

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ОРЕНБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ
ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ**

Б1.В.05 Физико-химические методы анализа

**Направление подготовки 35.03.07 Технология производства и переработки
сельскохозяйственной продукции**

**Профиль образовательной программы Хранение и переработка
сельскохозяйственной продукции**

Форма обучения очная

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Конспект лекций	3
1.1	Лекция № 1 Введение. Общая характеристика физических и физико-химических методов анализа. Объекты изучения.....	3
1.2	Лекция № 2 Физические и физико-химические методы анализа.....	13
1.3	Лекция № 3 Атмосфера как объект физических и физико-химических методов анализа.....	17
1.4	Лекция № 4 Электрохимические методы анализа.....	24
1.5	Лекция № 5 Почва как объект физических и физико-химических методов анализа	42
1.6	Лекция № 6 Антропогенное загрязнение почв.....	61
1.7	Лекция № 7 Хроматографические методы анализа.....	67
2.	Методические материалы по выполнению лабораторных работ	87
2.1	Лабораторная работа № ЛР-1 Инструктаж по технике безопасности при работе в аналитической лаборатории, задачи химического анализа воды, почвы, сельскохозяйственной продукции.....	87
2.2	Лабораторная работа № ЛР-2 Определение кислотности и щелочности воды методом потенциометрического титрования.....	87
2.3	Лабораторная работа № ЛР -3 Определение содержания кислот в растворе методом нейтрализации.....	90
2.4	Лабораторная работа № ЛР -4 Изучение физических приборов для определения нитратов: иономеры ЭВ-74, МИН-100, НМ, портативный экспресс-анализатор ОП-2, ОК-2 «Морион». Определение нитратов ионоселективным методом в питьевой воде.....	90
2.5	Лабораторная работа № ЛР -5 Определение выноса биогенных элементов с сельскохозяйственных угодий в водные объекты.....	94
2.6	Лабораторная работа № ЛР -6 Молекулярно-абсорбционная спектроскопия.....	95
2.7	Лабораторная работа № ЛР -7 Эмиссионный спектральный анализ.....	96
2.8	Лабораторная работа № ЛР -8 Электрохимический анализ.....	97
2.9	Лабораторная работа № ЛР -9 Определение кислотности и содержания азота нитратов и подвижного фосфора в почве.....	98
2.10	Лабораторная работа № ЛР -10 Оценка экологического состояния почв и прогнозирования их изменения при антропогенезе в агроценозах.....	103
2.11	Лабораторная работа № ЛР -11 Мониторинг загрязнения почв тяжелыми металлами.....	104

1. КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

1. 1 Лекция № 1 (4 часа).

Тема: «Введение. Общая характеристика физических и физико-химических методов анализа. Объекты изучения»

1.1.1 Вопросы лекции:

1. Основные задачи физических физико-химических методов анализа, объекты исследований и основные их характеристики (гидросфера, атмосфера, литосфера).
2. Значение физических и физико-химических методов в анализе объектов окружающей среды.
3. Классификация физических и физико-химических методов анализа.
4. Классификация оптических методов анализа: молекулярно-абсорбционная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия.

1.1.2 Краткое содержание вопросов:

1. Основные задачи физических физико-химических методов анализа, объекты исследований и основные их характеристики (гидросфера, атмосфера, литосфера).

Физико-химические методы анализа (ФХМА) основаны на использовании зависимости физических свойств веществ (например, светопоглощения, электрической проводимости и т.д.) от их химического состава. Иногда в литературе от ФХМА отделяют физические методы анализа, подчёркивая тем самым, что в ФХМА используется химическая реакция, а в физических - нет. Физические методы анализа и ФХМА, главным образом в западной литературе, называют инструментальными, так как они обычно требуют применения приборов, измерительных инструментов. Инструментальные методы анализа в основном имеют свою собственную теорию, отличную от теории методов химического (классического) анализа (титриметрии и гравиметрии). Базисом этой теории является взаимодействие вещества с потоком энергии.

При использовании ФХМА для получения информации о химическом составе вещества исследуемый образец подвергают воздействию какого-либо вида энергии. В зависимости от вида энергии в веществе происходит изменение энергетического состояния составляющих его частиц (молекул, ионов, атомов), выражющееся в изменении того или иного свойства (например окраски, магнитных свойств и т.п.). Регистрируя изменение этого свойства как аналитический сигнал, получают информацию о качественном и количественном составе исследуемого объекта или о его структуре. По виду энергии возмущения и измеряемого свойства (аналитического сигнала) ФХМА можно классифицировать следующим образом.

Кроме перечисленных в таблице существует множество других частных ФХМА, не подпадающих под данную классификацию.

Наибольшее практическое применение имеют оптические, хроматографические и потенциометрические методы анализа.

По сравнению с классическими химическими методами ФХМА отличаются меньшим пределом обнаружения, временем и трудоёмкостью. ФХМА позволяют проводить анализ на расстоянии, автоматизировать процесс анализа и выполнять его без разрушения образца (недеструктивный анализ).

По способам определения различают прямые и косвенные ФХМА. В прямых методах количество вещества находят непосредственным пересчётом измеренного аналитического сигнала в количество вещества (массу, концентрацию) с помощью уравнения связи. В косвенных методах аналитический сигнал используется для установления конца химической реакции (как своеобразный индикатор), а количество

определенного вещества, вступившего в реакцию, находят с помощью закона эквивалентов, т.е. по уравнению, непосредственно не связанному с названием метода. По способу количественных определений различают безэталонные и эталонные инструментальные методы анализа.

Безэталонные методы основаны на строгих закономерностях, формульное выражение которых позволяет пересчитать интенсивность измеренного аналитического сигнала непосредственно в количестве определяемого вещества с привлечением только табличных величин. В качестве такой закономерности может выступать, например, закон Фарадея, позволяющий по току и времени электролиза рассчитать количество определяемого вещества в растворе при кулонометрическом титровании. Безэталонных методов очень мало, поскольку каждое аналитическое определение представляет собой систему сложных процессов, в которых невозможно теоретически учесть влияние каждого из многочисленных действующих факторов на результат анализа. В связи с этим при анализах пользуются определенными приемами, позволяющими экспериментально учесть эти влияния. Наиболее распространенным приемом является применение эталонов, т.е. образцов веществ или материалов с точно известным содержанием определяемого элемента (или нескольких элементов). При проведении анализа измеряют определяемое вещество исследуемого образца и эталона, сравнивают полученные данные и по известному содержанию элемента в эталоне рассчитывают содержание этого элемента в анализируемом образце. Этalonы могут быть изготовлены промышленным способом (стандартные образцы, стали-нормали) или приготавляются в лаборатории непосредственно перед проведением анализа (образцы сравнения). Если в качестве стандартных образцов применяют химически чистые вещества (примесей меньше 0,05%), то их называют стандартными веществами.

На практике количественные определения инструментальными методами осуществляют по одному из трех способов: градуировочной функции (стандартных серий), стандартов (сравнения) или стандартных добавок.

При работе по методу градуировочной функции с помощью стандартных веществ или стандартных образцов получают ряд образцов (или растворов), содержащих различные, но точно известные количества определяемого компонента. Иногда этот ряд называют стандартной серией. Затем проводят анализ этой стандартной серии и по полученным данным вычисляют значение чувствительности K (в случае линейной градуировочной функции). После этого измеряют интенсивность аналитического сигнала A в исследуемом объекте и вычисляют количество (массу, концентрацию) искомого компонента с помощью уравнения связи $A = K \cdot n$ или находят по градуировочному графику.

Метод сравнения (стандартов) применим только для линейной градуировочной функции. Определение данного компонента проводят в стандартном образце (стандартном веществе) и получают

$$A_{\text{ст}} = K \cdot n_{\text{ст}}$$

Потом определяют в анализируемом объекте

$$A_x = K \cdot n_x$$

Делением первого уравнения на второе исключают чувствительность

$$\frac{A_{\text{ст}}}{A_x} = \frac{n_{\text{ст}}}{n_x}$$

и вычисляют результат анализа

$$n_x = n_{\text{ст}} \frac{A_x}{A_{\text{ст}}}$$

Метод стандартных добавок применим тоже только к линейной градуировочной функции. В этом методе сначала проводят анализ навески исследуемого объекта и

получают $A_x - K n_x$, затем к навеске добавляют известное количество (массу, объём раствора) определяемого компонента и после анализа получают $A_{x+об} = K(n_x + n_{об})$.

Делением первого уравнения на второе исключают К и получают формулу для расчёта результатов анализа:

$$n_x = \frac{A_x n_{об}}{A_{x+об} - A_x}$$

Спектр вещества получают, воздействуя на него температурой, потоком электронов, световым потоком (электромагнитной энергией) с определённой длиной волны (частоты излучения) и другими способами. При определённой величине энергии воздействия вещество способно перейти в возбуждённое состояние. При этом происходят процессы, приводящие к появлению в спектре излучения с определённой длиной волны.

Излучение, поглощение, рассеяние или рефракция электромагнитного излучения может рассматриваться как аналитический сигнал, несущий информацию о качественном и количественном составе вещества или о его структуре. Частота (длина волны) излучения определяется составом исследуемого вещества, а интенсивность излучения пропорциональна числу частиц, вызвавших его появление, т.е. количеству вещества или компонента смеси.

Каждый из аналитических методов обычно использует не полный спектр вещества, охватывающий диапазон длин волн от рентгеновских излучений до радиоволн, а только определённую его часть. Спектральные методы обычно различают по диапазону длин волн спектра, являющемуся рабочим для данного метода: ультрафиолетовые (УФ), рентгеновские, инфракрасные (ИК), микроволновые и т.д.

Методы, работающие в УФ, видимом и ИК диапазоне называют оптическими. Они больше всего применяются в спектральных методах вследствие сравнительной простоты оборудования для получения и регистрации спектра.

Атомно-эмиссионный анализ (АЭА) основан на качественном и количественном определении атомного состава вещества путём получения и изучения спектров эмиссии атомов, входящих в состав вещества.

При АЭА анализируемая проба вещества вводится в источник возбуждения спектрального прибора. В источнике возбуждения данная проба подвергается сложным процессам, заключающимся в плавлении, испарении, диссоциации молекул, ионизации атомов, возбуждении атомов и ионов.

и появлению спектральной линии. Воздушные атомы и ионы через очень короткое время ($\sim 10^{-7}-10^8$ с) самопроизвольно возвращаются из неустойчивого возбуждённого состояния в нормальное или промежуточное состояние. Это приводит к излучению света с частотой

Общую схему атомной эмиссии можно представить так:



Степень и интенсивность протекания этих процессов зависит от энергии источника возбуждения (ИВ).

Наиболее распространёнными ИВ являются: газовое пламя, дуговые и искровые разряды, индукционно связанная плазма (ИСП). Их энергетической характеристикой можно считать температуру.

Качественный АЭА основан на зависимости между концентрацией элемента и интенсивностью его спектральных линий, которая определяется формулой Ломакина:

$$I = a \cdot c^b,$$

где I - интенсивность спектральной линии определяемого элемента; c - концентрация; a и b - константы.

Величины a и b зависят от свойств аналитической линии, ИВ, соотношения концентраций элементов в пробе, поэтому зависимость $I = f(c)$ обычно устанавливается эмпирически для каждого элемента и каждого образца. На практике обычно пользуются методом сравнения с эталоном.

При количественных определениях используют в основном фотографический способ регистрации спектра. Интенсивность спектральной линии, получаемой на фотопластинке, характеризуется ее почернением:

$$S = \lg \frac{I_0}{I},$$

S) прямо пропорциональна логарифму концентрации (c): где S - степень почернения фотопластинки; I_0 - интенсивность света проходящего через незачерненную часть пластиинки, а I - через зачерненную, т.е. спектральную линию. Измерение почернения спектральной линии проводят по сравнению с почернением фона или по отношению к интенсивности линии сравнения. Полученная разность почернений:

$$S = K \lg c \Delta$$

При методе трех эталонов на одной фотопластинке фотографируют спектры трех эталонов с известным содержанием элементов и спектр анализируемого образца. Измеряют почернение выбранных линий. Ставят градуировочный график, по которому находят содержание изучаемых элементов.

В случае анализа однотипных объектов применяют метод постоянного графика, который строят по большому числу эталонов. Затем в строго одинаковых условиях снимают спектр образца и одного из эталонов. По спектру эталона проверяют не произошло ли смещение графика. Если смещения нет, то неизвестную концентрацию находят по постоянному графику, а если есть, то величину смещения учитывают с помощью спектра эталона.

При количественном АЭА погрешность определения содержания основы составляет 1-5%, а примеси - до 20%. Визуальный метод регистрации спектра быстрее, но менее точен, чем фотографический.

По аппаратурному оформлению можно выделить АЭА с визуальной, фотографической и фотоэлектрической регистрацией и измерением интенсивности спектральных линий.

Визуально можно с достаточной точностью установить равенство интенсивностей линий с ближайшими длинами волн или определить наиболее яркую линию. Визуальные методы делятся на стилоскопические и стилометрические.

~Визуальные методы (регистрация с помощью глаза) можно использовать только для исследования спектров с длинами волн в области 400 - 700 нм. Средняя спектральная чувствительность глаза максимальна для желто-зеленого света с длиной волны

Стилоскопический анализ основан на визуальном сравнении интенсивностей спектральных линий анализируемого элемента (примеси) и близлежащих линий спектра основного элемента пробы. Например, при анализе сталей обычно сравнивают интенсивности спектральных линий примеси и железа. При этом используют заранее известные стилоскопические признаки, в которых равенству интенсивности линий определенной аналитической пары соответствует определенная концентрация анализируемого элемента.

Стилоскопы используют для экспресс-анализа, для которого не требуется высокой точности. 6-7 элементов определяют за 2-3 мин. Чувствительность анализа 0,01-0,1%. Для анализа применяют как стационарные стилоскопы СЛ-3... СЛ-12, так и переносные СЛП-1... СЛП-4.

Стилометрический анализ отличается от стилоскопического тем, что более яркую линию аналитической пары ослабляют при помощи специального устройства (фотометра) до установления равенства интенсивностей обеих линий. Кроме того, стилометры позволяют сближать в поле зрения аналитическую линию и линию сравнения, что

значительно повышает точность измерений. Для анализа применяют стилометры СТ-1... СТ-7.

Относительная погрешность визуальных измерений 1 – 3%. Их недостатками являются ограниченность видимой области спектра, утомительность, отсутствие объективной документации о проведении анализа.

1000 нм, т.е. их можно использовать в видимой области и УФ. Интенсивность спектральных линий измеряют по степени почернения их изображения на фотопластинке или фотопленке.

Фотографические методы основаны на фотографической регистрации спектра с помощью специальных приборов-спектрографов. Рабочая область спектрографов ограничена длиной волны

2. Значение физических и физико-химических методов в анализе объектов окружающей среды.

Для наблюдения за окружающей средой широко используют химические, физические и физико-химические методы анализа, в том числе радиометрию, рентгеновский и спектральный анализ, хроматографию.

Физико-химический анализ – метод исследования термодинамически равновесных систем на основании анализа графической зависимости какого-либо физического свойства системы от ее состава. Позволяет установить наличие и состав химических соединений без выделения их из системы. Применяют для исследований многокомпонентных многофазных систем (металлических сплавов, минералов, растворов солей и др.).

Основными методами радиометрии являются *гамма-съемка* (ГС), предназначенная для изучения интенсивности гамма-излучения, и *эмиссионная съемка* (ЭС), при которой по естественному альфа-излучению почвенного воздуха определяют концентрацию в нем радиоактивного газа – радона.

Гамма-методы (ГМ) служат для поисков и разведки не только радиоактивных руд урана, радия, тория и других элементов, но и парагенетически или пространственно связанных с ними нерадиоактивных полезных ископаемых (редкоземельных, металлических, фосфатных и др.). С их помощью можно определять абсолютный возраст горных пород. Гамма- и эмиссионную съемку используют также для литологического и тектонического картирования и решения других задач.

Спектральный анализ – физический метод качественного и количественного определения состава вещества по его спектрам. Различают атомный и молекулярный спектральный анализ, эмиссионный (по спектрам испускания) и абсорбционный (по спектрам поглощения). В качественном спектральном анализе полученный спектр интерпретируют с помощью таблиц и атласов спектров элементов и индивидуальных соединений; в количественном спектральном анализе определяют содержание исследуемого вещества по относительной или абсолютной интенсивности линий или полос в спектрах. Применяется в промышленности, сельском хозяйстве, геологии и др.

На основе общей теории анализа разработано несколько частных методов. При отсутствии в пробе мешающих элементов можно применять простейший из них — *метод внешнего стандарта*: измерив, интенсивность аналитической линии пробы, по аналитическому графику образца известного состава (стандарта) находят концентрацию исследуемого элемента. Для многокомпонентных проб иногда применяют метод внутреннего стандарта, в котором ординатой аналитического графика служит отношение интенсивностей линий определяемого элемента и внутреннего стандарта — добавленного в пробу в известном количестве элемента, соседнего (в периодической системе элементов) с определяемым.

Во многих случаях успешно применяют метод добавок в пробу в известном количестве определяемого элемента или наполнителя. По изменению интенсивности

аналитической линии можно найти первоначальную концентрацию определяемого элемента.

В промышленности применяют метод стандарта-фона, в котором ординатой аналитического графика является отношение интенсивности аналитической линии флуоресцентного излучения образца и близкой к ней линии первичного рентгеновского излучения, рассеянного пробой. Это отношение во многих случаях мало зависит от состава наполнителя. Для анализа сложных многокомпонентных проб полную систему уравнений связи расшифровывают на ЭВМ по методу последовательных (обычно трёхчетырёх) приближений.

Масс-спектрометрия с ионизацией в индуктивно-связанной плазме – это эффективный метод элементного анализа.

Области применения масс-спектрометрии

Область применения	Элементный анализ
Экология	Анализ загрязнения в природных водах, промышленных стоках, питьевой воде. Анализ загрязнения почв, грунтов, донных осадков.
Геология	Количественное определение микроэлементов и проведение анализа с использованием одного внутреннего стандарта. Анализ редкоземельных элементов без предварительного разделения и концентрирования.
Химия	Входной контроль сырья и контроль качества готовой продукции. Контроль состава катализаторов. Определение микроэлементов в органических материалах.
Металлургия	Определение примесей в металлах высокой частоты. Контроль содержания легирующих элементов в сталях и сплавах.
Биология, медицина	Определение микроэлементов в биологических тканях и жидкостях. Анализ следовых элементов в лекарственных препаратах и пищевых продуктах.

Проба в виде мелкодисперсного аэрозоля вводится в центральный канал плазменного факела, где происходит ее атомизация и ионизация. Образующиеся в плазме ионы экстрагируются из плазмы через отверстие пробоотборника в вакуумную камеру, где расположен квадрупольный масс-анализатор. Ионный ток с выхода масс-анализатора детектируется вторичным электронным умножителем. Полученные затем обрабатываются высокопроизводительным компьютером.

Рентгеновский микроанализ (локальный анализ) участков пробы $\sim 1—3 \text{ мкм}^2$ (т.е. меньше размеров зерна сплава) выполняют с помощью электронно-зондового микроанализатора по рентгеновскому спектру исследуемого участка. Он требует точного введения поправок на атомный номер определяемого элемента, поглощение его излучения в пробе и его флуоресценцию, возбуждаемую тормозной компонентой излучения и характеристическим излучением др. элементов пробы.

Хроматография используется для разделения и анализа как органических, так и неорганических объектов; в последнем случае широко применяются комплексные соединения металлов с различными органическими лигандами. Например, методики определения тяжелых металлов основаны на образовании ими хелатов с органическими производными фосфорной и фосфатной кислот.

Все вышеперечисленные методы являются информационной основой для проведения экологического мониторинга окружающей среды.

Экологический мониторинг – это комплексная система наблюдения за элементами окружающей среды, контроля и прогноза ее состояния, предполагающая оценку изменений в экосистемах, в том числе связанных с накоплением загрязняющих веществ вследствие деятельности человека.

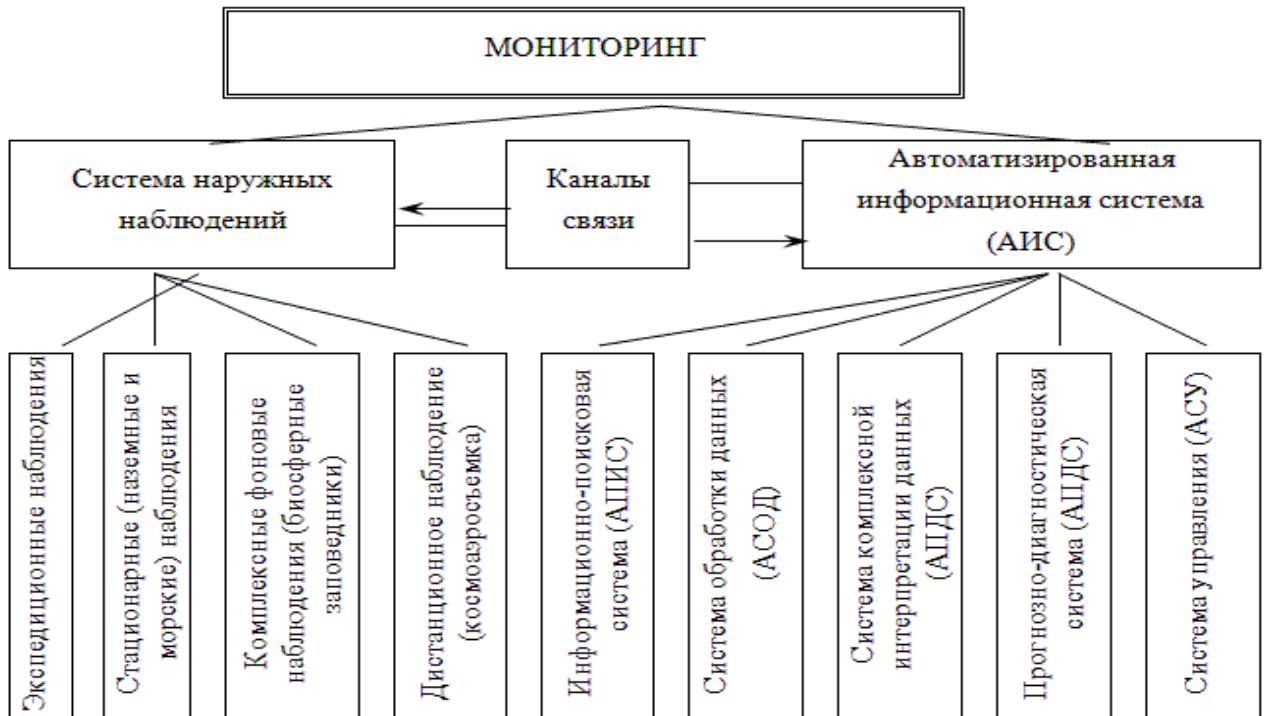


Рис. Роль наблюдений в системе оценки окружающей среды
 Экологический мониторинг включает звенья разного уровня:

- глобальный (биосферный);
- национальный, осуществляемый в пределах государства;
- региональный (геосистемный) — в пределах отдельных крупных районов;
- локальный, действующий в пределах населенных пунктов, промышленных центров, предприятий.

Глобальный мониторинг осуществляется на основе международного сотрудничества. Это система наблюдений за общепланетарными изменениями атмосферы, гидросфера, растительного и почвенного покрова, животного мира. *Характеризуемые показатели* — радиационный баланс, тепловой перегрев, глобальные балансы CO₂ и O₂ загрязнение атмосферы, больших рек и водоемов, глобальное распространение загрязнения почв.

3. Классификация физических и физико-химических методов анализа.

Различают качественный и количественный анализ. Первый определяет наличие тех или иных компонентов, второй - их количественное содержание. Методы анализа подразделяются на химические и физико-химические. В данной лекции рассмотрим только химические методы, которые основаны на превращении анализируемого вещества в соединения, обладающие определенными свойствами.

При качественном анализе неорганических соединений исследуемый образец переводят в жидкое состояние растворением в воде или растворе кислоты или щёлочи, что позволяет обнаруживать элементы в форме катионов и анионов. Например, ионы Cu²⁺ можно определить по образованию комплексного иона [Cu(NH₃)₄]²⁺ ярко-синего цвета.

Качественный анализ подразделяют на дробный и систематический. Дробный анализ - обнаружение нескольких ионов в смеси с приблизительно известным составом.

Систематический анализ - это полный анализ по определенной методике последовательного обнаружения индивидуальных ионов. Выделяют отдельные группы ионов со сходными свойствами посредством групповых реагентов, затем группы ионов подразделяют на подгруппы, а те, в свою очередь, - на отдельные ионы, которые и обнаруживаются при помощи т.н. аналитических реакций. Это реакции с внешним эффектом - выпадением осадка, выделением газа, изменением цвета раствора.

Свойства аналитических реакций - *специфичность, избирательность и чувствительность.*

Специфичность позволяет обнаружить данный ион в присутствии других ионов по характерному признаку (цвет, запах и т.п.). Таких реакций сравнительно немного (например, реакция обнаружения иона NH_4^+ действием на вещество щелочи при нагревании). Количество специфичность реакции оценивается величиной предельного отношения, равного отношению концентраций определяемого иона и мешающих ионов. Например, капельная реакция на ион Ni^{2+} действием диметилглиоксина в присутствие ионов Co^{2+} удается при предельном отношении Ni^{2+} к Co^{2+} , равном 1:5000.

Избирательность (или селективность) реакции определяется тем, что сходный внешний эффект дают лишь несколько ионов. Избирательность тем больше, чем меньше число ионов, дающих сходный эффект.

Чувствительность реакции характеризуется пределом обнаружения или пределом разбавления. Например, предел обнаружения в микрокристаллоскопической реакции на ион Ca^{2+} действием серной кислоты равен 0,04 мкг Ca^{2+} в капле раствора. Более сложная задача - анализ органических соединений. Углерод и водород определяют после сжигания пробы, регистрируя выделившийся углекислый газ и воду. Существует ряд приемов для обнаружения других элементов.

Классификация методов анализа по количеству.

Компоненты подразделяют на основные (1 - 100% по массе), неосновные (0,01 - 1% по массе) и примесные или следовые (менее 0,01% по массе).

- В зависимости от массы и объема анализируемого образца различают макроанализ (0,5 - 1 г или 20 - 50 мл),
- полумикроанализ (0,1 - 0,01 г или 1,0 - 0,1 мл),
- микроанализ (10^{-3} - 10^{-6} г или 10^{-1} - 10^{-4} мл),
- ультрамикроанализ (10^{-6} - 10^{-9} г, или 10^{-4} - 10^{-6} мл),
- субмикроанализ (10^{-9} - 10^{-12} г или 10^{-7} - 10^{-10} мл).

Классификация по природе определяемых частиц:

1. изотопный (физический) - определяются изотопы
2. элементный или атомный - определяется набор химических элементов
3. молекулярный - определяется набор молекул, из которых состоит образец
4. структурно-групповой (промежуточный между атомным и молекулярным) - определяются функциональных группы в молекулах органических соединений.
5. фазовый - анализируются компоненты неоднородных объектов (например, минералов).

Другие виды классификации анализа:

Валовой и локальный.

Деструктивный и не деструктивный.

Контактный и дистанционный.

Дискретный и непрерывный.

Важные характеристики аналитической процедуры - экспрессность метода (быстрота проведения анализа), стоимость анализа, возможность его автоматизации.

4. Классификация оптических методов анализа: молекулярно-абсорбционная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия.

Методы атомной спектроскопии позволяют определить элементный состав исследуемой пробы по спектрам поглощения или испускания света возбужденными

атомами в оптическом или рентгеновском диапазоне. Пример - если солёный раствор внести в пламя газовой горелки, появится яркожёлтое окрашивание за счёт атомов натрия. Соли лития и рубидия дают яркокрасное окрашивание и т.д. Если разложить свет горелки призмой, получим несколько разноцветных линий, набор которых характерен для каждого вида атомов. Атомные спектры возникают в результате переходов электронов с одного энергетического уровня на другие;

Если электрон переходит с верхнего уровня на нижний, излучается квант, энергия которого равна разности энергий уровней, а частота излучения равна:

$$= (E_{v_2} - E_1)/h$$

При обратном переходе квант поглощается с той же частотой. Число энергетических уровней в отдельных атомах невелико и поэтому их спектры состоят из ряда узких линий. Простейший спектр наблюдается у атома водорода, его линии разделяют на серии, называемые серией Лаймана в УФ-диапазоне, серией Бальмера в видимом диапазоне, сериями Пашена, Брэкета, Пфунда и Хэмфри в ИК-диапазоне. Частоты линий спектра водорода можно рассчитать, так как известны энергетические уровни водорода. У других элементов число спектральных линий больше, и каждый элемент характеризуется собственным набором линий, частоты которых приводятся в справочниках и атласах.

Если анализируемая проба содержит ряд элементов, спектр является наложением спектров присутствующих атомов. С помощью ЭВМ можно выделить наборы линий отдельных элементов, то есть провести качественный анализ, а количественный анализ можно провести измерением интенсивностей линий различных атомов, так как интенсивности пропорциональны количествам присутствующих атомов.

Когда атомы объединяются в молекулу, образование химических связей изменяет энергетические уровни атомов. Это приводит к изменению частот поглощения и испускания атомов, что затрудняет их идентификацию. Поэтому для получения чисто атомных спектров необходимо предварительно перевести образец в газообразное атомарное состояние. Есть два вида атомного анализа.

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Основные части атомного спектрографа изображены на блок-схеме

Источник возбуждения (плазма, искра, дуга разряд)	Дисперсионный элемент (призма, дифракционная решётка)	Рецептор (фотоэлемент, фотопластинка)
--	---	--

Пробу исследуемого вещества нагревают плазмой, электрической дугой или разрядом, что приводит к диссоциации на атомы, которые частично переходят в возбужденное состояние, время жизни которого порядка 10^{-7} - 10^{-8} с, затем самопроизвольно возвращаются в нормальное состояние, испуская кванты света, дающие дискретный спектр испускания (эмиссии). Количественный анализ основан на пропорциональной зависимости между интенсивностью излучения и концентрацией элемента. Необходима предварительная калибровка.

Источником возбуждения может быть электрическая искра, дуга, аргоновая плазма или пламя. Температура электрической дуги 3000 - 7000 °C, искры - 6000 - 12000 °C, плазмы - 6000 - 10000 °C. Температура пламени ниже - от 1500 до 3000 °C, поэтому в пламени атомизируются соединения лишь некоторых элементов. Дисперсионный элемент, разлагающий излучение в спектр - призма или дифракционная решетка. В качестве рецептора используется фотопластинка или фотоэлемент.

Этим методом можно определить более 80 элементов. Метод очень чувствителен; чувствительность изменяется от $0,01\%$ (Hg, U) до $10^{-5}\%$ (Na, B, Bi).

Эмиссионная фотометрия пламени - это простейшая разновидность атомной эмиссионной спектроскопии; исследуемое вещество вводится в виде аэрозоля в пламя газовой горелки. (Пример - желтый цвет пламени от NaCl). В пламени возбуждаются атомы лишь тех элементов, которые имеют низкую энергию возбуждения: щелочные,

щелочноземельные, а также Ga, In, Tl, Ag, Eu, Pb, Cu, Cr, Mn, Al и др. Метод очень чувствителен и позволяет обнаружить $10^{-7}\%$ по массе.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Основан на измерении коэффициента поглощения. Атомы поглощают излучаемые кванты на тех же частотах, на которых испускают. Используется источник излучения с линейчатым спектром - лампа с полым катодом, на который нанесен определяемый элемент. Поэтому спектр излучения источника содержит его линии. Исследуемое вещество обычно в виде раствора вводится в пламя горелки, где при температуре $2000 - 3000^{\circ}\text{C}$ происходит диссоциация молекул на атомы. Коэффициент поглощения газообразными атомами подчиняется экспоненциальному закону убывания интенсивности в зависимости от толщины поглощающего слоя и концентрации вещества. Определение концентрации производят с помощью калибровочных графиков, то есть измеряют коэффициент поглощения для нескольких эталонных растворов с различными концентрациями определяемого элемента и строят график зависимости коэффициента поглощения от концентрации.

Чувствительность атомной абсорбционной спектроскопии превышает чувствительность эмиссионной. Она применяется для анализа многих элементов в различных объектах (стали, сплавы, руды, природные воды, почвы, биологические пробы).

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Это мощный универсальный метод анализа отличается высокой чувствительностью, высокой специфичностью и селективностью определения и применяется к широчайшему кругу объектов - от изотопов элементов до сложных белковых молекул. Метод отличается от обычных спектроскопических и его аппаратура более сложная. Исследуемое вещество нагревают в вакууме, пучок образовавшихся ионов ускоряется электростатическим полем и влетает в магнитное поле. Сила Лоренца, направленная перпендикулярно скорости, изменяет траекторию полёта, в зависимости от отношения массы к заряду летящих ионов, благодаря чему пучок ионов разделяется на части. Эти части попадают на экран, давая масс-спектр. Этот спектр позволяет определить массы ионов и относительное содержание компонентов в исследуемом веществе.

Масс-спектрометр состоит из следующих основных частей:

- устройство для ввода пробы
- ионизатор
- узел ускорения и фокусирования ионов
- анализатор
- детектор

Устройство для ввода пробы обеспечивает необходимую концентрацию вещества в ионизаторе, который (как и остальные части прибора) находится под вакуумом, что обеспечивает необходимую длину свободного пробега ионов. Ионизация пробы осуществляется одним из следующих способов:

- а) электронный удар
- б) лазерное излучение
- в) искровой разряд
- г) бомбардировка пучком ионов.

При ионизации разрушаются химические связи и появляются ионы-осколки, преимущественно положительные однозарядные ионы, значительно реже двухзарядные. Эти ионы ускоряются электрическим полем и фокусируются в пучок в следующей части масс-спектрометра. Сфокусированный пучок ионов попадает в масс-анализатор, где ионы разделяются по массе. Ионы движутся в электрическом поле, приобретая кинетическую энергию.

1. 2 Лекция № 2 (2 часа).

Тема: «Физические и физико-химические методы анализа»

1.2.1 Вопросы лекции:

1. Способы расчета концентраций: метод сравнения, метод калибровочного графика, метод добавок.
2. Классификация оптических методов анализа: молекулярно-абсорбционная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия, эмиссионный спектральный анализ.
3. Задачи аналитического контроля воды. Способы взятия и подготовки пробы воды (питьевой, морской, подземной) и использование физических и физико-химических методов для ее анализа и оценки качества воды по предельно-допустимым концентрациям (ПДК).

1.2.2 Краткое содержание вопросов:

1. Способы расчета концентраций: метод сравнения, метод калибровочного графика, метод добавок.

Существуют три основных метода расчета концентрации по величине аналитического сигнала: метод градуировочного графика, метод стандартов и метод добавок.

При использовании метода градуировочного графика готовится серия стандартных растворов с разными концентрациями вещества, которые считаются точно известными. Затем для каждого приготовленного раствора в одинаковых условиях получают соответствующую величину аналитического сигнала.

В некоторых случаях (например, в хроматографических методах анализа или атомно-эмиссионной спектроскопии) для получения градуировочных графиков используют внутренние стандарты — компоненты, содержание которых как во всех пробах, используемых для построения градуировочного графика, так и в анализируемой пробе одинаково (они могут содержаться в исходной пробе изначально или специально в нее добавляться). В качестве аналитического сигнала в случае применения внутреннего стандарта используют отношение сигналов, обусловленных определяемым веществом и внутренним стандартом (y/y_{bc}).

Обычно для расчетов используют линейную зависимость величины аналитического сигнала от концентрации, хотя метод градуировочного графика может быть использован и в случае нелинейных зависимостей.

Линейная градуировочная зависимость описывается уравнением, если полученная прямая не проходит через начало координат:

$$y = a + bx;$$

$$y = bx$$

Коэффициент b (угловой коэффициент) характеризует угол наклона градуировочного графика (коэффициент чувствительности — 5), а свободный член a — величину сигнала контрольного опыта. Лучше, если величина a статистически неотличима от 0, т.е. градуировочная зависимость описывается уравнением.

Полученное уравнение градуировочного графика может быть использовано для расчета неизвестной концентрации определяемого вещества по величине аналитического сигнала.

«Качество» полученного градуировочного графика может быть охарактеризовано коэффициентом корреляции (r). Чем ближе значение этого коэффициента к 1, тем меньше разброс точек относительно полученной прямой. Для практических целей рекомендуется

использовать градуировочные графики с $\rho > 0,99$. Градуировочный график желательно строить в таком интервале, чтобы неизвестная концентрация вещества попадала примерно в его середину, так как погрешность при этом будет минимальной.

2. Классификация оптических методов анализа: молекулярно-абсорбционная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия, эмиссионный спектральный анализ.

К оптическим методам относятся рефрактометрия, поляриметрия, абсорбционные оптические методы.

Рефрактометрический анализ широко применяют при исследовании таких пищевых продуктов, как жиры, томатные продукты, варенье, джем, соки и др.

Рефрактометрический анализ основан на измерении показателя преломления (рефракции) веществ, по которому следует судить о природе вещества, чистоте и содержании в растворах.

Преломление луча света возникает на границе двух сред, если среды имеют различную плотность.

Отношение синуса угла падения (α) к синусу угла преломления (β) называют относительным показателем преломления (n) второго вещества по отношению к первому и является величиной постоянной:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}.$$

Показатель преломления вещества зависит от его природы, а также от длины волны света и от температуры.

При падении угла света под углом 90° угол преломления называется предельным углом преломления, а его величина зависит только от показателей преломления этих сред, через которые проходит свет. Поэтому, если известен показатель преломления одной среды, то, измерив, предельный угол преломления, можно определить показатель преломления исследуемой среды.

Поляриметрический метод основан на свойстве некоторых веществ изменять направление световых колебаний.

Вещества, обладающие свойством изменять направление колебаний при прохождении через них поляризованного света, называются оптически активными. Особенности строения молекул Сахаров обусловливают проявление оптической активности в растворах.

У поляризованного луча, пропущенного через слой раствора оптически активного вещества, меняется направление колебаний, а плоскость поляризации оказывается повернутой на некоторый угол, называемый углом поворота плоскости поляризации, который зависит от поворота плоскости поляризации, концентрации и толщины слоя раствора, длины волны поляризованного луча и температуры.

Оптическая активность вещества характеризуется удельным вращением (σ), под которым понимают угол, на который повернется плоскость поляризации при прохождении поляризованного луча через раствор, в 1 мл которого содержится 1 г растворенного вещества при толщине слоя раствора (длине поляризационной трубки), равной 1 дм.

Угол вращения плоскости поляризации а определяют по формуле

$$\alpha = [\sigma] \times \frac{l \times C}{100},$$

где l — длина трубки, дм;

C — концентрация вещества, г/100 мл.

Из этой формулы легко вычислить концентрацию C , если известен угол вращения:

$$C = \frac{\alpha \times 100}{l \times [\sigma]},$$

Оптические абсорбционные методы — это методы анализа, основанные на поглощении электромагнитного излучения анализируемыми веществами. Именно оптические абсорбционные методы получили широкое распространение в научно-исследовательских и сертификационных лабораториях. При поглощении света атомы и молекулы поглащающих веществ переходят в новое возбужденное состояние. В зависимости от вида поглащающих веществ и способа трансформирования поглощенной энергии различают атомно-абсорбционный, молекулярно-абсорбционный анализ, нефелометрию и люминесцентный анализ.

Атомно-абсорбционный анализ основан на поглощении световой энергии атомами анализируемых веществ.

Молекулярный абсорбционный анализ основан на поглощении света молекулами анализируемого вещества и сложными ионами в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра (спектрофотометрия, **фотоколориметрия**, ИК-спектроскопия).

Фотоколориметрия и спектрофотометрия основаны на взаимодействии излучения с однородными системами, их обычно объединяют в одну группу фотометрических методов анализа.

Нефелометрия основана на поглощении и рассеянии световой энергии взвешенными частицами анализируемого вещества.

Люминесцентный (флуорометрический) анализ основан на измерении излучения, возникающего в результате выделения энергии возбужденными молекулами анализируемого вещества.

Люминесценцией называют свечение атомов, ионов, молекул и других более сложных частиц вещества, которое возникает в результате перехода в них электронов при возвращении из возбужденного в нормальное состояния.

Чтобы вещество стало люминесцировать, к нему необходимо извне подвести определенное количество энергии. Частицы вещества поглощают энергию, переходят в возбужденное состояние, пребывая в нем некоторое время. Затем они возвращаются в состояние покоя, отдавая при этом часть энергии возбуждения в виде квантов люминесценции.

В зависимости от вида возбужденного уровня и времени пребывания в нем различают флуоресценцию и фосфоресценцию.

Флуоресценция — это вид собственного свечения вещества, которое продолжается только при облучении. Если источник возбуждения устраниТЬ, то свечение прекращается мгновенно или спустя не более 0,001 с.

Фосфоресценция — это вид собственного свечения вещества, которое продолжается после отключения возбуждающего света.

Для исследования продтоваров используют явление флуоресценции.

С помощью люминесцентного анализа можно обнаружить в исследуемом образце присутствие вещества в концентрации 10^{-11} г/г. Этот метод используется для определения некоторых витаминов, содержания белков и жиров в молоке, исследования свежести мяса и рыбы, диагностики порчи овощей, плодов и обнаружения в продуктах консервантов, лекарственных препаратов, канцерогенных веществ, пестицидов.

Все оптические абсорбционные методы иногда объединяют в одну группу спектрохимических или спектроскопических методов анализа, хотя они имеют существенные различия по аппаратному оформлению, по виду поглащающих частиц и другим признакам. Методы разные, но в их основе лежат одинаковые законы светопоглощения.

3. Задачи аналитического контроля воды. Способы взятия и подготовки пробы воды (питьевой, морской, подземной) и использование физических и физико-химических методов для ее анализа и оценки качества воды по предельно-допустимым концентрациям (ПДК).

Оценка качества воды при помощи Alert

Будь то технологическая, питьевая, поверхностная вода или сточные воды, с помощью поточных анализаторов Applikon Analytical возможно решение множества задач по ее анализу. Модульная концепция построения анализаторов делает возможным адаптацию конфигурации большинства наших приборов к специфическим способам применения или особенностям технологии. Модельный ряд анализаторов Alert предназначен для анализа веществ, растворенных в воде, начиная с аммиака и фенола в сточных и поверхностных водах (колориметрический метод), и заканчивая железом и натрием в питьевой воде, оксидом кремния и гидразином в высокочистой воде для энергетической отрасли. Общий обзор методик для прибора Alert можно скачать здесь. Номер в таблице - это номер методики анализа в общей таблице методик.

Задачи анализа воды

Для более требовательных задач Applikon Analytical предлагает линейку анализаторов моделей ADI201Y, многоцелевой анализатор ADI2040 и вольтамперометрический анализатор ADI2045VA . Последний предназначен для анализа содержания тяжелых металлов, например, в поверхностных водах. При помощи ADI201Y и ADI2040 возможно решение широкого спектра задач начиная от анализа перуксусной кислоты при получении бутилированной воды с применением анализатора из нержавеющей стали ADI2018 и анализа ХПК при помощи прибора ADI2019 или 2040 и заканчивая измерением щелочности в пивоваренной промышленности при помощи прибора 2040. Все задачи, доступные для прибора 201Y, решаются также прибором 2040, он доступен в многопоточном и многопараметровом варианте. Полный обзор возможных способов применения каждого из вышеперечисленных анализаторов можно скачать, некоторые типичные примеры приведены ниже.

Низкие концентрации натрия

Станции водоподготовки, обычно, используют ионообменные смолы для удаления нежелательных неорганических веществ. Анионообменные смолы удаляют анионные загрязнения, такие как, например, карбонаты. Катионообменные смолы удаляют катионы, такие как натрий. Натрий - это первый ион, который проходит сквозь ионообменный фильтр в том случае, если смола выработала свой ресурс. Измерение уровня концентрации ионов натрия позволяет проводить регенерацию смолы только тогда, когда это необходимо, а не после прохождения определенного объема воды и/или по истечению временного цикла. Это позволяет быть уверенным, что качество воды неизменно, минимализирует расходы на реагенты и может предотвратить коррозию, обусловленную присутствием катионов. Хотя лабораторный анализ является частью нормального контроля протекания процесса, он может требовать значительных трудозатрат и, по своей сути, может только предоставлять информацию в определенный момент времени по этой причине on-line контроль имеет значительные преимущества. Уровень натрия можно контролировать при помощи анализаторов Alert или ADI2018 с использованием Na-ионоселективных электродов.

Аммиак в питьевой, сточной или охлаждающей воде

В отчете Всемирной организации здравоохранения сказано: "Повышенный уровень содержания иона аммиака в некипяченой воде может быть обусловлено работой противомарганцевых фильтров из-за слишком большого потребления кислорода в процессе нитрификации, обуславливая затхлый запах воды. Присутствие катиона аммония

в некипяченой воде может привести к появлению нитритов как результат каталитического действия или размножения аммиакокисляющих бактерий". Анализ содержания аммиака может быть проведен системой Alert колориметрически или при помощи ионселективных электродов, в зависимости от диапазона измерений. Концентрация марганца и нитритов, о которых упоминалось ранее, также может быть определена при помощи анализатора Alert.

ХПК

Химическое потребление кислорода (ХПК) - это тест, использующийся для непрямого измерения содержания органических веществ в воде. Большинство применений метода ХПК - это определение количества органических загрязнителей в поверхностных водах (например, в озерах и реках), что делает ХПК отличным методом для определения качества воды. ХПК измеряется в мг/л посредством колориметрического метода, в котором для окисления пробы добавляются бихроматы. В зависимости от уровня концентраций органики необходимо использовать ADI2019 или ADI2040.

1. 3 Лекция № 3 (2 часа).

Тема: «Атмосфера как объект физических и физико-химических методов анализа»

1.3.1 Вопросы лекции:

1. Состав и структура атмосферы.
2. Основные классы веществ, загрязняющих атмосферу.
3. Естественные и антропогенные источники загрязняющих атмосферу веществ, соотношение между их выбросами.
4. Классификация загрязнителей атмосферного воздуха (по линейному размеру и длительности воздействия).
5. Проблема трансграничного переноса загрязняющих веществ.

1.3.2 Краткое содержание вопросов:

1. Состав и структура атмосферы.

Атмосфера — газообразная оболочка планеты, состоящая из смеси различных газов, водных паров и пыли. Через атмосферу осуществляется обмен вещества Земли с Космосом. Земля получает космическую пыль и метеоритный материал, теряет самые легкие газы: водород и гелий. Атмосфера Земли насквозь пронизывается мощной радиацией Солнца, определяющей тепловой режим поверхности планеты, вызывающей диссоциацию молекул атмосферных газов и ионизацию атомов. Атмосфера имеет четко выраженное слоистое строение. Нижний, наиболее плотный слой воздуха — *тропосфера*. В зависимости от широты Земли ее высота 10—15 км. Здесь содержится 80 % массы атмосферы и до 80% водяного пара, развиваются физические процессы, формирующие погоду и влияющие на климат различных районов нашей планеты. Над тропосферой до высоты 40 км расположена *стратосфера*. В ней находится озоновый слой, поглощающий большую часть ультрафиолетовой радиации и предохраняющий жизнь на Земле. Выше находится *ионосфера*, которая обладает повышенной ионизацией молекул газа. Этот слой высотой до 1300 км также берегает все живое от вредного воздействия космической радиации, влияет на отражение и поглощение радиоволн. Далее до 10 000 км простирается *экзосфера*, где плотность воздуха с увеличением высоты убывает, приближаясь к разреженности вещества в максимальном пространстве. Принято выделять постоянные и переменные компоненты атмосферы в зависимости от длительности пребывания в атмосфере. Таким примером является вода, находящаяся в атмосфере в разных формах и концентрациях. В то же время такое подразделение

составных частей атмосферы является относительным, так как в течение длительных интервалов времени все компоненты атмосферы оказываются переменными.

Главными составными частями атмосферы являются азот, кислород, аргон и углекислый газ. Одним из важнейших компонентов атмосферы является озон (O_3). Его образование и разложение связаны с поглощением ультрафиолетовой радиации Солнца, которая губительна для живых организмов. Он же задерживает 20% инфракрасного излучения Земли, повышая утепляющее действие воздушного покрывала. Основная масса озона располагается на высотах 22—24 км. Озоновый слой часто называют «озоновым экраном».

2. Основные классы веществ, загрязняющих атмосферу.

Атмосферный воздух — один из главных источников жизни на земле. Потребность человека в воздухе зависит от его состояния, условий работы и колеблется от 15 до 150 тыс. л в сутки. Воздух используется и во многих производствах, поскольку служит окислителем в процессах горения.

При охране атмосферного воздуха устанавливают: нормативы предельно допустимых концентраций и предельно допустимых уровней воздействия физических излучений; порядок разработки и утверждения предельно допустимых выбросов (ПДВ, ВСВ); единую систему учета вредных воздействий на атмосферный воздух; государственный контроль за охраной атмосферного воздуха и порядок его осуществления.

Атмосфера состоит из смеси газов и всегда содержит определенное количество примесей, поступающих от естественных и антропогенных источников. К числу примесей, выделяемых естественными источниками, относятся: пыль (растительного, вулканического, космического происхождения, возникающая при эрозии почвы, частицы морской соли); туман, дымы и газы от лесных и степных пожаров; газы вулканического происхождения; различные продукты растительного, животного и микробиологического происхождения и пр. Уровень загрязнения атмосферы естественными источниками является фоновым и мало изменяется с течением времени.

По распространению в пространстве загрязнения подразделяются на глобальные, региональные и локальные. Загрязнения могут быть от стационарных и подвижных источников.

Более устойчивые зоны с повышенными концентрациями загрязнений возникают в местах активной жизнедеятельности человека. Антропогенные загрязнения отличаются многообразием видов и многочисленностью источников. Если в начале XX в. в промышленности применялись 19 химических элементов, то в середине века промышленное производство стало использовать около 50 элементов, а в 70-х годах — практически все элементы таблицы Менделеева. Это существенно сказалось на составе промышленных выбросов и привело к качественно новому загрязнению атмосферы, в частности, аэрозолями тяжелых и редких металлов; синтетическими соединениями, не существующими и не образующимися в природе; радиоактивными, канцерогенными, бактериологическими и другими веществами.

Особенно острой проблема загрязнения атмосферы стала во второй половине XX в., т.ч. в период научно-технической революции, характеризующийся чрезвычайно высокими темпами роста промышленного производства, выработки и потребления электроэнергии, выпуска и использования в большом количестве транспортных средств.

В России основное загрязнение атмосферы создают ряд отраслей промышленности, автотранспорт и теплоэнергетика. Их участие в загрязнении атмосферы составляет (%): черная и цветная металлургия, нефтедобыча и нефтехимия, предприятия стройматериалов, химическая промышленность — 30; автотранспорт — 40; теплоэнергетика — 30.

Самые распространенные токсичные вещества, загрязняющие атмосферу, — оксид углерода CO₂, диоксид серы SO₂, оксиды азота NO, углеводороды C_nH_m, пыль.

Примерный относительный состав вредных веществ в атмосфере больших городов (%): CO — 45, SO_x—18, C_nH_m—15, пыль -12, NO_x— 10.

Превышение концентраций токсичных веществ в загрязненном атмосферном воздухе над фоновым в среднем составляет: по CO —80—1250 и более; по SO₂—50—300; по NO₂ — до 25; по озону — до 7 раз.

Кроме CO, SO_x, NO_x, C_nH_m и пыли в атмосферу выбрасываются и другие более токсичные вещества. Так, вентиляционные выбросы заводов электронной промышленности содержат пары плавиковой, серной, хромовой и других минеральных кислот, органические растворители и т.п. В настоящее время насчитывается более 500 вредных веществ, загрязняющих атмосферу, их количество все увеличивается, что требует действенных мер по очистке атмосферного воздуха.

3. Естественные и антропогенные источники загрязняющих атмосферу веществ, соотношение между их выбросами.

Источники антропогенного загрязнения атмосферы - источники загрязнения атмосферы, обусловленные деятельностью человека.

По агрегатному состоянию выбросы вредных веществ в атмосферу классифицируются на:

- 1) газообразные (диоксид серы, оксиды азота, оксид углерода, углеводороды и др.);
- 2) жидкое (кислоты, щелочи, растворы солей и др.);
- 3) твердые (канцерогенные вещества, свинец и его соединения, органическая и неорганическая пыль, сажа, смолистые вещества и прочие).

Главные загрязнители (поллютанты) атмосферного воздуха, образующиеся в процессе производственной и иной деятельности человека — диоксид серы (SO₂), оксид углерода (CO) и твердые частицы. На их долю приходится около 98% в общем объеме выбросов вредных веществ. Помимо главных загрязнителей, в атмосфере городов и поселков наблюдается еще более 70 наименований вредных веществ, среди которых — формальдегид, фтористый водород, соединения свинца, аммиак, фенол, бензол, сероуглерод и др. Однако именно концентрации главных загрязнителей (диоксид серы и др.) наиболее часто превышают допустимые уровни во многих городах России (см. таблицу).

Выбросы в атмосферу главных загрязнителей в мире (1990 г.) и в России (1991 г.)

Выбросы	Вещества, млн. т				
	Диоксид серы	Оксиды азота	Оксиды углерода	Твердые частицы	Всего
По всему миру	99	68	177	57	401
По России (по стационарным источникам)	9,2	3,0	7,6	6,4	26,2
По России (по всем источникам), в процентах	12	5,8	5,6	12,2	13,2

В настоящее время основной вклад в загрязнение атмосферного воздуха на территории России вносят следующие отрасли: теплоэнергетика (тепловые и атомные электростанции, промышленные и городские котельные и др.), далее предприятия черной металлургии, нефтедобычи и нефтехимии, автотранспорт, предприятия цветной металлургии и производство стройматериалов (см. таблицу).

Таблица

Содержание основных загрязнителей, выбрасываемых в атмосферу (в %)

Источник загрязнения	Монооксид углерода	Диоксид серы	Оксиды азота	Углеводороды	Другие
Двигатель внутреннего	91,5	3,8	46,0	63,0	8,5

сгорания					
Промышленность	2,8	34,8	15,4	21,0	50,0
Электростанции	1,5	46,0	23,6	5,0	25,0
Различные топки и пр.	4,2	15,6	15,0	11,0	16,5
Всего	100	100	100	100	100

Роль различных отраслей хозяйства в загрязнении атмосферы в развитых промышленных странах Запада несколько иная. Так, например, основное количество выбросов вредных веществ в США, Великобритании и ФРГ приходится на автотранспорт (50—60%), тогда как на долю теплоэнергетики значительно меньше, всего 16—20%.

Тепловые и атомные электростанции. Котельные установки.

В процессе сжигания твердого или жидкого топлива в атмосферу выделяется дым, содержащий продукты полного (диоксид углерода и пары воды) и неполного (оксиды углерода, серы, азота, углеводороды и др.) сгорания. Объем энергетических выбросов очень велик. Так, современная теплоэлектростанция мощностью 2,4 млн. кВт расходует до 20 тыс. т. угля в сутки и выбрасывает в атмосферу в сутки 680 т SO₂ и SO₃, 120—140 т твердых частиц (зола, пыль, сажа), 200 т оксидов азота.

Перевод установок на жидкое топливо (мазут) снижает выбросы золы, но практически не уменьшает выбросы оксидов серы и азота. Наиболее экологичное газовое топливо, которое в три раза меньше загрязняет атмосферный воздух, чем мазут, и в пять раз меньше, чем уголь.

Источники загрязнения воздуха токсичными веществами на атомных электростанциях (АЭС) — радиоактивный йод, радиоактивные инертные газы и аэрозоли. Крупный источник энергетического загрязнения атмосферы — отопительная система жилищ (котельные установки) дает мало оксидов азота, но много продуктов неполного сгорания. Из-за небольшой высоты дымовых труб токсичные вещества в высоких концентрациях рассеиваются вблизи котельных установок.

Черная и цветная металлургия.

Выплавке одной тонны стали, в атмосферу выбрасывается 0,04 т твердых частиц, 0,03 т оксидов серы и до 0,05 т оксида углерода, а также в небольших количествах такие опасные загрязнители, как марганец, свинец, фосфор, мышьяк, пары ртути и др. В процессе сталеплавильного производства в атмосферу выбрасываются парогазовые смеси, состоящие из фенола, формальдегида, бензола, амиака и других токсичных веществ. Значительные выбросы отходящих газов и пыли, содержащих токсичные вещества, отмечаются на заводах цветной металлургии при переработке свинцово-цинковых, медных, сульфидных руд, при производстве алюминия и др.

Химическое производство.

Выбросы этой отрасли, хотя и невелики по объему (около 2% всех промышленных выбросов), тем не менее, ввиду своей весьма высокой токсичности, значительного разнообразия и концентрированности представляют значительную угрозу для человека и всей биоты. На разнообразных химических производствах атмосферный воздух загрязняют оксиды серы, соединения фтора, амиак, нитрозные газы (смесь оксидов азота, хлористые соединения, сероводород, неорганическая пыль и т. п.).

Выбросы автотранспорта.

В мире насчитывается несколько сот миллионов автомобилей, которые сжигают огромное количество нефтепродуктов, существенно загрязняя атмосферный воздух, прежде всего, в крупных городах. Выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания (особенно карбюраторных) содержат огромное количество токсичных соединений — бенз(а)пирена, альдегидов, оксидов азота и углерода и особо опасных соединений свинца (в случае применения этилированного бензина).

Наибольшее количество вредных веществ в составе отработавших газов образуется при не отрегулированной топливной системе автомобиля. Правильная ее регулировка

позволяет снизить их количество в 1,5 раза, а специальные нейтрализаторы снижают токсичность выхлопных газов в шесть и более раз.

Интенсивное загрязнение атмосферного воздуха отмечается также при добыче и переработки минерального сырья, на нефте- и газоперерабатывающих заводах, при выбросе пыли и газов из подземных горных выработок, при сжигании мусора и горении пород в отвалах (терриконах) и т. д. В сельских районах очагами загрязнения атмосферного воздуха являются животноводческие и птицеводческие фермы, промышленные комплексы по производству мяса, распыление пестицидов и т. д. «Каждый житель Земли — это и потенциальная жертва стратегических (трансграничных) загрязнений».

Под трансграничными загрязнениями понимают загрязнения, перенесенные с территории одной страны на площадь другой. Только в 1994 г. на европейскую часть России из-за невыгодного ее географического положения выпало 1204 тыс. т. соединений серы от Украины, Германии, Польши и других стран. В то же время в других странах от российских источников загрязнения выпало только 190 тыс. т. серы, т. е. в 6,3 раза меньше.

4. Классификация загрязнителей атмосферного воздуха (по линейному размеру и длительности воздействия).

В зависимости от источника и механизма образования различают **первичные и вторичные загрязнители воздуха**. Первичные загрязнители воздуха представляют собой химические вещества, попадающие непосредственно в воздух из стационарных или подвижных источников. Вторичные загрязнители воздуха образуются в результате взаимодействия в атмосфере первичных загрязнителей между собой и с присутствующими в воздухе веществами (кислород, озон, аммиак, вода) под действием ультрафиолетового излучения. Часто вторичные загрязнители, например вещества группы пероксиацетилнитрата (ПАН), гораздо токсичнее первичных загрязнителей воздуха. Большая часть присутствующих в воздухе твердых частиц и аэрозолей является вторичными загрязнителями.

С учетом токсичности и потенциальной опасности загрязнителей, их распространенности и источников эмиссии они были разделены условно на несколько групп:

1) **основные (критериальные) загрязнители атмосферы** — оксид углерода, диоксид серы, оксиды азота, углеводороды, твердые частицы и фотохимические оксиданты;

- 2) полициклические ароматические углеводороды (ПАУ);
- 3) следы элементов (в основном металлы);
- 4) постоянные газы (диоксид углерода, фторхлорметаны и др.);
- 5) пестициды;
- 6) абразивные твердые частицы (кварц, асбест и др.);

7) разнообразные загрязнители, оказывающие многостороннее действие на организм, [нитроз-амины, озон, полихлорированные бифенилы (ПХБ), сульфаты, нитраты, альдегиды, кетоны и др.]

Все критериальные загрязнители относятся к первичным загрязнителям атмосферы. Оксиды азота образуются преимущественно при высокотемпературной фиксации азота и кислорода в силовых установках и двигателях внутреннего сгорания. Оксид азота образуется при электрических разрядах в атмосфере и присутствует в отработавших газах автомобилей. Ежегодно в атмосферу поступает около 5-107 т оксидов азота, из них 53% из антропогенных источников. В конечном итоге оксиды азота превращаются в атмосфере в нитраты.

Диоксид серы образуется при сгорании топлива с высоким содержанием серы (каменный уголь, нефть). Источниками эмиссии этого токсичного газа являются

стационарные источники горения, например ТЭС (85—95%), промышленные объекты [производство рафинированной нефти, удобрений, серной кислоты и нефтехимических продуктов (5—10%)], двигатели внутреннего сгорания,(2—7%). Диоксид серы относят к главным и наиболее важным загрязнителям воздуха, опасным для животных и растений и участвующим в образовании фотохимического смога. Общая эмиссия диоксида серы в атмосферу составляет 8 -10 т в год, т. е. значительно превосходит поступление в атмосферу большинства других токсичных химических веществ, и постоянно возрастает пропорционально росту потребления энергии.

Оксид углерода — наиболее опасный и чрезвычайно распространенный из газообразных загрязнителей воздуха, токсичность которого обусловлена реакцией с гемоглобином крови. Образование СО происходит при неполном сгорании различного топлива. Естественным источником СО являются лесные пожары и фотохимическое превращение органических соединений в атмосфере. Около 25% СО антропогенного происхождения. Значительное количество (в США почти 40% всех загрязнений атмосферы) оксида углерода поступает в атмосферу городов и промышленных регионов с отработавшими газами автотранспорта. Средняя концентрация СО в атмосфере (около 10~5%) значительно увеличивается (до 3 %) в районах автострад и в городах в часы пик. Предполагается, что в будущем снизится загрязнение воздуха от стационарных источников такими токсичными веществами, как пыль и оксиды серы, углерода и азота. Однако большую опасность будут представлять газы и пары органических веществ и тяжелые металлы (свинец, кадмий, бериллий и др.).

Концентрация углеводородов, выделяющихся в воздух из природных источников, немногим более 1 мг/м³. Ежегодная эмиссия углеводородов составляет 3-8 т в год, причем 50% этого количества обусловлено работой транспорта, около 15% составляет выделение углеводородов при сгорании жидкого топлива в жилых районах и ТЭС, а 26% приходится на сгорание угля, мусора (в среднем на планете приходится уничтожать около 1 м³ отходов в год на человека) и испарение топлива и растворителей. В «усредненном» автомобильном выхлопе содержится около 400 мг/м³ парафиновых, 120 мг/м³ ацетиленовых, 200 мг/м³ ароматических и 300 мг/м³ олефиновых углеводородов. Содержащиеся в атмосфере твердые частицы представляют собой пыль, песок, золу, сажу, вулканическую пыль и аэрозоли органической (высокомолекулярные соединения) и неорганической природы. Часто токсичность твердых частиц обусловлена адсорбцией на их поверхности таких опасных соединений, как ПАУ или нитрозамины. Фотооксиданты образуются в атмосфере при взаимодействии реакционноспособных углеводородов и оксидов азота под действием УФ-радиации. В конечном итоге образуются высокотоксичные вещества: пероксиацетилнитрат, пероксибензоилнитрат и др.). Уже при концентрации 0,2 мг/м³ эти соединения обладают резким лакrimаторным действием, повреждают растения и разрушают резину. Еще более токсичны пероксибутил - и перок-сипропилнитраты. Соединения этой группы нестойки, особенно при повышенной температуре, и разлагаются с образованием более простых продуктов, например метилнитратов и диоксида углерода. Оксиданты загрязняют воздушный бассейн большинства крупных городов мира, поскольку их образование связано с развитием промышленности и автотранспорта.

Следующая группа загрязнителей — полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) — могут быть как первичными, так и вторичными загрязнителями атмосферы и обычно адсорбируются на твердых частицах. Многие из ПАУ отличаются выраженным канцерогенным, мутагенным и тератогенным действием и представляют серьезную угрозу для человека. Основным источником эмиссии ПАУ являются ТЭС, работающие на нефти или каменном угле, а также предприятия нефтехимической промышленности и автотранспорта. В настоящее время установлено, что 1500 химических соединений, являющихся потенциальными загрязнителями атмосферы, обладают выраженными канцерогенными свойствами (ПАУ, нитрозамины, галогенуглеводороды и

др.). Содержание ПАУ и других канцерогенных веществ, попадающих в атмосферу с выбросами промышленных предприятий, составляет в крупных индустриальных центрах около 80% от общего загрязнения окружающей среды.

Следовые количества химических элементов представлены в атмосфере такими высокотоксичными загрязнителями, как мышьяк, бериллий, кадмий, свинец, магний и хром. Они обычно присутствуют в воздухе в виде неорганических солей, адсорбированных на твердых частицах. Около 60 металлов идентифицировано в продуктах сгорания угля. В дымовых газах ТЭС обнаружены ртуть, мышьяк, барий, бериллий, висмут, бром, кадмий, хлор, кобальт, медь, железо, фтор, свинец, марганец, сурьма, молибден, никель, селен, теллур, таллий, олово, титан, уран, ванадий, цинк и цирконий. Для большинства перечисленных элементов их выброс в атмосферу с дымовыми газами ТЭС составляет 3/4 от абсолютного уровня загрязнения воздуха всеми источниками эмиссии этих элементов. При этом максимальное количество загрязнителей попадает в атмосферу при сжигании угля. Но долю этого источника приходится более 95% твердых частиц, 85% оксидов серы, 70% оксидов азота и более 90% следов элементов от общего количества выбросов для всех ТЭС, работающих на угле, нефти и газе. Помимо продуктов сжигания нефти, свинец выделяется в воздух при извержении вулканов, с отработавшими газами автомобилей и в результате различных производственных процессов. Ежегодно в воздушный бассейн в виде галогенидов попадает около 2-106 т свинца, а ежегодный прирост содержания ртути в окружающей среде промышленно развитых стран составляет 5%. Металлическая ртуть и свинец, а также их металлорганические соединения очень токсичны. Ртуть поступает в атмосферу при извержении вулканов и с выбросами химической, электронной и приборостроительной промышленности. Особенно токсичны и опасны для человека галогенсодержащие металлорганические соединения ртути, которые образуются из металлической ртути и ее неорганических солей под действием микроорганизмов. При сгорании различного топлива только в атмосферу ФРГ ежегодно попадает 40 т ртути, которая оседает на поверхности почвы и водоемов.

Скапливаясь в атмосфере, загрязнители взаимодействуют друг с другом, гидролизуются и окисляются под действием влаги и кислорода воздуха, а также изменяют свой состав под воздействием радиации. Вследствие этого продолжительность пребывания токсичных примесей в атмосфере тесно связана с их химическими свойствами. Для диоксида серы этот период составляет 4 дня, сероводорода — два, оксида азота — пять, аммиака — семь дней, а CO и CH₄ в силу своей инертности сохраняются неизменными в течение трех лет.

Велика продолжительность пребывания в воздухе малоактивных соединений следующей группы токсичности — постоянных газов (фреоны и диоксид углерода). Сжигание большого количества топлива, а также лесные пожары являются постоянным источником увеличения содержания CO₂ в атмосфере. Только в США ежегодно при сгорании ископаемого топлива выделяется в воздух 2-109 т диоксида углерода. Основным источником эмиссии фреонов (фторхлорметанов) являются рефрижераторные установки. Аккумулируясь в стратосфере, постоянные газы в результате цепных реакций разрушают слой озона, который защищает расположенные ниже слои атмосферы от солнечного излучения высокой энергии. В результате этого CO₂, хотя и не является токсичным в обычном смысле этого слова, по мнению некоторых ученых, является причиной глобального изменения температуры атмосферы Земли, что приводит к изменению климата нашей планеты вследствие «тепличного» эффекта.

Из пестицидов, которые обычно распыляют с самолетов, особенно токсичны фосфороганические пестициды, при фотолизе которых в атмосфере образуются продукты еще более токсичные, чем исходные соединения. Так называемые «абразивные» частицы, к которым относятся диоксид кремния и асbestos, при респираторном проникновении в организм человека вызывают серьезные заболевания

(например, силикозы). Загрязнения последнего класса, из которых наиболее важны сульфаты, нитраты и нитрозамины, являются продуктами реакций первичных загрязнителей атмосферы.

5. Проблема трансграничного переноса загрязняющих веществ.

В зависимости от источника и механизма образования различают первичные и вторичные загрязнители воздуха.

Первые представляют собой химические вещества, попадающие непосредственно в воздух из стационарных или передвижных источников.

Вторичные образуются в результате взаимодействия в атмосфере первичных загрязнителей между собой и с присутствующими в воздухе веществами (кислород, озон, аммиак, вода) под действием ультрафиолетового излучения. Часто вторичные загрязнители, например вещества группы пероксиацетилнитратов (ПАН), гораздо токсичнее первичных загрязнителей воздуха.

Большая часть присутствующих в воздухе твердых частиц и аэрозолей является вторичными загрязнителями.

С учетом токсичности и потенциальной опасности загрязнителей, их распространенности и источников эмиссии они были разделены условно на несколько групп:

1. основные (критериальные) загрязнители атмосферы: оксид углерода, диоксид серы, оксиды азота, углеводороды, твердые частицы и фотохимические оксиданты;
2. полициклические ароматические углеводороды (ПАУ);
3. следы элементов (в основном металлы и их оксиды);
4. постоянные газы (диоксид углерода, фторхлорметаны и др.);
5. пестициды;
6. абразивные твердые частицы (кварц, асбест и др.);
7. разнообразные загрязнители, оказывающие многостороннее действие на организм (нитрозамины, озон, полихлорированные бифенилы (ПХБ), сульфаты, нитраты, альдегиды, кетоны и др.).

Отнесение вредного вещества к классу опасности производят по показателю, значение которого соответствует наиболее высокому классу опасности.

Значение величин предельно-допустимых концентраций для веществ, относящихся к различным классам опасности можно посмотреть в справочнике загрязняющих веществ. Существует большое количество как платных, так и бесплатных справочников, содержащих сведения о загрязнителях воздуха. Для того, чтобы быстро найти сведения по какому-либо загрязняющему веществу, можно воспользоваться, например, вот таким онлайн справочником загрязняющих веществ.

Также следует помнить, что некоторые вещества при одновременном нахождении в воздухе могут усиливать действия друг друга на организм человека.

1. 4 Лекция № 4 (4 часа).

Тема: «Электрохимические методы анализа»

1.4.1 Вопросы лекции:

1. Общая характеристика электрохимических методов анализа: прямые и косвенные методы, электрохимическая ячейка, индикаторный электрод и электрод сравнения.

2. Классификация электрохимических методов по измеряемому параметру электрохимической ячейки: электрографиметрия, кулонометрия, потенциометрия, вольтамперометрия (амперометрическое титрование).

3. Задачи аналитического контроля воздуха, организация контроля и его цели. Способы отбора проб воздуха (атмосферного, рабочей зоны) и использование физических и физико-химических методов для его анализа. Оценка качества воздуха по предельно-допустимым концентрациям.

1.4.2 Краткое содержание вопросов:

1. Общая характеристика электрохимических методов анализа: прямые и косвенные методы, электрохимическая ячейка, индикаторный электрод и электрод сравнения.

Электрохимические методы широко применяются для аналитического контроля веществ и материалов. Они основаны на изучении и использовании процессов, происходящих в исследуемой среде и на поверхности электродов (границе раздела фаз), которые находятся в контакте с растворами, и в приэлектродном пространстве. Аналитическим сигналом (АС), функционально связанным с составом вещества и концентрацией определяемого компонента может служить один из измеряемых параметров:

- потенциал $E, В$
- сила тока I, A
- сопротивление $R, Ом$
- количество электричества $Q, Кл$
- масса $m, г$
- удельная электропроводность $\sigma, Ом^{-1} \cdot см^{-1}$

В таблице приведена классификация электрохимических методов анализа по измеряемому параметру.

Таблица - Классификация электрохимических методов анализа по измеряемому параметру электрохимической ячейки

	Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод
1	Потенциал $E, В$	$I=0$	Потенциометрия
2	Ток $I, мкA$	$I=f(E)$	Вольтамперометрия
3	Количество электричества $Q, Кл$	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Кулонометрия
4	Масса $m, г$	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Электрографиметрия
5	Удельная электропроводность $\sigma, Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	$I \sim (1000 \text{ Гц})$	Кондуктометрия

Различают прямые и косвенные электрохимические методы.

В прямых методах находят функциональную зависимость силы тока (потенциала или ЭДС, количества электричества и т.д.) от концентрации определяемого компонента(C_x): $I, E, R = f(C_x)$.

В косвенных методах, как, например, в потенциометрическом титровании, резкое изменение потенциала свидетельствует о наступлении конца титрования определяемого компонента подходящим титрантом, т.е. используют функциональную зависимость измеряемого параметра (E) от объема титранта: $E = f(V_{\text{титранта}})$. Характер изменения потенциала зависит от условий протекания реакций, используемых при титровании.

Для выполнения определений компонентов анализируемой пробы прямыми и косвенными методами необходима *полная электрохимическая цепь*, состоящая из электрохимической ячейки (электроды в анализируемой среде) и внешней цепи (металлические проводники и измерительные устройства).

В металлических проводниках ток определяется движением электронов (электронная проводимость), а в растворе - движением ионов (ионная проводимость). На поверхности электродов цепь замыкается за счет перехода от ионной проводимости к электронной в результате электрохимической реакции.

Ток, соответствующий полуреакции окисления на электроде $\text{Э}_1(1)$ называют анодным током I_a , а полуреакции восстановления на электроде $\text{Э}_2(2)$ - катодным током I_k . Так как движение электронов осуществляется в противоположных направлениях, то обычно катодный ток считают положительным, а анодный – отрицательным. И анодный и катодный ток обусловлены процессом электролиза (электрохимическими реакциями), поэтому их называют фарадеевскими токами I_F .

Кроме рассмотренного случая, электроды так же могут быть помещены в один раствор.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Сущность потенциометрических методов анализа заключается в измерении (или регистрации изменения) электрохимического потенциала электрода, опущенного в исследуемый раствор, и нахождении концентрации потенциалопределяющих ионов. Зависимость между величиной этого потенциала и концентрацией потенциалопределяющих ионов в анализируемой среде описывается уравнением Нернста (Вальтер Нернст (1864 - 1941) - немецкий ученый):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (4)$$

где E – потенциал электрода

E^0 - стандартный потенциал редокс - пары

R - универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль К)

T - абсолютная температура, К

F - постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль

n - число электронов, принимающих участие в электродной реакции

$[\text{Ox}], [\text{Red}]$ - равновесные концентрации окисленной и восстановленной форм редокс – пары, соответственно

Подставив значения R , T , F , учитывая коэффициент перехода от натуральных логарифмов к десятичным 2,303, получим уравнение Нернста в следующем виде:

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (5)$$

Потенциометрические методы анализа подразделяются на *прямые* и *косвенные*.

Прямая потенциометрия (потенциометрическое исследование) основана на непосредственном использовании уравнения Нернста для нахождения концентрации (C_x) потенциалобразующего иона в растворе по экспериментально измеренной величине E - электродвижущей силе (ЭДС) цепи: $E = f(C_x)$.

Потенциометрическое исследование используется для решения различных аналитических задач, при изучении электродвижущих сил химических источников тока, коэффициентов активности компонентов, констант равновесия химических реакций.

Потенциометрическое титрование (косвенная потенциометрия) основано на построении зависимости электродного потенциала (E) от объема титранта ($V_{\text{титр.}}$), добавляемого к раствору анализируемой пробы – $E = f(V_{\text{титр.}})$. Конец титрования соответствует резкому изменению величины электродного потенциала. Метод потенциометрического титрования широко используется для решения научно-исследовательских и производственных аналитических задач определения состава веществ и материалов металлургического производства.

Характерной особенностью потенциометрических методов анализа является их высокая избирательность, что создает возможность анализа сложных многокомпонентных смесей. С помощью потенциометрических методов анализа можно проводить **одновременное определение** нескольких совместно присутствующих ионов, что значительно сокращает время, затрачиваемое на анализ. Этот метод удобен в производственном контроле сложных по составу объектах. Возможности потенциометрических методов анализа значительно расширяются с применением органических титрантов, которые характеризуются высокой специфичностью. Это особенно ценно при определении ионов металлов при их совместном присутствии. Кроме того, потенциометрическое титрование и потенциометрическое исследование той или иной аналитической реакции могут быть проведены в окрашенных и мутных средах с высокой точностью и объективностью определения конечной точки титрования.

ЭЛЕКТРОДЫ В ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Поскольку измерить непосредственно потенциал отдельного электрода невозможно, то используют метод, основанный на сравнении величин потенциалов двух электродов. С этой целью образуют электрохимическую ячейку с электродами, погруженными в соответствующий раствор. Каждый электрод имеет свой собственный, характерный для данных условий потенциал. При этом потенциал одного электрода зависит от концентрации определяемых ионов и должен изменяться в соответствии с уравнением Нернста (обратимость электрода). Такой электрод, обладающий обратимостью, называют **индикаторным** или **рабочим**. Индикаторные электроды могут быть изготовлены из различных материалов и иметь различную форму и размер в зависимости от назначения электрода.

Второй электрод, относительно которого измеряют потенциал индикаторного электрода, называют **электродом сравнения** или **стандартным электродом**, который должен иметь постоянный потенциал в условиях измерения.

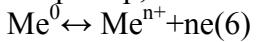
Индикаторные электроды

Индикаторные электроды могут быть условно отнесены к двум группам: электронообменные и ионообменные электроды.

Электронообменные электроды

Электронообменные (металлические)- это электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов. В зависимости от электрохимических реакций, протекающих на электродах, различают электроды **I, II, III** рода и окислительно-восстановительные.

Электроды I-го рода- это металлические электроды, потенциал которых определяется концентрацией собственных ионов в растворе. При погружении электрода в раствор возникновение электродного потенциала связано с электрохимическим процессом (электродной гетерогенной реакцией), который заключается в переносе заряженной частицы (электрона, иона) через границу раздела двух соприкасающихся электропроводящих фаз металл - раствор. Перенос имеет место при погружении, например, металлического электрода в раствор, содержащий ионы этого же металла:



Систему (редокс-пару) обозначают **металл|катион** или **Me|Meⁿ⁺**(знак|означает границу раздела твердое тело – раствор. На величине потенциала не оказывается концентрация анионов.

К электродам I рода относится, например, серебряный электрод, находящийся в растворе, содержащем ионы серебра. Потенциал электродов I рода определяется уравнением:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \lg [Me^{n+}] \quad (7)$$

где E - потенциал металлического электрода при данной концентрации ионов металла в растворе

E^0 - потенциал этого же электрода в растворе с концентрацией ионов равной единице - нормальный электродный потенциал

$[M^{n+}]$ - равновесная концентрация ионов металла

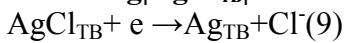
Так, при погружении пластинки серебра в раствор его растворимой соли образуется окислительно-восстановительная система, где $Ag^+ + e \leftrightarrow Ag$ равновесный потенциал для которой определяется уравнением:

$$E_{Ag+/Ag} = E^0_{Ag+/Ag} + 0.058 \cdot \lg [Ag^+] \quad (8)$$

По измеренному потенциальну электрода можно рассчитать концентрацию ионов серебра в растворе. Металлические электроды, подобные серебряному, потенциалы, которых обратимы относительно собственных ионов в растворе, используют в качестве индикаторных при определении концентрации ионов металла.

Электродами II-го рода – это металлы, покрытые малорастворимой солью этого же металла и погруженные в раствор хорошо растворимого соединения с тем же анионом. Такие электроды обратимы относительно соответствующего аниона. На поверхности электродов II рода протекает реакция образования анионов и металла из малорастворимой соли или обратная ей. Типичными представителями электродов II рода являются хлорсеребряный и каломельный электроды.

Хлорсеребряный электрод состоит, например, из серебряной проволоки, электролитически покрытой слоем хлорида серебра, и погруженной в раствор хлорида калия $-Ag|AgCl_{tb}|Cl^-$. В системе протекает реакция по схеме:



Потенциал этого электрода зависит от концентрации ионов хлора и определяется уравнением Нернста:

$$E = E^0_{AgCl/Ag, Cl^-} - 0.058 \cdot \lg [Cl^-] \quad (10)$$

С изменением концентрации ионов хлора изменяется потенциал хлорсеребряного электрода (10). Таким образом, этот электрод может быть использован для определения $[Cl^-]$ в качестве индикаторного электрода. Кроме того, из произведения растворимости $PR = [Ag^+][Cl^-]$ можно найти концентрацию ионов серебра, зная концентрацию ионов хлора, определяя ее по уравнению (10). Поэтому хлорсеребряный электрод можно использовать и как индикаторный при определении ионов серебра $[Ag^+]$.

Каломельный электрод представляет собой платиновую проволоку, погруженную в слой ртути, контактирующую с пастой из металлической ртути и каломели (Hg_2Cl_2). Потенциал каломельного электрода $Pt|Hg|Hg_2Cl_2|Cl^-$ определяется реакцией $2Hg + 2Cl^- \leftrightarrow Hg_2Cl_2_{tb} + 2e$, и рассчитывается при $E^0 = 0.244$ В по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0.058}{2} \cdot \lg \frac{[Hg_2Cl_2]}{[Hg]^2 \cdot [Cl^-]^2} \quad (11)$$

Поскольку концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, постоянны, тогда уравнение примет вид:

$$E = E^0 - 0.058 \cdot \lg \frac{1}{[Cl^-]^2} \quad (12)$$

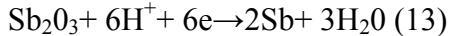
Из этого уравнения следует, что потенциал каломельного электрода обратимо зависит только от концентрации ионов хлора в растворе.

Каломельные электроды с концентрацией хлорида калия 0,1 М, 1М используют как индикаторные электроды. Если раствор является насыщенным по хлориду калия, то каломельный электрод используют как электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод. В этом случае, его потенциал не зависит от концентрации ионов хлора в растворе, находящихся в избытке.

К электродам II рода относятся **металл-оксидные электроды** (сурьмяные, свинцовые, вольфрамовые, титановые и висмутовые и др.). Металл-оксидный электрод – это металл, покрытый слоем оксида металла. Потенциал такого электрода зависит от **pH** раствора, т.е. концентрации ионов водорода.

Из металл-оксидных электродов чаще всего применяют сурьмяный электрод изготовленный из металлической сурьмы, покрытой слоем оксида сурьмы, образующегося

в процессе окисления кислородом воздуха. При погружении сурьмяного электрода в раствор на его поверхности протекает реакция:



Электродный потенциал реакции (13) определяется следующим уравнением:

$$E = E^0 + \frac{0,058}{6} \cdot \lg[\text{H}^+]^6 = E^0 + 0,058 \cdot \lg[\text{H}^+] \quad (14)$$

Такой электрод может быть использован в качестве индикаторного для определения ионов водорода.

Электроды III-го рода- это металл(Me_1), покрытый малорастворимой солью этого же металла(Me_1X_1) и погруженный в раствор, который содержит малорастворимую соль другого металла(Me_2X_2) с тем же анионом и хорошо растворимую соль этого металла(Me_2X_1). У такого электрода концентрация аниона точно определяется из произведения растворимости(ПР) второй соли и концентрации ее катиона. Но так как ионы металла электрода находятся в равновесии с катионами другого металла, то потенциал таких электродов III-го рода зависит от концентрации ионов второго металла.

В общем виде потенциал электрода III рода для системы $\text{Me}_1|\text{Me}_1\text{X}_1|\text{Me}_2\text{X}_1|\text{Me}_2$ определяется следующими уравнениями:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln[\text{Me}_1] \quad (15)$$

$$\text{ПР}_{\text{Me}_1\text{X}_1} = [\text{Me}_1] \cdot [\text{X}_1] \quad (16)$$

$$\text{ПР}_{\text{Me}_2\text{X}_1} = [\text{Me}_2] \cdot [\text{X}_1] \quad (17)$$

Рассчитав отношение произведений растворимости солей и концентрацию Me_1 - (18, 19), получают зависимость величины потенциала электрода III рода от концентрации определяемых ионов металла(Me_2)(20, 21).

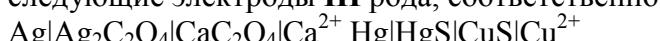
$$\frac{\text{ПР}_{\text{Me}_1\text{X}_1}}{\text{ПР}_{\text{Me}_2\text{X}_1}} = \frac{[\text{Me}_1] \cdot [\text{X}_1]}{[\text{Me}_2] \cdot [\text{X}_1]} \quad (18)$$

$$[\text{Me}_1] = [\text{Me}_2] \cdot \frac{\text{ПР}_{\text{Me}_1\text{X}_1}}{\text{ПР}_{\text{Me}_2\text{X}_1}} \quad (19)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}_2] \cdot \frac{\text{ПР}_{\text{Me}_1\text{X}_1}}{\text{ПР}_{\text{Me}_2\text{X}_1}} \quad (20)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln[\text{Me}_2] \quad (21)$$

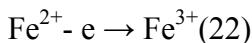
Например, для измерения концентрации кальция и меди в растворе можно использовать следующие электроды III рода, соответственно:



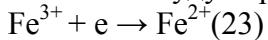
Электроды III рода применяют как индикаторные для определения концентрации катионов, чужеродных по отношению к металлу электрода.

Окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды)- это инертные металлические электроды, обратимые по окисленной и восстановленной формам какого-либо вещества. Обычно, редокс-электрод - инертный электронный проводник (например,Pt,Pd,Au,Ni,W, угольный), погруженный в раствор, содержащий редокс- пару какого-либо элемента, например, $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|2\text{Cr}^{3+}$, $\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}$ и др. В таких случаях нет равновесия между металлом электрода и ионами этого металла в растворе. При любом окислительно-восстановительном процессе подобный инертный индикаторный электрод служит только проводником электронов, и приобретает больший или меньший потенциал в зависимости от изменения соотношения окисленной и восстановленной форм элемента в соответствии с уравнением Нернста.

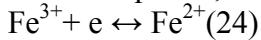
Так, если платиновую пластинку погрузить в раствор, содержащий сульфат железа (II) и сульфат железа (III), то в этой системе ионы Fe^{2+} будут отдавать электроны такому редокс-электроду:



Ионы Fe^{3+} будут принимать электроны от редокс- электрода:



Таким образом, на электроде устанавливается равновесие:



Сам инертный материал электрода (например, платина) в такой равновесной системе принимает лишь косвенное участие - служит проводником электронов.

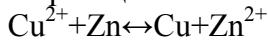
Особым видом окислительно-восстановительных электродов, являются газовые электроды, в которых одним из активных веществ является газ. Пример такого газового электрода - водородный электрод (см. 3.3).

Требования к электроннообменным (металлическим) индикаторным электродам зависят от их назначения и использования: в потенциометрическом исследовании или в потенциометрическом титровании.

Индикаторные электроды должны быть *обратимы по потенциалу*, т.е. их потенциал должен меняться с изменением концентрации потенциалопределяющих ионов в растворе. Однако, *свойство обратимости* присуще не всем электроннообменным (металлическим) электродам. Например, потенциал алюминиевого электрода необратим по отношению к ионам алюминия, так как поверхность этого электрода покрыта образующейся пленкой оксида алюминия. По этой же причине лучше не использовать для потенциометрического титрования собственных ионов электроды из железа, молибдена, вольфрама, tantalа, ниobia, сурьмы и некоторых других металлов.

Металлические индикаторные электроды должны быть *химически индифферентны* (инертны) по отношению к веществам, находящимся в анализируемом растворе. Некоторые индикаторные электроды не будут пригодны для потенциометрического анализа кислых и щелочных сред, если материал электрода может растворяться в кислоте или в щелочи.

Не следует использовать индикаторные электроды I рода в растворах, содержащих катионы более электроположительных металлов по отношению к металлу электрода. В таком случае, катионы из раствора будут выделяться на электроактивном, более электроотрицательном металле. Например, цинковый электрод не пригоден как индикаторный в растворе, содержащем ионы меди. Медь будет выделяться на электроде по реакции:



При потенциометрическом титровании надо использовать только такие индикаторные электроды, *равновесный потенциал которых устанавливается быстро*, иначе утрачивается одно из основных преимуществ потенциометрического титрования, а именно, быстрота определения. Так как равновесие, например, на висмутовом, свинцовом, медном электродах в растворах их солей устанавливается медленно, то такие электроды не применяют для потенциометрического титрования. Однако медленное установление равновесия не препятствует применению указанных металлических электродов в качестве индикаторных в прямой потенциометрии.

Электроды из сплава металла со ртутью (из амальгамы) – амальгамные (электроды I рода) - имеют дополнительное преимущество по сравнению с электродами из одного металла. Растворенный в ртути металл почти не реагирует с кислотами, т.е. затруднено выделение водорода на амальгаме и окисление (растворение) металла электрода. Равновесие между амальгамным электродом и раствором устанавливается достаточно быстро. Благодаря этому, амальгамные электроды применяют чаще в качестве индикаторных электродов в потенциометрическом анализе, чем просто металлические электроды.

Ионоселективные электроды

В потенциометрических методах анализа часто применяют **ионоселективные электроды (ИСЭ)**. Использование ионоселективных электродов расширяет область применения потенциометрии. Ионоселективными (мембранными, ионообменными) электродами

называют электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные процессы. Работа ионообменных электродов определяется равновесным обменом ионов между мембраной и раствором, разностью потенциалов, возникающей на границе раздела фаз, а не электрохимической реакцией с переносом электронов.

Важной характеристикой ИСЭ является **коэффициент селективности**, показывающий, во сколько раз электрод более чувствителен к определенным ионам, чем к посторонним (мешающим). Выбрав подходящий материал, можно создать мембранный электрод, обратимо функционирующий относительно любого типа ионов – как катионов (катионометрия), так и анионов (анионометрия).

Важнейшей составной частью ионообменных электродов является полупроницаемая мембрана, которая представляет собой тонкую пленку, отделяющую внутреннюю часть электрода (где находится вспомогательный, внутренний раствор) от анализируемого раствора. Мембрана называется *полупроницаемой*, потому что обеспечивает прохождение через неё ионов *одного знака* (катионов или анионов), и, преимущественно, ионов одного сорта в присутствии других ионов с тем же знаком заряда. Это обеспечивает достаточно высокую селективность мембраны.

Внутренний раствор мембранныго электрода должен содержать в постоянной концентрации ионы (т.е. определяемые ионы), по отношению к которым мембрана селективна, а также ионы, обеспечивающие устойчивый потенциал вспомогательного токоотводящего электрода сравнения в этом растворе.

Если полупроницаемую мембрану поместить между двумя растворами с разными концентрациями определяемого катиона K_1^+ , то на внешней и внутренней поверхностях мембранны будут происходить обмен этими катионами как в прямом, так и в обратном направлениях, т.е. катионы из раствора будут проникать в фазу мембранны и обратно (для других катионов, например, K_2^+ , и анионов A^- мембрана непроницаема).

2. Классификация электрохимических методов по измеряемому параметру электрохимической ячейки: электрографиметрия, кулонометрия, потенциометрия, вольтамперометрия (амперометрическое титрование).

Электрохимические методы основаны на измерении электрических параметров электрохимических явлений, возникающих в исследуемом растворе. Такое измерение осуществляют с помощью электрохимической ячейки, представляющей собой сосуд с исследуемым раствором, в который помещены электроды. Электрохимические процессы в растворе сопровождаются появлением или изменением разности потенциалов между электродами или изменение величины тока, проходящего через раствор.

Электрохимические методы классифицируют в зависимости от типа явлений, замеряемых в процессе анализа. В общем случае различают две группы электрохимических методов:

Методы без наложения постороннего потенциала, основанные на измерении разности потенциалов, который возникает в электрохимической ячейке, состоящей из электрода и сосуда с исследуемым раствором. Этую группу методов называют потенциометрическими. В потенциометрических методах используют зависимость равновесного потенциала электродов от концентрации ионов, участвующих в электрохимической реакции на электродах.

Методы с наложением постороннего потенциала, основанные на измерении:

- а) электрической проводимости растворов – кондуктометрия;
- б) количества электричества, прошедшего через раствор – кулонометрия;
- в) зависимости величины тока от приложенного потенциала – вольт-амперометрия;
- г) времени, необходимого для прохождения электрохимической реакции – хроноэлектрохимические методы (хроновольтамперометрия, хронокондуктометрия).

В методах этой группы на электроды электрохимической ячейки налагают посторонний потенциал.

Основным элементом приборов для электрохимического анализа является электрохимическая ячейка. В методах без наложения постороннего потенциала она представляет собой гальванический элемент, в котором вследствие протекания химических окислительно-восстановительных реакций возникает электрический ток. В ячейке типа гальванического элемента в контакте с анализируемым раствором находятся два электрода – индикаторный электрод, потенциал которого зависит от концентрации вещества, и электрод с постоянным потенциалом – электрод сравнения, относительно которого измеряют потенциал индикаторного электрода. Измерение разности потенциалов производят специальными приборами – потенциометрами.

В методах с наложением постороннего потенциала применяют электрохимическую ячейку, названную так потому, что на электродах ячейки под действием наложенного потенциала происходит электролиз – окисление или восстановление вещества. В кондуктометрическом анализе используют кондуктометрическую ячейку, в которой замеряют электрическую проводимость раствора. По способу применения электрохимические методы можно классифицировать на прямые, в которых концентрацию веществ измеряют по показанию прибора, и электрохимическое титрование, где индикацию точки эквивалентности фиксируют с помощью электрохимических измерений. В соответствии с этой классификацией различают потенциометрию и потенциометрическое титрование, кондуктометрию и кондуктометрическое титрование и т.д.

Приборы для электрохимических определений кроме электрохимической ячейки, мешалки, нагружочного сопротивления включают устройства для измерения разности потенциалов, тока, сопротивление раствора, количества электричества. Эти измерения могут осуществляться стрелочными приборами (вольтметр или микроамперметр), осциллографами, автоматическими самопишущими потенциометрами. Если электрический сигнал от ячейки очень слабый, то его усиливают с помощью радиотехнических усилителей. В приборах методов с наложением постороннего потенциала важной частью являются устройства для подачи на ячейку соответствующего потенциала стабилизированного постоянного или переменного тока (зависит от типа метода). Блок электропитания приборов электрохимического анализа включает обычно выпрямитель и стабилизатор напряжения, который обеспечивает постоянство работы прибора.

Потенциометрия основана на измерении разности электрических потенциалов, возникающих между разнородными электродами, опущенными в раствор с определяемым веществом. Электрический потенциал возникает на электродах при прохождении на них окислительно-восстановительной (электрохимической) реакции. Окислительно-восстановительные реакции протекают между окислителем и восстановителем с образованием окислительно-восстановительных пар, потенциал E которых определяется по уравнению Нернста концентрациями компонентов пар [ок] и [вос]:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ок}]^a}{[\text{вос}]^b}$$

Потенциометрические измерения проводят, опуская в раствор два электрода – индикаторный, реагирующий на концентрацию определяемых ионов, и стандартный электрод или электрод сравнения, относительно которого измеряется потенциал индикаторного. Применяют несколько видов индикаторных и стандартных электродов.

Электроды первого рода обратимы относительно ионов металла, из которого состоит электрод. При опускании такого электрода в раствор, содержащий катионы металла, образуется электродная пара M^{n+}/M .

Электроды второго рода чувствительны к анионам и представляют собой металл M, покрытый слоем нерастворимой его соли MA с анионом A^- , к которому чувствителен электрод. При контакте такого электрода с раствором, содержащим указанный анион A^- , возникает потенциал E, величина которого зависит от произведения растворимости соли PP_{MA} и концентрации аниона $[A^-]$ в растворе.

Электродами второго рода являются хлорсеребряный и каломельный. Насыщенные хлорсеребряный и каломельный электроды поддерживают постоянный потенциал и применяют в качестве электродов сравнения, по отношению к которым измеряется потенциал индикаторного электрода.

Инертные электроды – пластина или проволока, изготовленная из трудноокисляемых металлов – платины, золота, палладия. Применяются они для измерения E в растворах, содержащих окислительно-восстановительную пару (например, Fe^{3+}/Fe^{2+}).

Мембранные электроды различного типа имеют мембрану, на которой возникает мембранный потенциал E. Величина E зависит от разности концентраций одного и того же иона по разным сторонам мембраны. Простейшим и наиболее употребляемым мембранным электродом является стеклянный электрод.

Смешивание нерастворимых солей типа AgBr, AgCl, AgI и других с некоторыми пластмассами (каучуки, полиэтилен, полистирол) привело к созданию ион-селективных электродов на Br^- , Cl^- , I^- , избирательно адсорбирующих из раствора указанные ионы вследствие правила Панета – Фаянса – Гана. Так как концентрация определяемых ионов вне электрода отличается от таковой внутри электрода, равновесия на поверхностях мембраны отличаются, что приводит к возникновению мембранныго потенциала.

Для проведения потенциометрических определений собирают электрохимическую ячейку из индикаторного электрода сравнения, который опускают в анализируемый раствор и подсоединяют к потенциометру. Применяемые в потенциометрии электроды имеют большое внутреннее сопротивление (500-1000 МОм), поэтому существуют типы потенциометров представляют собой сложные электронные высокоомные вольтметры. Для измерения ЭДС электродной системы в потенциометрах применяют компенсационную схему, позволяющую уменьшить ток в цепи ячейки.

Наиболее часто потенциометры применяют для прямых измерений pH, показатели концентраций других ионов pNa, pK, pNH₄, pCl и мВ. Измерения проводят, используя соответствующие ион-селективные электроды.

Для измерения pH применяют стеклянный электрод и электрод сравнения – хлорсеребряный. Перед проведением анализов необходимо проверить калибровку pH-метров по стандартным буферным растворам, фиксаналы которых прикладываются к прибору.

pH-метры помимо прямых определений pH, pNa, pK, pNH₄, pCl и других позволяют проводить потенциометрическое титрование определяемого иона.

Потенциометрическое титрование проводят в тех случаях, когда химические индикаторы использовать нельзя или при отсутствии подходящего индикатора.

В потенциометрическом титровании в качестве индикаторов используют электроды потенциометра, опущенные в титруемый раствор. При этом применяют электроды, чувствительные к титруемым ионам. В процессе титрования изменяется концентрация ионов, что регистрируется на шкале измерительного пробора потенциометра. Записав показания потенциометра в единицах pH или мВ, строят график их зависимости от объема титранта (кривую титрования), определяют точку эквивалентности и объем титранта,

израсходованный на титрование. По полученным данным строят кривую потенциометрического титрования.

Кривая потенциометрического титрования имеет вид, аналогичный кривой титрования в титриметрическом анализе. По кривой титрования определяют точку эквивалентности, которая находится в середине скачка титрования. Для этого проводят касательные к участкам кривой титрования и по середине касательной скачка титрования определяют точку эквивалентности. Наибольшее значение изменения $\Delta \text{pH}/\Delta V$ приобретает в точке эквивалентности.

Еще более точно точку эквивалентности можно определить методом Грана, по которому строят зависимость $\Delta V/\Delta E$ от объема титранта. Методом Грана можно проводить потенциометрическое титрование, не доводя его до точки эквивалентности.

Потенциометрическое титрование применяют во всех случаях титриметрического анализа.

При кислотно-основном титровании используют стеклянный электрод и электрод сравнения. Поскольку стеклянный электрод чувствителен к изменениям pH среды, при их титровании на потенциометре регистрируются изменения pH среды. Кислотно-основное потенциометрическое титрование с успехом применяют при титровании слабых кислот и оснований ($\text{pK} \leq 8$). При титровании смесей кислот необходимо, чтобы их pK отличались больше, чем на 4 единицы, в противном случае часть более слабой кислоты оттитровывается вместе с сильной, и скачок титрования выражен не четко.

Это позволяет использовать потенциометрию для построения экспериментальных кривых титрования, подбор индикаторов для титрования и определения констант кислотности и основности.

При осадительном потенциометрическом титровании применяют в качестве индикатора электрод из металла, составляющего с определяемыми ионами электродную пару.

При комплексометрическом титровании используют: а) металлический электрод, обратимый к иону определяемого металла; б) платиновый электрод при наличии в растворе окислительно-восстановительной пары. При связывании титрантом одного из компонентов редокс-пары меняется его концентрация, что вызывает изменения потенциала индикаторного платинового электрода. Применяются также обратное титрование избытка раствора ЭДТА, добавленного к соли металла, раствором соли железа (III).

При окислительно-восстановительном титровании применяют электрод сравнения и платиновый индикаторный электрод, чувствительный к окислительно-восстановительным парам.

Потенциометрическое титрование – один из наиболее употребляемых методов инструментального анализа вследствие простоты, доступности, селективности и широких возможностей.

Кондуктометрия основана на измерении электрической проводимости раствора. Если в раствор вещества поместить два электрода и подать на электроды разность потенциалов, то через раствор потечет электрический ток. Как и каждый проводник электричества, растворы характеризуются сопротивлением R и обратной ему величиной – электрической проводимостью L :

$$R = \rho \frac{l}{s} L = \frac{1}{R}$$

Кондуктометрический анализ проводят с помощью кондуктометров – приборов, измеряющих сопротивление растворов. По величине сопротивления R определяют обратную ему по величине электрическую проводимость растворов L .

Определение концентрации растворов осуществляют прямой кондуктометрией и кондуктометрическим титрованием. Прямая кондуктометрия используется для определения концентрации раствора по калибровочному графику. Для составления калибровочного графика замеряют электр.проводимость серии растворов с известной концентрацией и строят калибровочный график зависимости электр.проводимости от концентрации. Затем измеряют электр.проводимость анализируемого раствора и по графику определяют его концентрацию.

Чаще применяют кондуктометрическое титрование. При этом в ячейку с электродами помещают анализируемый раствор, ячейку помещают на магнитную мешалку и титруют соответствующим титрантом. Титрант добавляют равными порциями. После добавления каждой порции титранта замеряют электр.проводимость раствора и строят график зависимости между электр.проводимостью и объемом титранта. При добавлении титранта происходит изменение электр.проводимости раствора в т.э. наступает перегиб кривой титрования.

От подвижности ионов зависит электр. проводимость раствора: чем выше подвижность ионов, тем больше электр. проводимость раствора.

Кондуктометрическое титрование обладает рядом преимуществ. Его можно проводить в мутных и окрашенных средах, в отсутствии химических индикаторов. Метод обладает повышенной чувствительностью и позволяет анализировать разбавленные растворы веществ (до 10^{-4} моль/дм³). Кондуктометрическим титрованием анализируют смеси веществ, т.к. различия в подвижности различных ионов существенны и их можно дифференцированно оттитровывать в присутствии друг друга.

Кондуктометрический анализ легко автоматизировать, если раствор титранта подавать из бюретки с постоянной скоростью, а изменение электрической проводимости раствора регистрировать на самописце. Эта разновидность кондуктометрии получила название хронокондуктометрического анализа.

В кислотно-основном титровании кондуктометрическим путем можно определять сильные кислоты, слабые кислоты, соли слабых оснований и сильных кислот.

В осадительном кондуктометрическом титровании электр.проводимость титруемых растворов сначала уменьшается или остается на некотором постоянном уровне вследствие связывания титруемого электролита в осадок, после т.э. при появлении избытка титранта – снова возрастает.

В комплексометрическом кондуктометрическом титровании изменения электр.проводимости раствора наступают вследствие связывания катионов металла в комплекс с ЭДТА.

Окислительно-восстановительное кондуктометрическое титрование основано на изменении концентрации реагирующих ионов и появлении в растворе новых ионов, что изменяет электр.проводимость раствора.

В последние годы получило развитие высокочастотная кондуктометрия, в которой электроды с раствором не контактируют, что важно при анализе агрессивных сред и растворов в закрытых сосудах.

Получила развитие два варианта – прямая высокочастотная кондуктометрия и высокочастотное титрование.

Прямая высокочастотная кондуктометрия применяется для определения влажности веществ, зерна, древесины, концентрации растворов в закрытых сосудах – ампулах, при анализе агрессивных жидкостей.

Высокочастотное титрование проводят на специальных титраторах – ТВ-6, ТВ-6Л.

Высокочастотное кондуктометрическое титрование проводят по типу кислотно-основного, окислительно-восстановительного или осадительного титрования в тех случаях, когда отсутствует подходящий индикатор или при анализе смесей веществ.

В кулонометрии вещества определяют измерением количества электричества, затраченное на их количественное электрохимическое превращение. Кулонометрический анализ проводят в электролитической ячейке, в которую помещают раствор определяемого вещества. При подаче на электроды ячейки соответствующего потенциала происходит электрохимическое восстановление или окисление вещества. Согласно законам электролиза, открытым Фарадеем, количество вещества, прореагировавшего на электроде, пропорционально количеству электричества, прошедшего через раствор:

$$g = \frac{MIt}{nF} = \frac{MQ}{nF}$$

Кулонометрический анализ позволяет определять вещества, не осаждающиеся на электродах или улетающие в атмосферу при электрохимической реакции.

Различают кулонометрию прямую и кулонометрическое титрование. Высока точность и чувствительность методов измерения электрического тока обеспечивает кулонометрическому анализу уникальную точность 0,1-0,001%, и чувствительность до $1 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-10}$ г. Поэтому кулонометрический анализ применяется для определения микропримесей и продуктов разрушения веществ, что важно при контроле их качества.

Для индикации т.э. при кулонометрическом титровании можно применять химический и инструментальные методы – добавление индикаторов, обнаружение окрашенных соединений фотометрическим или спектрофотометрическим путём.

В отличие от других методов анализа кулонометрия может быть полностью автоматизирована, что сводит к минимуму случайные ошибки определения. Эта особенность использована при создании автоматических кулонометрических титраторов – чувствительных приборов, применяющихся для особо точных анализов, когда другие методы оказываются недостаточно чувствительными. При анализе веществ, малорастворимых в воде, кулонометрию можно проводить на электродах из ацетиленовой сажи, являющейся хорошим адсорбентом и извлекающим такие вещества из реакционной среды с достаточной полнотой. Кулонометрическое титрование – перспективный метод инструментального анализа. Он может найти широкое применение для решения ряда специальных аналитических задач – анализа примесей, малых количеств лекарственных препаратов, определение в биологическом материале и окружающей среде токсических веществ, микроэлементов и других соединений.

3. Задачи аналитического контроля воздуха, организация контроля и его цели. Способы отбора проб воздуха (атмосферного, рабочей зоны) и использование физических и физико-химических методов для его анализа. Оценка качества воздуха по предельно-допустимым концентрациям.

Санитарно-микробиологическое исследование воздуха можно разделить на 4 этапа:
1) отбор проб;

2) обработка, транспортировка, хранение проб, получение концентрата микроорганизмов (если необходимо);

3) бактериологический посев, культивирование микроорганизмов;

4) идентификация выделенной культуры.

Отбор проб, как и при исследовании любого объекта, является наиболее ответственным. Правильное взятие проб гарантирует точность исследования. В закрытых

помещениях точки отбора проб устанавливаются из расчета на каждые 20 м² площади - одна пробы воздуха, по типу конверта: 4 точки по углам комнаты (на расстоянии 0,5 м от стен) и 5-я точка - в центре. Пробы воздуха забираются на высоте 1,6—1,8 м от пола - на уровне дыхания в жилых помещениях. Пробы необходимо отбирать днем (в период активной деятельности человека), после влажной уборки и проветривания помещения. Атмосферный воздух исследуют в жилой зоне на уровне 0,5—2 м от земли вблизи источников загрязнения, а также в зеленых зонах (парки, сады и т.д.) для оценки их влияния на микрофлору воздуха.

Следует обратить внимание на то, что при отборе проб воздуха во многих случаях происходит посев его на питательную среду.

Все методы отбора проб воздуха можно разделить на седиментационные и аспирационные.

Седиментационный - наиболее старый метод, широко распространен благодаря простоте и доступности, однако является неточным. Метод предложен Р. Кохом и заключается в способности микроорганизмов под действием силы тяжести и под влиянием движения воздуха (вместе с частицами пыли и капельками аэрозоля) оседать на поверхность питательной среды в открытые чашки Петри. Чашки устанавливаются в точках отбора на горизонтальной поверхности. При определении общей микробной обсемененности чашки с мясопептонным агаром оставляют открытыми на 5—10 мин или дольше в зависимости от степени предполагаемого бактериального загрязнения. Для выявления санитарно-показательных микробов применяют среду Гарро или Туржецкого (для обнаружения стрептококков), молочно-соловой или желточно-соловой агар (для определения стафилококков), суслоагар или среду Сабуро (для выявления дрожжей и грибов). При определении санитарно-показательных микроорганизмов чашки оставляют открытыми в течение 40—60 мин.

По окончании экспозиции все чашки закрывают, помещают в термостат на сутки для культивирования при температуре, оптимальной для развития выделяемого микроорганизма, затем (если этого требуют исследования) на 48 ч оставляют при комнатной температуре для образования пигmenta пигментообразующими микроорганизмами.

Седиментационный метод имеет ряд недостатков: на поверхность среды оседают только грубодисперсные фракции аэрозоля; нередко колонии образуются не из единичной клетки, а из скопления микробов; на применяемых питательных средах вырастает только часть воздушной микрофлоры. К тому же этот метод совершенно непригоден при исследовании бактериальной загрязненности атмосферного воздуха.

Более совершенными методами являются аспирационные, основанные на принудительном осаждении микроорганизмов из воздуха на поверхность плотной питательной среды или в улавливающую жидкость (мясо-пептонный бульон, буферный раствор, изотонический раствор хлорида натрия и др.). В практике санитарной службы при аспирационном взятии проб используются аппарат Кротова, бактериоуловитель Речменского, прибор для отбора проб воздуха (ПОВ-1), пробоотборник аэрозольный бактериологический (ПАБ-1), бактериально-вирусный электропреципитатор (БВЭП-1), прибор Киктенко, приборы Андерсена, Дьяконова, МБ и др. Для исследования атмосферы могут быть использованы и мембранные фильтры № 4, через которые воздух просасывается с помощью аппарата Зейтца. Большое разнообразие приборов свидетельствует об отсутствии универсального аппарата и о большей или меньшей степени их несовершенства.

Прибор Кротова. В настоящее время этот прибор широко применяется при исследовании воздуха закрытых помещений и имеется в лабораториях СЭС.

Принцип работы аппарата Кротова основан на том, что воздух, просасываемый через клиновидную щель в крышке аппарата, ударяется о поверхность питательной среды, при этом частицы пыли и аэрозоля прилипают к среде, а вместе с ними и

микроорганизмы, находящиеся в воздухе. Чашку Петри с тонким слоем среды укрепляют на вращающемся столике аппарата, что обеспечивает равномерное распределение бактерий на ее поверхности. Работает аппарат от электросети. После отбора пробы с определенной экспозицией чашку вынимают, закрывают крышкой и помещают на 48 ч в термостат. Обычно отбор проб проводят со скоростью 20-25 л/мин в течение 5 мин.

Таким образом, определяется флора в 100-125 л воздуха. При обнаружении санитарно-показательных микроорганизмов объем исследуемого воздуха увеличивают до 250 л.

Приемник перед забором пробы воздуха заполняется 3—5 мл улавливающей жидкости (водой, мясопептонным бульоном, изотоническим раствором хлорида натрия).

Прибор Речменского работает по принципу пульверизатора: при прохождении воздуха через узкое отверстие воронки жидкость из приемника через капилляр в виде капелек поднимается в цилиндр. Капли жидкости еще больше дробятся, ударяясь о стеклянную лопаточку и стенки сосуда, создавая облачко из мелких капелек, на которых и адсорбируются находящиеся в воздухе микроорганизмы. Насыщенные бактериями капли жидкости стекают в приемник, а затем опять диспергируются, что обеспечивает максимальное улавливание бактерий из воздуха. При работе прибор помещают под углом 15—25°, что обеспечивает стекание улавливающей жидкости в приемник. Скорость отбора проб воздуха через аппарат Речменского - 10-20 л/мин. По окончании работы жидкость из приемника забирают стерильной пипеткой и засевают (по 0,2 мл) на поверхность плотных питательных сред. Преимуществом бактериоуловителя Речменского является высокая эффективность улавливания бактериальных аэрозолей. Недостатки прибора заключаются в трудности его изготовления, нестандартности получаемых аппаратов, их большой хрупкости и сравнительно низкой производительности.

Большим преимуществом являются серийный выпуск этого прибора (что дало возможность оснастить им лаборатории СЭС), его портативность, более высокая производительность (20—25 л/мин). Колба прибора, в которую помещается улавливающая жидкость, изготавливается из термостойкого плексигласа, капилляр из нержавеющей стали. В колбу вмонтирован пульверизатор, вызывающий диспергирование улавливающей жидкости при просасывании воздуха. Такое устройство дает возможность легко очищать и стерилизовать колбу с диспергирующим устройством простым кипячением в течение 30 мин (автоклавирование недопустимо, так как оно вызывает деформацию цилиндра).

Перед забором проб воздуха в колбу вносят 5-10 мл улавливающей жидкости (чаще всего мясопептонный бульон) и устанавливают ее под углом 10°, что обеспечивает естественное стекание жидкости после диспергирования. Воздух, проходя через колбу и пульверизатор, вызывает образование мелких капелек улавливающей жидкости, на которых оседают микроорганизмы. Прибор ПОВ-1 применяется для исследования воздуха закрытых помещений на общую микробную обсемененность, для обнаружения патогенных бактерий (например, микобактерий туберкулеза) и респираторных вирусов в воздухе больничных палат.

Пробоотборник аэрозольный бактериологический (ПАБ-1). Механизм действия ПАБ-1 основан на принципе электростатического осаждения частиц аэрозоля (а следовательно, и микроорганизмов) из воздуха при прохождении его через прибор, в котором эти частицы получают электрический заряд и осаждаются на электродах с противоположным знаком. На электродах для улавливания аэрозолей помещают в горизонтальном положении металлические поддоны с твердыми средами в чашках Петри или жидкой питательной средой (15—20 мл). Прибор переносной с большой производительностью 150-250 л/мин, т.е. за 1 ч можно отобрать 5—6 м³ воздуха. Его рекомендуют применять для исследования больших объемов воздуха при обнаружении условно-патогенных и патогенных микроорганизмов, например, при выявлении в воздухе палат больниц возбудителей внутрибольничных инфекций (*Pseudomonas aeruginosa*, *Staph*,

aureus и др.), определении сальмонелл и эшерихий в атмосферном воздухе в местах дождевания при орошении земледельческих полей сточными водами.

Бактериально-вирусный электропреципитатор (БВЭП-1)

Прибор основан на аспирационно-ионизационном принципе действия. БВЭП-1 состоит из осадительной камеры, в которую вмонтированы электроды: отрицательный в виде приводящей трубки, через которую поступает воздух (и частицы аэрозоля соответственно заряжаются отрицательно), и положительный, на котором оседают бактерии.

Прибор МБ. Этот прибор служит не только для определения общей микробной обсемененности, но и для отбора проб воздуха с аэрозольными частицами различных размеров. Прибор МБ построен по принципу «сита» и представляет собой цилиндр, разделенный на 6 горизонтальных полос, на каждую из которых помещают чашки Петри с МПА. Воздух просасывается, начиная с верхней ступени, в пластине которой отверстия самые крупные, и чем ниже ступень, тем меньше размером отверстия (через последние проходят только тонкодисперсные фракции воздушного аэрозоля). Прибор рассчитан на улавливание частиц аэрозоля размером более 1 мкм при скорости отбора воздуха 30 л/мин. Уменьшение числа отверстий обеспечивает более равномерное распределение по питательной среде аэрозоля из воздуха. Для улавливания еще более мелких частиц аэрозоля можно добавлять дополнительно фильтр из фильтрующего материала АФА.

При использовании любого из перечисленных приборов получаемые результаты являются приблизительными, однако они дают более правильную оценку обсемененности воздуха в сравнении с седиментационным методом. Поскольку и отбор и санитарно-микробиологические исследования воздуха не регламентированы ГОСТ, то можно использовать любой прибор для оценки бактериальной загрязненности воздуха. Во многих случаях отбор проб совмещен с этапом посева.

Для снижения численности микроорганизмов в воздухе закрытых помещений применяют следующие средства:

- химические - обработка озоном, двуокисью азота, распыление молочной кислоты,
- механические - пропускание воздуха через специальные фильтры,
- физические - ультрафиолетовое облучение.

Определение общей численности сапрофитных бактерий

Общая бактериальная обсемененность воздуха или микробное число - это суммарное количество микроорганизмов, содержащихся в 1 м³ воздуха. Для определения общего количества бактерий в воздухе закрытых помещений забирают две пробы (объемом по 100 л каждая) на чашки Петри с МПА при помощи любого прибора (чаще всего аппарата Кротова), либо седиментационным методом, расставляя чашки с питательной средой по принципу конверта. Чашки с посевом помещают в термостат на сутки, а затем на 48 ч оставляют при комнатной температуре. Экспозиция чашек с посевами на свету дает возможность подсчитать раздельно количество пигментных колоний (желтых, белых, розовых, черных, оранжевых и др.), количество спорообразующих бацилл, грибов и актиномицетов.

Подсчитывают количество колоний на обеих чашках, вычисляют среднее арифметическое и делают перерасчет на количество микроорганизмов в 1 м³ воздуха. Бациллы образуют колонии, как правило, крупные, круглые, с неровными краями, сухие, морщинистые. Колонии грибов с пушистым налетом (*Mycog* и *Aspergillus*) и плотные - зеленоватые или сероватые (*Penicillium*). Актиномицеты образуют беловатые колонии, вросшие в агар. Количество каждой группы колоний (пигментных, беспигментных, плесеней, бацилл, актиномицетов) выражают в процентах по отношению к общему числу.

При определении микробного числа методом седиментации по Коху подсчитываются колонии, выросшие на МПА в чашках Петри, и расчет ведется по В.Л. Омелянскому. Если придерживаться этой методики, на чашку площадью 100 см² за 5 мин оседает такое количество микробов, которое содержится в 10 л воздуха.

Определение стафилококков

Стафилококки являются одним из наиболее распространенных микроорганизмов в воздухе закрытых помещений, что обуславливается значительной устойчивостью их к различным факторам окружающей среды. Обнаружение патогенных стафилококков в воздухе закрытых помещений имеет санитарно-показательное значение и свидетельствует об эпидемическом неблагополучии. Отбор проб воздуха проводится с помощью аппарата Кротова в количестве 250 л на 2—3 чашки с молочно-желточно-солевым агаром (или молочно-солевым, желточно-солевым) и на чашку с кровяным агаром. Чашки инкубируют при температуре 37°C в течение 48 ч. Изучают культуральные признаки всех видов колоний, из подозрительных готовят мазки и окрашивают по Граму.

Помимо качественной характеристики отдельных колоний, подсчитывают количество выросших колоний стафилококков в 1 м³ воздуха.

Определение стрептококков

Стрептококки также являются санитарно-показательными микроорганизмами воздуха, в который они попадают от больных скарлатиной, тонзиллитами, ангиной и носителей стрептококков. Отбор проб воздуха при исследовании на наличие а- и р-гемолитических стрептококков производят с помощью аппарата Кротова на чашки с кровяным агаром, средами Гарро и Туржецкого. Забирают 200—250 л воздуха, чашки с посевами выдерживают в термостате 18—24 ч и затем еще 48 ч при комнатной температуре (после предварительного просмотра и учета). Идентификацию проводят по общепринятой методике.

Определение патогенных микроорганизмов в воздухе

Ввиду малой концентрации патогенных микроорганизмов в воздухе закрытых помещений, их выделение является достаточно трудной задачей.

При расшифровке внутрибольничных инфекций определяют в воздухе присутствие стафилококков, стрептококков, синегнойной палочки, сальмонелл, протеев и др. Отбор проб воздуха производят с помощью ПАБ-1 в объеме не менее 1000 л. Посев производят на соответствующие элегтивные среды. Если используется жидкая среда как улавливающая жидкость, то пробирку с жидкостью помещают в термостат на сутки для подращивания (получение накопительной культуры), а затем высеваю на элегтивную среду.

При исследовании воздуха на наличие микобактерий туберкулеза отбор проб производят с помощью прибора ПОВ-1 в объеме 250—500 л воздуха. В качестве улавливающей жидкости берут среду Школьниковой, которую затем обрабатывают 3% раствором серной кислоты (для подавления сопутствующей микрофлоры) и центрифицируют. Осадок засевают в пробирки на одну из яичных сред, чаще среду Левенштейна - Иенсена. Инкубируют при 37°C до 3 мес. Отсутствие роста в течение 3 мес дает возможность выдать отрицательный ответ. Пробирки первый раз просматривают через 3 нед, затем каждые 10 дней. Выделенную культуру идентифицируют, определяют ее вирулентность (заражением морских свинок - биопроба) и при необходимости определяют устойчивость к лекарственным препаратам.

При определении в воздухе коринебактерий дифтерии для посева воздуха используют чашки со средой Клауберга.

В последние годы определяют в атмосферном воздухе в районах дождевания земледельческих полей, при орошении их сточными водами, сальмонеллы в случае появления заболевания среди персонала станций орошения или населения. Отбор проб производят с помощью аппарата Кротова на чашки с висмут-сульфитным агаром. Исследуют не менее 200 л воздуха. Выделенная культура идентифицируется по обычной схеме определения сальмонелл.

В связи с развитием микробиологической промышленности возникла необходимость исследования воздуха с целью обнаружения грибов-продуцентов при производстве антибиотиков, ферментных препаратов, при изготовлении кормовых

дрожжей и др. Для исследования воздуха на плесневые грибы рода *Candida* отбор проб производят с помощью аппарата Кротова в объеме от 100 до 1000 л на чашки со средой Чапека, суслоагаром (для обнаружения плесневых грибов) и с метабисульфит-натрий-агаром (МБС-агар) с добавлением антибиотиков (для обнаружения дрожжеподобных грибов рода *Candida*). Чашки инкубируют в термостате при температуре 26—27°C в течение 3—4 сут (для плесневых грибов) и при 35—37°C в течение 2—3 сут (для грибов - продуцентов и дрожжеподобных рода *Candida*). Идентификация проводится с учетом особенностей плодоносящих гиф и характера мицелия. Считают, что концентрация дрожжеподобных грибов в количестве 500—600 клеток в 1 м³ воздуха рабочего помещения является предельной, превышение ее ведет к развитию аллергических реакций у рабочих.

Особенностью нормирования качества атмосферного воздуха является зависимость воздействия загрязняющих веществ, присутствующих в воздухе, на здоровье населения не только от значения их концентраций, но и от продолжительности временного интервала, в течение которого человек дышит данным воздухом.

Предельно допустимая концентрация максимально разовая (ПДК_{м.р.}) - максимальная 20 - 30 минутная концентрация, при воздействии которой не возникают рефлекторные реакции у человека (задержка дыхания, раздражение слизистой оболочки глаз, верхних дыхательных путей и др.).

Предельно допустимая концентрация среднесуточная (ПДК_{сс}) - это концентрация вредного вещества в воздухе населенных мест, которая не должна оказывать на человека прямого или косвенного воздействия при неограниченно долгом (годы) вдыхании. Таким образом, ПДК_{сс} рассчитана на все группы населения и на неопределенно долгий период воздействия и, следовательно, является самым жестким санитарно - гигиеническим нормативом, устанавливающим концентрацию вредного вещества в воздушной среде.

Предельно допустимая концентрация вредного вещества в воздухе рабочей зоны (ПДК_{рз}) - концентрация, которая при ежедневной (кроме выходных дней) работе в течение 8 часов, или при другой продолжительности, но не более 41 часа в неделю, на протяжении всего рабочего стажа не должна вызывать заболевания или отклонения в состоянии здоровья, обнаруживаемые современными методами исследования, в процессе работы или в отдаленные сроки жизни настоящего и последующего поколений. Рабочей зоной следует считать пространство высотой до 2 м над уровнем пола или площади, на которой находятся места постоянного или временного пребывания рабочих.

Как следует из определения, ПДК_{рз} представляет собой норматив, ограничивающий воздействие вредного вещества на взрослую работоспособную часть населения в течение периода времени, установленного трудовым законодательством. ГН 2.2.5.686-98 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

По характеру воздействия на организм человека вредные вещества можно разделить на группы: раздражающие (хлор, аммиак, хлористый водород и др.); удручающие (оксид углерода, сероводород и др.); наркотические (азот под давлением, ацетилен, ацетон, четыреххлористый углерод и др.); соматические, вызывающие нарушения деятельности организма (свинец, бензол, метиловый спирт, мышьяк).

Согласно требованиям санитарных норм и Системы стандартов безопасности труда, на предприятиях должен осуществляться контроль содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны (охрана труда). Там, где применяются высокоопасные вредные вещества первого класса - контроль непрерывный, с помощью автоматических самопишущих приборов, выдающих сигнал при превышении пак. Там, где применяют вредные вещества второго, третьего и четвертого классов, должен осуществляться периодический контроль путем отбора и анализа проб воздуха. Отбор производят в зоне дыхания в радиусе до 0,5 м от лица работающего; берется не менее пяти проб в течение смены. К вредным веществам одностороннего действия относят вредные вещества,

близкие по химическому строению и характеру биологического воздействия на организм человека.

При одновременном выделении в воздух рабочей зоны помещений нескольких вредных веществ, не обладающих однонаправленным характером действия, количество воздуха при расчете общеобменной вентиляции следует принимать по тому вредному веществу, для которого требуется подача наибольшего объема чистого воздуха.

В нашей стране ПДК устанавливают санитарные органы Минздрава России. Периодически, в соответствии с уровнем развития медицинских знаний ПДК пересматривают, как правило, в сторону ужесточения. Так, например, до 1968 г. действовали нормы, предусматривающие ПДК бензола 20 мг/м³. Клинико-гигиенические исследования выявили случаи неблагоприятного воздействия таких его концентраций на организм человека. Это послужило основанием к снижению ПДК бензола до 5 мг/м³. В общем, можно сказать, что все предельно допустимые концентрации стремятся к некоторым пределам, называемым обычно предельно допустимыми экологическими концентрациями (ПДЭК). Имеются в виду концентрации вредных веществ, не оказывающие вредного влияния (ближайшего или отдаленного) на экологические системы, т. е. на совокупность живых организмов, среду обитания и их взаимосвязь. В настоящее время ПДК установлены для воздуха рабочей зоны более чем для 850 веществ.

ПДК для воздуха жилых помещений, помещений школ, дошкольных учреждений и общественных зданий - 0,0003 мг/куб.м. ПДК для производственных объектов, учебных лабораторий ВУЗов и НИИ - 0,0017 мг/куб.м, т.е. 30% среднесменной ПДК рабочей зоны, равной 0,005 мг/куб.м (ГОСТ 12.1.005-76 «Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования»).

Класс опасности - показатель, характеризующий степень опасности для человека веществ, загрязняющих атмосферный воздух. По степени воздействия на организм вредные вещества подразделяют на четыре класса опасности ГОСТ 12.1.007-76 «Классификация и общие требования безопасности»:

Класс опасности	Степень опасности
I	чрезвычайно опасные вещества
II	высокоопасные вещества
III	умеренно опасные вещества
IV	малоопасные вещества

1. 5 Лекция № 5 (2 часа).

Тема: «Почва как объект физических и физико-химических методов анализа»

1.5.1 Вопросы лекции:

- Образование почвенного слоя, его структура, свойства и функции.
- Основные типы почв, их механический состав и агрохимическая характеристика.
- Химический состав почв, содержание органического вещества и гумуса в почве, состав и свойства гумусовых веществ.

1.5.2 Краткое содержание вопросов:

- Образование почвенного слоя, его структура, свойства и функции.**

Образование и развитие почвы. Почва представляет собой сложное образование. Толщина почвенного слоя в умеренных широтах на равнинах не превышает 1,5—2,5 м. В горных районах мощность ее измеряется долями метра.

В составе почвы можно выделить три фазы: *твердую*, *жидкую* и *газообразную*. Эти фазы глубоко проникают одна в другую и находятся в постоянном взаимодействии. В состав твердой фазы входят минеральные и органические вещества. Их растворимые формы образуют почвенный раствор. В последний переходит также часть газообразных веществ, входящих в состав почвенного воздуха.

Развитие почвы неразрывно связано с материнской (почвообразующей) породой. Ею может являться любая находящаяся на поверхности горная порода (гранит, известняк, песок и др.)- Процесс превращения горной породы в почву очень длителен.

Скальные породы заселяются микроорганизмами (бактерии, плесневые грибки, актиномицеты) задолго до того как они превращаются в обломочные массы. Эти микроорганизмы обладают способностью синтезировать углекислоту и азот атмосферы. Выделяемые ими кислотные вещества способствуют разложению минералов горной породы. Этой стадии соответствует

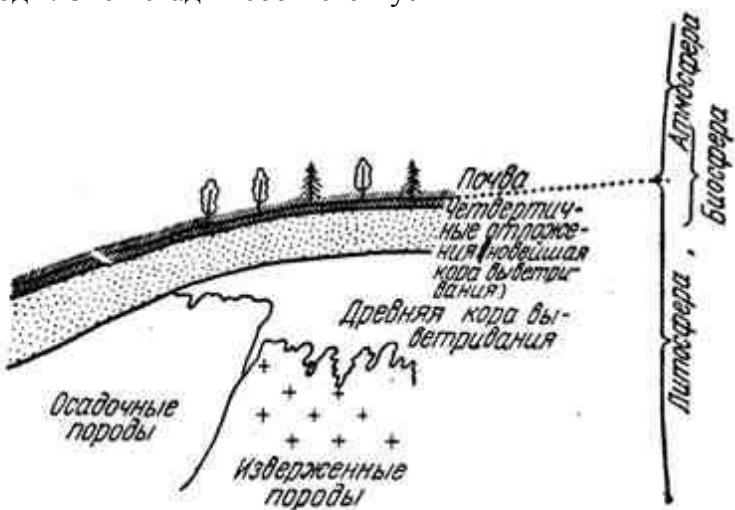


Рис. 50. Соотношение почвы и коры выветривания

первичный (примитивный) процесс почвообразования.

Следующая стадия почвообразования начинается после поселения лишайников и мхов. На горную породу они воздействуют корневой системой чисто механическим путем, расщепляя минеральные зерна. В трещинах пород происходит накопление *мелкозема*, представляющего смесь мелких обломков породы и продуктов синтеза органоминеральных соединений, выделяемых бактериями, лишайниками и мхами.

Образование рыхлой минеральной почвенной массы связано также с процессами химического и физического *выветривания* (гипергенеза), которые интенсивно проявляются на поверхности земли и тесно переплетаются с биологическими процессами. Соотношение почвы и коры выветривания показано на рис. 50.

На дальнейшей стадии развития почвы при воздействии высших растений происходит накопление органических веществ и последующее их разрушение. В верхнем слое почвы накапливаются зольные элементы, образуется специфическое органическое вещество — почвенный перегной (гумус), который определяет плодородие почвы.

Химические свойства почвы. Для элементарного химического состава почвы характерно преобладание таких элементов, как O₂ (55%); Si (20%); Al (7%); H (5%); C (5%). Содержание Ca, Fe, K, Na, Mg не превышает в сумме 1—5%. Химические соединения представлены в почве преимущественно минеральными кислотами и их солями, а также органическими соединениями.

Химические свойства почвы во многом определяются минеральными особенностями почвообразующих пород. В процессе химического выветривания происходят значительные изменения элементарного и минерального состава горных пород. Минералогический состав почвы представлен первичными и вторичными минералами.

Первичными минералами называют такие, которые перешли неизменными из горных пород в почву (преимущественно магматические и метаморфические). В химическом отношении это окислы (кварц, гематит и др.), силикаты (роговая обманка, авгит), алюмосиликаты (ортоклаз, слюды), сульфиды, фосфаты и др.

Первичные минералы в процессе выветривания подвергаются дальнейшему преобразованию. Главными здесь являются не только физические факторы (периодичность нагревания), но и химические изменения, связанные с действием атмосферной воды, насыщенности кислородом и углекислотой (процессы гидратации, окисления и растворения).

Химическое выветривание влияет также на изменение физического состояния минералов. Минералы дробятся до размеров частиц в 0,01—0,0001 мм, теряют кристаллическую форму и переходят в дисперсное или аморфное состояние.

При разрушении первичных минералов образуются *вторичные минералы* — относительно простые продукты выветривания. Среди них можно выделить такие группы: 1) гидраты окислов кремния, железа и алюминия и др., находящиеся в аморфном дисперсном состоянии (размеры частиц 0,1—0,01); 2) алюмо- и феррисиликаты с различным соотношением окислов кремнезема вторичных глинистых минералов (типа каолинита) и биолитов (опал, халцедон); 3) подвижные углекислые, сернокислые, хлористые соли кальция, магния, натрия, которые образуют в почве значительные скопления в виде гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), кальцита (CaCO_3), натрита ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), сильвина (KC1) и др.

Почвенные соли отличаются разной степенью растворимости. Легкорастворимыми являются нитраты, хлориды, сульфаты калия, натрия и магния. Все эти соли за исключением нитратов вредны для растений. К среднерастворимым относятся сульфаты кальция, к труднорастворимым — карбонаты и фосфаты кальция. При взаимодействии указанных солей с водой образуется *почвенный раствор*, являющийся наиболее подвижной и активной частью почвы, так как вещества в нем находятся в молекулярном и коллоидальном состоянии.

Органическая часть почвы. Неотъемлемой частью почвы являются содержащиеся в ней органические соединения. Образование их связано с воздействием на почву растений и микроорганизмов. Роль растений сводится к синтезированию органических соединений и минеральных, которые используются ими для питания.

Органическая часть почвы представлена как азотосодержащими, так и безазотистыми органическими соединениями. Они накапливаются в почве при разложении растительных и животных остатков, а также в процессе жизнедеятельности самих организмов (например, жиры, углеводы, белки, аминокислоты, дубильные вещества, смолы и др.). Количество подобных соединений в почве достигает 15%.

Основную массу органических веществ почвы (85%), определяющую ее плодородие, составляют специфические органические соединения, называемые *почвенным гумусом*. Образование гумуса происходит под воздействием микроорганизмов. Роль микроорганизмов в почвообразовании очень велика. Делая такую оценку, следует исходить из того количества микроорганизмов, которые находятся в почве. Подсчитано, что в 1 г подзолистой почвы развивается до 0,6 млрд. бактерий, в черноземной почве 2,5 млрд. Вес живой массы бактерий на 1 га площади почвы составляет от 2 до 5 т.

В зависимости от воздушных условий почвенной среды микроорганизмы можно подразделить на две группы: 1) *аэрофы* (грибы, актиномицеты, бактерии), жизнедеятельность которых проявляется при достаточном доступе кислорода; 2) *анаэрофы*, развивающиеся при недостатке или полном отсутствии кислорода.

Необходимый для дыхания кислород анаэробы получают от различных химических кислородных соединений. Анаэробные условия создаются в застойных водоемах, на болоте, в переувлажненной почве.

В аэробных и анаэробных условиях разложение органических остатков происходит по-разному. Так, в аэробных условиях этот процесс протекает быстро, до полной минерализации с образованием простых окислов (гидратов) и солей. При анаэробном процессе разложение растительной массы осуществляется медленно, с неполной минерализацией. Конечным продуктом этого процесса является образование закисных соединений, органических кислот и газов (метан, аммиак, сероводород, углекислый газ и др.).

Роль микроорганизмов сводится не только к разложению растительных остатков, но и к закреплению атмосферного азота. Бактерии, усваивающие азот (азотофиксаторы), превращают его в белки и способствуют закреплению в почве.

В почве одновременно с разложением органической массы происходит синтез высокомолекулярных перегнойных веществ при участии окислительных ферментов, которые выделяют микроорганизмы. Основу гумуса составляют *перегнойные кислоты*, образованные в результате аэробного или анаэробного разложения травянистых растений и древесных остатков. Содержание гумуса в почве зависит от накопления мертвого органического вещества. Наибольшее его количество образуется под лесом и луговой растительностью.

Гумус оказывает большое влияние на многие физические свойства почвы. Так, содержащиеся в почве гумусовые кислоты определяют ее серый или черный цвет. Свертывание гумусовых коллоидов приводит к цементации почвенных частиц и образованию почвенной структуры. Гумус оказывает также большое влияние на плодородие почвы, так как содержит многие в доступной форме элементы (C, N, P), служащие источником питания для растений.

Наиболее важным химическим свойством почвы является ее поглотительная способность.

Поглотительная (обменная) способность почвы связана с образованием почвенных коллоидов. Под почвенными коллоидами понимают ту часть почвы, которая состоит из мельчайших частиц, с диаметром, измеряемым долями микрона (0,1—0,001 мк). Почвенные коллоиды образуются двумя путями: путем дробления горных пород при физическом выветривании и в процессе реакций при химическом выветривании. Для почвенных коллоидов характерно состояние золя и геля. Для почвообразования особенно важен процесс коагуляции

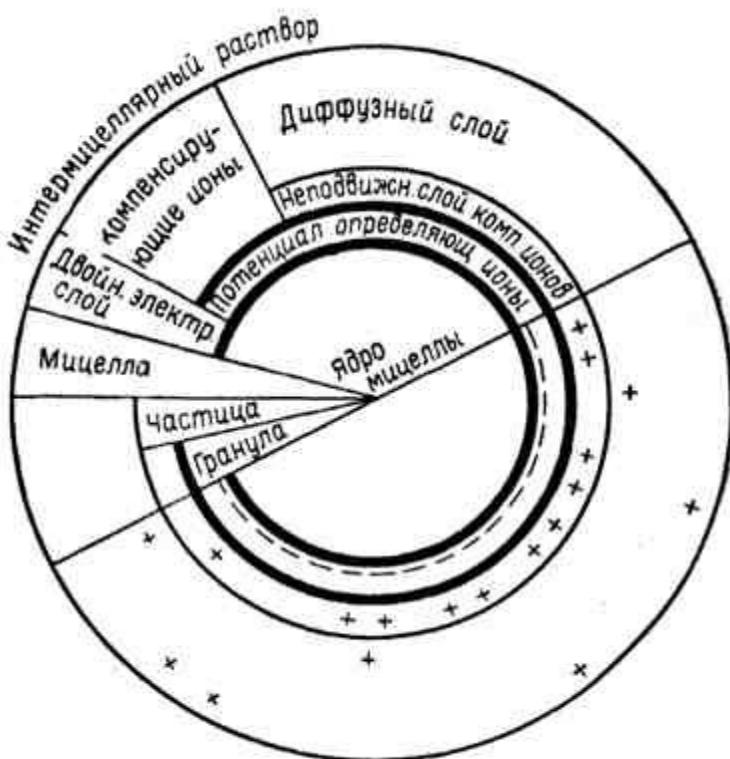


Рис. 51. Строение почвенной мицеллы

золя, так как при этом прекращается движение почвенных частиц и происходит их закрепление в почве. Основной причиной, вызывающей коагуляцию почвенных коллоидов, является действие электролитов. Энергичными коагуляторами почвенных растворов являются катионы Al^{+++} ; Fe^{++} ; Ca^{++} ; Mg^{++} , которые особенно широко распространены в почве.

Почвенные коллоиды играют большую роль в развитии почвы, оказывают цементирующее воздействие, скрепляя песчаные, пылеватые и иловатые частицы. Поэтому чем богаче представлены в почве коллоиды, тем прочнее почвенные агрегаты и почва меньше распыляется при механической обработке.

Под обменной поглотительной способностью почвы понимают ее способность задерживать в своем составе минеральные и органические соединения, находящиеся в растворенном состоянии. Поглотительная способность почвы проявляется прежде всего по отношению к электролитам, находящимся в почвенном растворе. Ионы притягиваются к почвенным частицам под воздействием сил натяжения. Одновременно они вступают в обменные реакции с ионами, находящимися на поверхности почвенных коллоидальных частиц. В результате этих обменных реакций изменяется состав как почвенного раствора, так и самих почвенных частиц. Так в почве происходит избирательное накопление различных веществ.

Чтобы понять механизм поглотительной способности почвы, рассмотрим строение отдельной коллоидальной частицы почвы (мицеллы). В пределах мицеллы (рис. 51) выделяют: 1) ядро — агрегат молекул аморфного или кристаллического вещества; 2) внутренний слой потенциал определяющих ионов; 3) неподвижный слой компенсирующих ионов; 4) диффузный слой ионов, в который входят поглощаемые ионы из раствора и замещают ионы с противоположным зарядом.

Для примера рассмотрим поглощающий комплекс черноземной почвы. В коллоидальной части черноземов содержатся в большом количестве катионы Ca^{++} и Mg^{++} . При введении в эту почву раствора KCl начинается замещение этих катионов по правилу эквивалентности. Таким образом ионы Ca^{++} и Mg^{++} вытесняются из диффузного слоя и образуют растворимые соли (рис. 52).

Изучение поглотительной способности почв помогло объяснить многие ее особенности: плодородие, причины засоления и др., а также наметить пути улучшения почв, разработать систему удобрений.

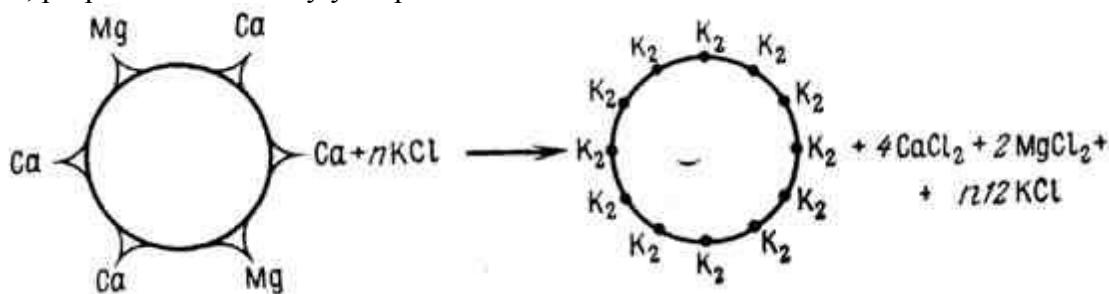


Рис. 52. Схема обменных реакций в поглощающем комплексе черноземов

Физические свойства почвы. Почвы в отличие от горных пород обладают особыми физическими свойствами. Эти свойства во многом зависят от преобладания в ней частиц определенного размера — *фракций*. Фракции с диаметром частиц более 3 мм составляют каменистую часть почвы; 3—0,5 мм песок; 0,05—0,001 мм — пыль; менее 0,001 мм — ил.

Для характеристики физического состава почвы особенно важно учесть её механический состав. При определении механического состава устанавливается соотношение в почве *физического песка* (фракций >0,01 мм) и физической глины (фракции >0,01 мм). Классификация почв по механическому составу (по Качинскому) представлена в табл. 4

Таблица 4

Содержание физической глины, %	Содержание физического песка, %	Название почвы по механическому составу
0—10	100—90	Песчаные
10—20	90—80	Супесчаные
20—50	80—50	Суглинистые
50—80	50—20	Глинистые

Механический состав определяет водно-физические свойства почв. Так, каменистые почвы не обладают способностью удерживать влагу.

Песок имеет очень слабую водоудерживающую способность. Напротив, пылеватые почвы обладают хорошими водоподъемными свойствами.

Механический состав имеет большое значение для агротехнической характеристики почв. Само название почв «тяжелые» (глинистые и суглинистые) и «легкие» (супесчаные и песчаные) указывает на степень трудности их механической обработки.

Данные о механическом составе учитываются также в классификациях почв при их картографировании. На почвенных картах всех масштабов особым знаком всегда показываются основные группы

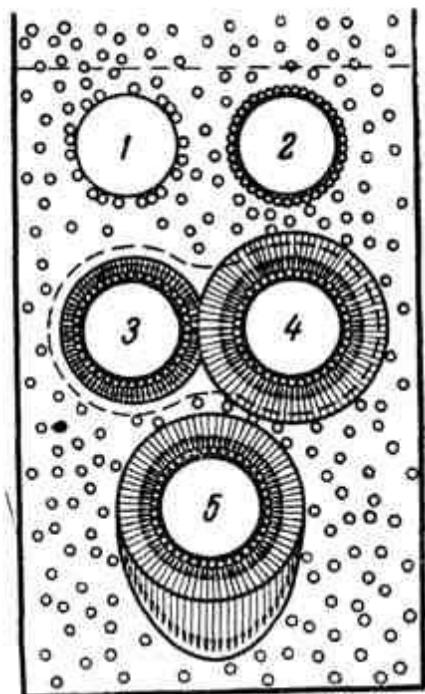


Рис. 53. Виды почвенной воды:

1 — гигроскопической; 2 — максимальной гигроскопической; 3 и 4 — пленочной; 5 — гравитационной

почв, различающиеся по механическому составу.

Физические свойства почвы проявляются также в ее водных свойствах, которые определяют ее естественное увлажнение. Вода в почве может находиться в трех физических состояниях: твердом, парообразном и жидким.

В твердом виде вода практически не оказывает влияния на почвообразовательный процесс.

Парообразная влага накапливается в почве за счет испарения и ее движение зависит от упругости пара и теплового расширения почвенного воздуха, составной частью которого она является. В отличие от нее *гигроскопическая влага* накапливается в почве за счет сил молекулярного притяжения твердых почвенных частиц. Эти формы воды для растений не доступны.

Форма жидкой воды в почве различна. *Пленочная вода* окружает почвенные частицы и удерживается силами молекулярного притяжения. Это подвижная форма воды, но растениями она почти неусвояема (рис. 53). Наибольшее значение для развития почвообразовательных процессов и питания растений имеет гравитационная и капиллярная вода.

Гравитационная вода движется между структурными отдельностями сверху вниз под влиянием силы тяжести и во многом зависит от механического состава и структурности почвы. *Капиллярная вода* заполняет поры внутри структурных отдельностей и удерживается капиллярными силами. Она передвигается в почве во всех направлениях и относится к числу усвояемой растениями.

Названные виды почвенной воды определяют естественное увлажнение почвы. Влаге принадлежит важная роль в почвообразовании, так как она обусловливает движение растворенных минеральных веществ, развитие микробиологических процессов, выветривание минералов.

2. Основные типы почв, их механический состав и агрохимическая характеристика.

Дерново-подзолистые почвы имеют кислую реакцию, значительную обменную кислотность (1-2 мэkv на 100 г), SO-90% величины которой приходится на обменный Al, а также гидролитическую кислотность (3-6 мэkv на 100 г), низкую емкость поглощения (5-15 мэkv) и степень насыщенности основаниями (30-70%). Большая часть этих почв нуждается в известковании.

Для дерново-подзолистых почв характерно низкое содержание гумуса, общего азота и фосфора и резкое снижение их количества с глубиной профиля. Агрохимические свойства этих почв сильно варьируют в зависимости от механического состава и степени окультуренности.

Большинство дерново-подзолистых почв характеризуется сравнительно низким содержанием усвояемых (минеральных) форм азота и подвижного фосфора, а песчаные и супесчаные почвы - также и калия.

С повышением степени окультуренности почв (при систематическом применении органических и минеральных удобрений, известковании и т. д) снижается кислотность, увеличивается содержание гумуса и общего азота, подвижного фосфора и обменного калия, повышается их плодородие.

Дерново-подзолистые почвы обычно бедны элементами питания, но достаточно увлажнены, применение органических и минеральных удобрений дает на них высокий эффект. Из минеральных удобрений наиболее эффективны азотные, а на слабоокультуренных почвах также фосфорные удобрения. На песчаных и супесчаных почвах эффективно применение калийных, а также магнийсодержащих удобрений.

Серые лесные почвы в зависимости от мощности гумусового горизонта, содержания гумуса и выраженности признаков оподзоливания подразделяют на светло-серые, серые и темно-серые, отличающиеся по агрохимическим свойствам.

От светло-серых к серым и темно-серым почвам увеличиваются мощность гумусового горизонта, содержание гумуса, сумма обменных оснований и степень насыщенности основаниями, уменьшается кислотность. Серые лесные почвы обычно имеют невысокое содержание усвояемых соединений азота, подвижного фосфора и калия, но оно может сильно колебаться в зависимости от степени окультуренности и предшествующей удобренности почвы.

Необходимо систематическое применение органических и минеральных удобрений, а на светло-серых почвах с кислой реакцией, кроме того, и известкование. Эффективность минеральных удобрений наиболее высокая в западных провинциях зоны и несколько ниже в центральном и особенно восточном районах.

В повышении урожаев сельскохозяйственных культур на серых лесных почвах ведущая роль принадлежит азотным удобрениям, на втором месте по эффективности стоят фосфорные удобрения, слабее действуют калийные, применение которых, однако, необходимо под картофель, сахарную свеклу и для получения высоких урожаев зерновых культур.

Черноземы по сравнению с другими почвами характеризуются более высоким естественным плодородием, имеют мощный гумусовый горизонт, значительно больше содержат гумуса и общею азота в пакетном горизонте с постепенным снижением их по профилю.

Валовой запас гумуса и азота в слое 0-20 см составляет соответственно 60-220 и 3-15 т на 1 га, а в метровом слое - в 3-4 раза больше. Общее содержание фосфора (P_2O_5) колеблется от 0,1 до 0,3%, а валовой запас его 2-4,5 т на 1 га. Реакция этих почв близка к нейтральной или слабощелочной (рН 6-8), обменная кислотность, как правило, отсутствует, гидролитическая кислотность колеблется от 0 до 4 мэkv на 100 г. Черноземы имеют высокую емкость поглощения и степень насыщенности основаниями. У типичного чернозема наибольшая мощность гумусового горизонта, более высокое содержание

гумуса, общего азота, фосфора и валовые их запасы (соответственно 120-220, 7-15 и 3,5-4,5 т на 1 га), а также емкость поглощения. К северу - у выщелоченного чернозема и к югу - у обыкновенного и особенно южного черноземов эти показатели снижаются. Реакция почвы слабокислая у выщелоченного чернозема и слабощелочная у обыкновенного и южного, у которых также выше степень насыщенности основаниями, и незначительная или вовсе отсутствует гидролитическая кислотность. У выщелоченных черноземов гидролитическая кислотность достигает часто 3-5 мэв на 100 г. Все подтипы черноземов богаты калием, общее содержание его равно 2,5-3%, а валовой запас 45-60 т на 1 га. Несмотря на высокое потенциальное плодородие черноземов, обеспеченность их усвояемыми формами азота и подвижным фосфором, особенно старопахотных и слабо удобряемых почв, очень часто невысокая. Поэтому на этих почвах наблюдается высокая эффективность фосфорных, а при более благоприятных условиях увлажнения - и азотных удобрений. На старопахотных и слабо-удобряемых черноземах уменьшаются по сравнению с целинными запасы общего и обменного калия, поэтому на таких почвах, особенно под калиелюбивые культуры (сахарная свекла, картофель, подсолнечник и др.), эффективно применение калийных удобрений (вместе с азотными и фосфорными). Минеральные удобрения эффективнее в более увлажненных западных районах Черноземной зоны, в восточных районах (параллельно с ухудшением условий увлажнения) эффективность их снижается.

Каштановые почвы делятся на темно-каштановые, каштановые и светло-каштановые, которые отличаются по агрохимическим свойствам. Темно-каштановые почвы - переходные от черноземных к каштановым. Мощность гумусового горизонта достигает 45 см с постепенным уменьшением содержания гумуса по профилю. Карбонатный горизонт залегает на глубине 45-50 см. Реакция почвы слабощелочная, легкорастворимых солей мало и залегают они глубже 2-2,5 м.

У каштановых и светло-каштановых почв, которые распространены в более засушливых районах сухих степей, меньше мощность гумусового горизонта, ниже содержание гумуса и общего азота; более резкое снижение их с глубиной, карбонатный горизонт залегает выше (на глубине 30-40 и 25-30 см), реакция слабощелочная и щелочная (рН 7,2-8). Среди светло-каштановых почв много солонцеватых и сильносолонцеватых разностей. Для каштановых почв характерна различная степень засоления, но солевой горизонт обычно расположен на глубине 1 м и ниже. Из верхнего горизонта водорастворимые соли вымыты, содержание их (главным образом бикарбонатов Ca и Mg) небольшое (сотые доли %). В солевом горизонте из водорастворимых солей преобладают сульфаты и хлориды. Каштановые почвы богаты калием, но имеют низкую обеспеченность подвижными формами азота и фосфора. Однако эффективность минеральных удобрений на этих почвах из-за недостатка влаги обычно низкая. В условиях богарного земледелия рекомендуется внесение небольших доз фосфорных удобрений в рядки при посеве зерновых культур. При орошении эффективность азотных и фосфорных удобрений резко повышается, но калийные удобрения малоэффективны. Для повышения плодородия солонцовых почв и солонцов рекомендуется применение гипса.

Сероземы подразделяются на три подтипа: светлые, типичные (обыкновенные) и темные. Земледелие на этих почвах ведется при орошении (без орошения возможно лишь на темных сероземах). Сероземы характеризуются высокой карбонатностью, малогумусностью и низким содержанием азота. Содержание гумуса в слое 0-20 см у светлых сероземов 1-1,5%, типичных - 1,5-3, темных - до 4-5%, а общее содержание азота соответственно 0,07-0,12%, 0,1-0,2, 0,35-0,40%. Валовой запас гумуса в слое 0-20 см колеблется от 30-40 у светлых сероземов до 120-150 т на 1 га у темных, а запас азота от 2-4 до 8-10 т на 1 га.

Общее содержание фосфора варьирует от 0,08 до 0,2%, а запас его от 2 до 6 т на 1 га, калия - соответственно 2,5-3% и 75-90 т на 1 га, т. е. валовой запас фосфора и калия в этих почвах весьма значительный. Сероземы имеют слабощелочную реакцию (рН 7,2-8),

относительно низкую емкость поглощения (9-30 мэkv у светлых, 12-15 - у типичных и 18-20 мэkv на 100 г у темных сероземов). Из суммы обменно-поглощенных катионов 80-90% составляет Ca^{2+} , 10-15% Mg^{2+} и 5-8% K^+ и Na^+ .

Для орошаемых сероземов характерна высокая биологическая активность и нитрификационная способность, но образующиеся нитраты интенсивно мигрируют (при поливах) по профилю почвы. Для повышения плодородия этих почв крайне важно систематическое применение органических и минеральных удобрений. Из минеральных удобрений на первом месте по эффективности стоят азотные, а затем фосфорные, которые весьма эффективны при низком содержании в почве подвижного фосфора. Калием сероземы обеспечены лучше, чем азотом и фосфором. Однако на длительно орошаемых и используемых для возделывания хлопчатника и других культур площадях возникает потребность и в калийных удобрениях, особенно при систематическом внесении высоких норм азотных и фосфорных удобрений.

3. Химический состав почв, содержание органического вещества и гумуса в почве, состав и свойства гумусовых веществ.

Органическое вещество почвы представлено живой биомассой (почвенная биота и живые корни растений), органическими остатками растений, животных, микроорганизмов, продуктами разной степени их разложения и специфически новообразованными гумусовыми веществами (гумусом).

Органическое вещество и его превращение в почве играют важную и разностороннюю роль в ее генезисе и формировании основных свойств, с которыми связаны развитие плодородия и фитосанитарные функции почвы. Изучение его состава, свойств, процессов трансформации, познание агрономического значения при земледельческом использовании почв издавна привлекали пристальное внимание исследователей. Без знания приемов регулирования содержания, состава и свойств органического вещества агроном не может максимально эффективно управлять почвенным плодородием.

ИСТОЧНИКИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ

Основными источниками органического вещества почвы являются отмершие остатки растений в виде надземной и корневой масс. Органические остатки почвенной фауны поступают в меньших количествах. Масштабы поступающих в почву органических остатков растений, их состав, соотношение надземной и корневой масс зависят от состава зональной растительности и местных условий, определяющих ее продуктивность.

Небольшое количество органических остатков поступает в почвы тундры (примерно 1 т/га); затем оно нарастает от северной тайги к южной и далее к лесам лесостепи и травянистой растительности луговых степей. При переходе к степным зонам величина опада снижается из-за сухости климата; в нем возрастает доля корнеопада. В пустынной зоне опад минимальный (1—2 т/га); он вновь резко возрастает, достигая больших количеств, в лесах влажных субтропиков и тропиков (20 т/га и более).

В агроценозах количество поступающих в почву органических остатков сельскохозяйственных растений уступает естественным ценозам. Это связано, с одной стороны, с меньшей их продуктивностью в большинстве случаев, с другой — с ежегодным отчуждением с урожаем значительной части синтезированного растениями органического вещества.

Так, при возделывании зерновых культур с урожаем зерна и соломы отчуждение составляет около 50 % всей органической массы растений. Поэтому поступление растительных остатков в почву после распашки целинных степей в агроценозах уменьшается в 3—4 раза.

В зависимости от возделываемых культур количество поступивших в почву органических остатков колеблется от 2—3 (пропашные) до 7—9 (многолетние травы) т/га в год.

Характер поступления органических остатков в почвенный профиль неодинаков: в лесах основное их количество поступает на поверхность почвы, а в травянистых сообществах значительная часть (от 25—30 до 80—90 %) поступает непосредственно в почву в виде отмерших корней. Различный характер поступления опада имеет важное значение при дальнейших процессах его превращения. Химический состав сухих органических остатков представлен углеводами, белками, лигнином, восками, смолами и другими веществами.

В составе сухого вещества органических остатков содержатся зольные элементы (от 0,1—3,0 до 5—10 %): калий, кальций, магний, кремний, фосфор, сера, железо и многие другие, в том числе микроэлементы.

От состава органических остатков зависят направление и темп их последующего превращения. Наиболее быстро трансформации (минерализации и гумификации) подвергается опад, богатый легкодоступными для микроорганизмов веществами (белками, аминокислотами, растворимыми углеводами) и основаниями (Ca, Mg). Растительные остатки, богатые лигнином, дубильными веществами, смолами (хвоя, древесина), разлагаются медленно. Из опада культурных растений быстрее разлагаются остатки бобовых трав и медленнее — солома злаковых.

ПРОЦЕССЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСТАТКОВ И ОБРАЗОВАНИЕ ГУМУСА

Органические остатки, поступая в почву или на ее поверхность, подвергаются различным превращениям: механическому измельчению почвенной фауной, физико-химическим и биохимическим изменениям под влиянием микроорганизмов, мезо- и макрофлоры почвы. Основными направлениями таких превращений являются минерализация органического вещества до конечных продуктов (CO_2 , H_2O и простых солей) и гумификация. При определенных условиях (избыток влаги, неблагоприятный состав опада, низкие температуры) можно наблюдать консервацию органических остатков в форме торфа. Кроме того, в процессе превращения органических остатков всегда образуются водорастворимые формы органических веществ. Такие формы превращения органического вещества могут иметь важное значение в генезисе некоторых почв (торфяные и др.), в миграции и аккумуляции веществ и других явлениях. Однако и для этих направлений трансформации органических остатков конечными стадиями превращений будут минерализация и гумификация. Образование гумусовых веществ связано с развитием процесса гумификации.

Гумификация — совокупность сложных биохимических, физико-химических и химических процессов превращения органических остатков в гумусовые вещества. Степень изученности процессов превращения органических остатков в гумусовые вещества не позволяет оформить в законченном виде теорию этого процесса. Существуют следующие три группы современных концепций процесса гумификации.

Конденсационная, или полимеризационная (Трусов, Кононова, Фляйг). Рассматривает гумификацию как процесс, состоящий из следующих звеньев:

1) образование исходных структурных единиц для формирования гумусовых веществ. Это продукты распада растительных тканей, отмерших микроорганизмов, их метаболизма и вторичного синтеза; все компоненты, включая простые соединения распада растительных тканей, могут быть источниками структурных единиц;

2) конденсация структурных единиц, осуществляемая путем окисления фенолов ферментами типа фенолоксидаз до хинонов, и взаимодействие последних с аминокислотами и пептидами;

3) поликонденсация (полимеризация) — химический процесс, характеризующий заключительное звено процесса гумификации.

Концепция биохимического окисления (Тюрин, Александрова). Рассматривает гумификацию как сложный биофизико-химический процесс превращения высокомолекулярных промежуточных продуктов распада органических остатков (белков,

лигнина, полиуглеводов, дубильных веществ и др.) в гумусовые вещества. Главное значение в этом процессе придают реакциям медленного биохимического (ферментативного) окисления, в результате которого и образуются высокомолекулярные гумусовые кислоты. В последующем они подвергаются постепенной ароматизации, т. е. возрастанию в их молекулах доли ароматических компонентов за счет отщепления неустойчивых компонентов в периферической части молекул новообразованных гумусовых кислот.

Л.Н.Александрова рассматривает как составное звено гумификации последующее взаимодействие гумусовых кислот с минеральными соединениями почвы и зольными продуктами минерализации органических остатков. При этом формируются различные по сложности строения, свойствам и молекулярным массам фракции гумусовых веществ. Наиболее высокомолекулярная часть образует гуминовые кислоты, а более дисперсная и менее сложная — фульвокислоты.

Биологическая концепция. Рассматривает гумусовые вещества как продукт синтеза различных микроорганизмов (Вильяме).

Микробиологами экспериментально доказана возможность образования темноокрашенных гумусоподобных соединений различными группами микроорганизмов. Можно предположить, что процесс гумификации в различных почвах включает как реакции конденсации и полимеризации, так и биохимического окисления.

Состав уже сформировавшихся гумусовых веществ постоянно обновляется за счет включения в их молекулы органических соединений в виде отдельных фрагментов. Такой процесс изменения гумусовых веществ называется фрагментарным обновлением гумуса. Количественной характеристикой процесса гумификации является коэффициент гумификации (K_g), показывающий, какая доля (в %) углерода органических остатков, претерпевающих превращения, трансформировалась в гумусовые вещества после полного разложения остатков. Величина K_g колеблется от единиц до десятков процентов и зависит от состава исходных растительных остатков, гидротермических, физико-химических (pH, Eh) и других условий их превращения. K_g соломистого навоза в среднем принят за 25 %.

СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВЫ

Органическое вещество почвы представлено двумя группами веществ: органическими остатками отмерших организмов (главным образом растений), в разной степени затронутых разложением, и продуктами их гумификации — гумусовыми веществами (гумусом).

Первая группа, называемая неспецифической частью гумуса, — это частично видимые невооруженным глазом остатки растений (и животных). Их содержание существенно варьирует и зависит от состава растений, условий их роста и разложения и т.д. В состав неспецифической части гумуса также входит небольшая часть (10—15 %), представленная веществами различных классов органических соединений — белков, углеводов, аминокислот, Сахаров, дубильных веществ, ферментов, веществ аллелопатической природы и др.

Основную часть органического вещества почв автоморфного ряда составляют специфические гумусовые вещества. Гумусовые вещества представляют собой смесь различных по составу и свойствам высокомолекулярных азотсодержащих органических соединений, имеющих общие части строения и общность некоторых свойств.

Общность строения, состава и свойств гумусовых веществ проявляется:

- 1) в наличии и строении циклических и алифатических фрагментов;
- 2) в большом разнообразии веществ по молекулярным массам (от 700—800 до сотен тысяч);
- 3) в общности элементного состава (C, O, N, H) с содержанием C от 30 до 62 % и азота от 2,5 до 5 % в различных группах и фракциях;
- 4) в кислотных свойствах, обусловленных карбоксильными группами;
- 5) в наличии негидролизуемого азота (25—30 % общего N);

6) в высокой способности к соле- и комплексообразованию.

По растворимости и экстрагируемости из почвы гумусовые вещества делятся на следующие группы (групповой состав гумуса): фульвокислоты (ФК), гуминовые кислоты (ГК) и гумин.

Фульвокислоты — наиболее растворимая группа гумусовых веществ, менее сложная по строению, с более низкими молекулярными массами по сравнению с гуминовыми кислотами, с высокой миграционной способностью; характеризуются повышенной кислотностью и способностью к комплексообразованию; наиболее светлоокрашенная часть гумуса; преобладают в подзолистых, дерново-подзолистых, сероземах, красноземах и некоторых почвах тропиков.

Гуминовые кислоты — нерастворимая в минеральных и органических кислотах группа гумусовых веществ; характеризуются более сложным строением; имеют более высокие молекулярные массы, повышенное содержание углерода (см. табл. 10); преобладают в черноземах, каштановых почвах, серых лесных, дерновых и некоторых других.

Гумин — неэкстрагируемая из почвы кислотами и щелочами часть гумуса (нерастворимый остаток после экстракции фульво- и гуминовых кислот). Эти гумусовые вещества наиболееочно связаны с глиняными минералами.

Гуминовые и фульвокислоты могут подразделяться на фракции по молекулярным массам воздействием различными растворителями (фракционный состав) и другими приемами. Для гуминовых кислот наибольшую ценность как структурообразователь представляет фракция, связанная с кальцием (вторая фракция ГК); для фульвокислот наиболее показательна в оценке их «агрессивности» (реакционной способности) фракция, извлекаемая из почвы 0,1 н. серной кислотой и непосредственной обработкой 0,1 н. NaOH (фракции 1а и 1).

Изучение роли разнообразных форм органического вещества в генезисе и плодородии почв дало основание помимо вышеизложенных характеристик его состава разделять органическое вещество почвы на лабильную (мобильную) и стабильную части. Такое разделение основано не только на различиях состава органического вещества этих групп, но и на оценке специфической роли каждой из них в формировании почвенного плодородия.

Мобильную часть составляют растительные остатки разной степени разложения, предгумусовая фракция (детрит) и подвижные формы гумусовых веществ (водорастворимая и слабо закрепленная минеральными соединениями часть гумуса). Эта группа органических веществ является весьма эффективным источником элементов питания, поскольку в такой форме растения находят наиболее сбалансированный по макро- и микроэлементам свой источник. Элементы питания относительно быстро переходят в усвояемое состояние при ускоренной минерализации лабильного органического вещества по сравнению со стабильным гумусом.

Лабильная группа органического вещества имеет первостепенное значение как источник энергии и пищи для почвенной биоты. Установлено также, что растительные остатки улучшают физические и физико-механические свойства почвы.

Стабильная часть представлена гумусовыми веществами, прочно закрепленными минеральными соединениями (гумин, гуматы кальция, гуминово-глинистые комплексы и др.). Это устойчивая, медленно минерализующаяся часть органического вещества. Время его полного обновления составляет сотни и тысячи лет. Стабильный гумус — потенциальный резерв многих элементов питания. Однако наибольшее его агрономическое значение заключается в формировании благоприятных физических, водно-воздушных, физико-механических свойств, в выполнении почвой санитарно-защитных функций, в противоэррозионной устойчивости почвы.

Недостаток лабильных форм способствует более быстрому разложению устойчивого гумуса, т. е. дегумификации. Поэтому систематическое восполнение в почве

содержания свежего органического вещества, повышение объема и скорости его круговорота способствуют сохранению основной массы гумуса. В то же время избыточное поступление органических остатков, бедных азотом, может вызвать его микробиологическую мобилизацию за счет повышенной минерализации гумуса почвы.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ

В строении молекул гумусовых кислот различают наиболее устойчивую ядерную часть, структура которой представлена преимущественно циклическими соединениями, и периферическую часть, более динамичную, состоящую из углеводов и аминокислот. Для строения гумусовых веществ характерно участие различных функциональных групп (карбоксильных, спиртовых и фенольных гидроксилов, аминогрупп, карбонильных и др.). С наличием функциональных групп связаны важные свойства гумусовых веществ и прежде всего их кислотная природа, способность к обменному поглощению катионов, к соле- и комплексообразованию.

Эти свойства гумусовых кислот определяют их активное взаимодействие с минеральными компонентами почвы: ионами (особенно основаниями), глиняными минералами, оксидами железа и алюминия.

Основные типы такого взаимодействия следующие.

1. Сорбция гумусовых веществ минеральными соединениями, имеющая важное значение в закреплении гумусовых веществ в почве, в образовании водопрочной структуры.

2. Образование комплексно-гетерополярных солей при взаимодействии гумусовых веществ с ионами поливалентных металлов (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и др.). Подобные соединения фульвокислот обладают повышенной растворимостью, играют важную роль в миграции и аккумуляции элементов, участвуют в питании растений.

Возможно образование таких соединений с ионами металлов-загрязнителей (Cd , Co , Sr и др.).

3. Образование простых гетерополярных солей (гуматов и фульватов) с ионами щелочных, щелочно-земельных металлов и ионами аммония. Основная часть гумуса в большинстве почв находится в виде органо-минеральных продуктов взаимодействия гумусовых кислот с минеральными соединениями почвы.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЧВООБРАЗОВАНИЯ НА ГУМУСООБРАЗОВАНИЕ И ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЕГО ПРОЯВЛЕНИЯ

Интенсивность и качественная направленность процесса гумификации и накопления образующегося гумуса в почве зависят от количества и качества поступающих в почву органических остатков, гидротермических условий их превращения, биологической активности почвы, физико-химических свойств, химического, гранулометрического и минералогического составов.

Образованию гумуса и закреплению гумусовых веществ благоприятствуют следующие условия: поступление в почву значительных количеств растительных остатков, обогащенных азотом и основаниями (Ca , Mg), и их превращение в условиях непосредственного контакта с минеральными компонентами; близкая к нейтральной или слабощелочная реакция; достаточное присутствие в почвах мобильных форм кальция (карбонаты, обменный кальций); оптимальный температурный и водно-воздушный режимы с периодическим кратковременным иссушением и промерзанием почвы, предохраняющими образующиеся гумусовые вещества от минерализации; умеренная окислительная среда без возникновения длительного и глубокого анаэробиоза; умеренная биологическая активность.

Наиболее благоприятно такие условия складываются в Черноземной зоне, под луговой, лугово-степной и степной растительностью. Поэтому черноземы имеют хорошо выраженный гумусовый профиль. Неблагоприятно сказываются на гумификации и накоплении гумуса малое количество поступающих растительных остатков и высокое содержание в них трудноразлагаемых безазотистых веществ (лигнина, восков, смол,

дубильных веществ, гемицеллюлозы и др.), сильнощелочная и кислая среда, отсутствие в почвах лабильных форм кальция, чрезмерно высокая или, наоборот, резко подавленная биологическая активность, низкие температуры и плохая аэрация.

В значительной степени такие условия создаются в таежной зоне под лесной растительностью. Ее опад в виде хвои, листьев, коры, веток поступает на поверхность почвы. Органические остатки бедны азотом и основаниями, обогащены трудноразлагаемыми безазотистыми веществами, разлагаются в условиях кислой реакции, слабой биологической активности и недостаточной аэрации в отдельные периоды. Все это тормозит гумификацию по типу образования гуминовых кислот, образуются преимущественно фульвокислоты и неспецифические водорастворимые органические вещества. В понижениях рельефа или при слабой водопроницаемости пород возникают избыточное увлажнение и анаэробиоз, что резко тормозит минерализацию и гумификацию растительных остатков. Создаются условия для их консервации и образования торфяных продуктов.

К югу от Черноземной зоны нарастает сухость климата, уменьшается продуктивность естественной растительности, резко снижается количество поступающих в почву органических остатков при ухудшении их свойств. Недостаток увлажнения ограничивает проникновение корней вглубь почвы и период активной гумификации; минерализация усиливается.

Поэтому от Черноземной зоны к каштановым почвам сухих степей и далее к почвам полупустыни и пустыни уменьшаются мощность гумусовых горизонтов и содержание в них гумуса при нарастании в его составе доли фульвокислот.

В пределах каждого типа почв содержание гумуса тесно связано с гранулометрическим составом: чем он тяжелее и выше количество илистых фракций, тем выше процент гумуса. Отмеченные географические закономерности гумусообразования определяют гумусное состояние почв различных зон.

Гумусное состояние почв — совокупность показателей, характеризующих содержание гумуса, его распределение по профилю, качественный состав и запасы. Для оценки количества гумуса используют: содержание гумуса в верхнем горизонте (в %), его изменение по профилю почв и запасы (в т/га). Основными показателями качественного состава являются: отношение $C_{гк} : C_{fk}$ (тип гумуса), содержание отдельных групп (групповой состав) и фракций (фракционный состав), обогащенность гумуса азотом (в %) и ряд других. По отношению $C_{гк} : C_{fk}$ различают следующие типы гумуса: гуматный ($> 1,5$), фульватно-гуматный ($1—1,5$), гуматно-фульватный ($1—0,5$) и фульватный ($< 0,5$). Приведенные в таблице 10 данные гумусного состояния некоторых типов почв отражают рассмотренную зависимость процессов гумификации и гумусонакопления от ряда перечисленных ранее факторов.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПРИЕМОВ ЗЕМЛЕДЕЛИЯ НА РЕЖИМ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ГУМУСНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЧВ

В условиях земледельческого использования почв на режим органического вещества значительное влияние оказывают севооборот (набор и чередование культур), обработка и применение удобрений, водные мелиорации.

Влияние сельскохозяйственных культур зависит от их биологических особенностей и технологий возделывания. С биологическими особенностями культур связаны количество и состав корневых и пожнивных органических остатков как важнейшей приходной части баланса гумуса в пахотной почве.

Наиболее благоприятное влияние на режим органического вещества и баланс гумуса оказывают многолетние травы. Они оставляют большую часть синтезированного ими органического вещества после уборки, имеют более продолжительный период прижизненного воздействия на органическое вещество почвы (поступление органических веществ в форме корневых выделений и отмирающих корневых волосков), чем однолетние злаковые. Поэтому в почве под многолетними травами складывается

бездефицитный, или положительный, баланс гумуса. Обогащенность органических остатков многолетних бобовых трав азотом выделяет их как благоприятную и лабильную форму свежего органического вещества, поступающего в почву.

Зерновые культуры уступают бобовым травам по содержанию азота и оснований в их органических остатках. С урожаем (зерно, солома) отчуждается большая доля созданного ими органического вещества. Поэтому под зерновыми культурами происходят потери гумуса (0,2—0,5 т/га), не восполняемые за счет гумификации их органических остатков.

Пропашные культуры уступают злаковым по количеству послеуборочных остатков, а минерализация гумуса при их возделывании значительно возрастает за счет неоднократных обработок. В связи с этим потери гумуса в почвах под пропашными более высокие. Особенно неблагоприятно влияет на баланс гумуса содержание почвы под чистым паром. Растительные остатки в почву не поступают (за исключением остатков сорных растений, отмершей фауны, водорослей). Почвы периодически обрабатывают (перепашка, культивация). Поэтому значительно возрастают потери гумуса за счет его минерализации, достигая 1—2 т/га.

Механическая обработка усиливает минерализацию органического вещества, в том числе гумуса. Поэтому сокращение частоты и уменьшение обработок снижают его потери. Несоблюдение противоэрозионных приемов обработки особенно отрицательно оказывается на режиме органического вещества почвы.

Применение удобрений оказывает сильное влияние на режим органического вещества. Органические удобрения (навоз, торфокомпосты и другие их виды, сидераты, солома) действуют на него положительно. Это заключается в том, что с органическими удобрениями уже вносится определенное и часто значительное количество гумусовых веществ, а негуминовая часть качественных органических удобрений (подстилочный навоз и др.) является благоприятной формой лабильного органического вещества и одновременно источником для последующей его гумификации. Интенсивность такого положительного действия органических удобрений определяется их качеством и дозой.

Главное воздействие минеральных удобрений на органическое вещество — косвенное. Оно проявляется через влияние на величину биомассы, создаваемой растениями, и на процесс превращения поступающих в почву органических остатков. При применении минеральных удобрений возрастает количество поступающих в почву органических остатков. Поступление оснований (Ca, Mg) с минеральными удобрениями и химическими мелиорантами при известковании и гипсовании почв положительно влияет на гумификацию и закрепление образующихся гумусовых веществ. Возможно и отрицательное действие минеральных удобрений на гумус почвы. Так, систематическое применение кислых удобрений приводит к подкислению почвы и повышению подвижности гумуса и, как следствие, к увеличению темпов его минерализации.

АГРОНОМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВЫ И ПУТИ ЕГО РЕГУЛИРОВАНИЯ

Разносторонняя роль органического вещества в почвенном плодородии заключается в следующем.

1. В формировании питательного режима. Оно выступает как источник элементов питания, особенно азота. В органическом веществе заключено 98 % почвенного азота, около 80 — серы и 40—50 % фосфора.

Велика роль органического вещества как фактора трансформации элементов питания, т. е. превращения их из одних форм в другие, часто из менее доступных в более доступные. Например, мобилизация элементов из почвенных минералов при разрушении их кристаллических решеток органическими веществами с кислотными свойствами, образование различных водорастворимых и усвояемых растениями органо-минеральных соединений, содержащих в своем составе важные для растений зольные элементы питания (фосфор, калий, микроэлементы).

Растения на почвах с более высоким содержанием органического вещества (повышенной гумусности) выдерживают более высокие дозы минеральных удобрений без отрицательных последствий. Органические остатки, как отмечалось ранее, являются эффективным источником элементов питания для растений. Органическое вещество выступает и как косвенный фактор улучшения питательного режима, влияя положительно на весь комплекс физических свойств почвы, интенсивность биологических процессов и др.

2. Исключительно велико значение органического вещества в формировании физических и физико-механических свойств почвы (структура, плотность, пористость и др.). Здесь особенно велика роль гуминовой части органического вещества как важнейшего фактора образования водопрочной структуры.

3. Биологическая активность почвы, численность, состав и активность почвенных организмов (микроорганизмов, мезо- и макрофагуны), ферментативная активность тесно связаны с содержанием и составом органического вещества. Особенно благоприятно эта функция органического вещества проявляется при поступлении в почву свежих органических остатков, богатых азотом и зольными элементами.

4. Специфическая часть гумуса оказывает определяющее влияние на физико-химические свойства почвы (емкость поглощения, буферность и др.). Это обстоятельство имеет особое значение на легких почвах, отличающихся низкой емкостью поглощения и буферностью их минеральной части.

5. Органическое вещество выполняет санитарно-защитные функции в почве. Они проявляются в ускорении детоксикации (разложения) пестицидов, закреплении в малоподвижные формы загрязняющих почву веществ в результате сорбции и комплексообразования. Поэтому допустимые уровни антропогенной нагрузки при поступлении в почву токсичных элементов, пестицидов и других вредных загрязняющих веществ значительно выше на хорошо гумусированных почвах.

В условиях химизации земледелия заметно снижается роль органического вещества как прямого источника элементов питания растений, поскольку регулирование питательного режима в значительной мере осуществляется за счет применения удобрений. В то же время при интенсивном земледелии в регулировании плодородия возрастают значение санитарно-защитных функций органического вещества, его роль в формировании биологического режима, физических и физико-механических свойств.

Положительная роль отмеченных функций органического вещества в развитии и проявлении почвенного плодородия заметно возрастает в экстремальных условиях (недостаточное или избыточное увлажнение, загрязнение почвенной среды). Разносторонняя агрономическая и экологическая роль органического вещества в функционировании агроландшафтов определяет необходимость постоянной заботы агронома о регулировании органического вещества и его воспроизводстве.

К основным приемам регулирования и воспроизведения органического вещества при земледельческом использовании почв относятся: структура севооборотов, обеспечивающая определенный режим расхода органического вещества и поступления его в почву; осуществление приемов, способствующих получению высоких урожаев сельскохозяйственных культур и, как следствие, поступлению в почву более высоких количеств органических остатков после уборки культуры; травосеяние; внесение органических удобрений; сидерация; приемы химической мелиорации, создающие благоприятные условия для гумификации и закрепления в почве вновь образованных гумусовых веществ.

При конкретном осуществлении этих приемов исходят из следующих принципов.

1. Воспроизведение органического вещества, повышение содержания гумуса и улучшение его качественного состава не являются самоцелью, а должны определяться поставленной задачей — улучшением комплекса конкретных свойств и режимов почв в соответствии с требованиями выращиваемых культур и технологий их возделывания.

2. Воспроизведение органического вещества должно предусматривать регулирование как его стабильных (гумуса), так и лабильных форм. При этом важное значение имеют масштабы вовлекаемого в круговорот свежего органического вещества в годичных и севооборотных циклах почвообразования.

3. Воспроизведение гумуса в условиях интенсивного земледелия должно осуществляться за счет ежегодно создаваемого органического вещества, его круговорота в системе взаимосвязанных звеньев сельскохозяйственного производства: земледелие — растениеводство — животноводство.

Привлечение дополнительных источников в форме торфокомпостов, сапропеля и других целесообразно лишь в специализированных севооборотах (овощных, кормовых) или при коренном улучшении гумусного состояния почв при критическом уровне содержания гумуса и должно осуществляться только при условии не нанесения экологического ущерба окружающей среде.

4. Приемы воспроизведения гумуса должны основываться на глубоком анализе составляющих приходную и расходную части его баланса.

Баланс гумуса в почвах может быть описан следующим уравнением:

$B = (B_k + \mathcal{E}_A^+ + \mathcal{E}_B^+) - (\text{Мин.} + \mathcal{E}_A^- + \mathcal{E}_B^- + M_B^-)$, в котором приходную часть составляют: B_k — новообразование и включение продуктов разложения органических остатков в гумусовые вещества за счет растительных остатков и органических удобрений; \mathcal{E}_A^+ — аэralный привнос почвенных материалов, обогащенных органическими веществами; \mathcal{E}_B^+ — привнос почвенных частиц, содержащих гумус, с поливными водами или в результате водной эрозии (намытые почвы).

Расходную часть баланса составляют: Мин. — минерализационные потери почвенного гумуса; \mathcal{E}_A^- — потери органического вещества в результате ветровой эрозии; \mathcal{E}_B^- — потери при развитии водной эрозии; M_B^- — вынос органических веществ в результате внутрипочвенной миграции.

Оценку баланса и разработку приемов воспроизведения органического вещества осуществляют на основе анализа всех его составляющих в почвах конкретных полей с учетом чередования культур.

Главными статьями расхода гумуса являются его минерализация и потери при эрозии. Поэтому агроном при осуществлении приемов регулирования органического вещества должен четко знать, где и в какой степени возможно проявление эрозии, и системой противоэрэзионных мероприятий резко снизить или полностью исключить эту расходную статью гумусового баланса. В соответствии с технологией возделывания культур он должен понимать, при выращивании какой культуры могут происходить наибольшие потери гумуса в результате его минерализации, и уметь снизить эти потери за счет возможного сокращения обработок или восполнения их путем внесения повышенных доз органических удобрений.

Главная статья приходной части баланса — вновь образующиеся гумусовые вещества за счет гумификации растительных остатков и органических удобрений.

В связи с этим внимание агронома должно быть обращено на получение высоких урожаев сельскохозяйственных культур (многолетних и однолетних трав, зерновых и др.), которые оставляют после уборки наибольшее количество органических остатков, и агротехническими приемами способствовать усилиению процессов гумусообразования и закреплению вновь образующихся гумусовых веществ (глубина заделки, известкование и др.).

Внесение органических удобрений — обязательный прием регулирования режима органического вещества почвы. Их дозы, поддерживающие бездефицитный или обеспечивающие положительный баланс гумуса, варьируют в зависимости от типа почв, климатических условий, севооборота и других факторов.

Периодическое (через 5—10 лет) определение содержания гумуса в пахотном слое позволяет судить о динамике его баланса.

К количественной оценке содержания гумуса в почве возможны два подхода — генетический и агрономический. Параметры генетической оценки предусматривают следующие уровни содержания гумуса (в горизонте А или $A_{\text{пах}}$): очень высокое — $> 10 \%$; высокое — 10—6; среднее — 6—4; низкое — 4—2 и очень низкое — $< 2 \%$. Такая градация основана на сравнительной оценке накопления гумуса в верхнем горизонте почвы в результате естественного почвообразовательного процесса.

При агрономической оценке исходят из учета комплексного влияния гумуса на агрономические свойства почв и уровень их плодородия применительно к конкретным типам почв с учетом их использования под те или иные культуры. Например, требование гумусированности почв при возделывании овощных культур более высокое, чем при выращивании зерновых. Целесообразно выделять следующие четыре уровня агрономической оценки содержания гумуса: высокий (перспективный), средний, низкий и критический.

Высокий уровень характеризуется диапазоном показателей, приближающихся к естественным целинным почвам. Он позволяет получать максимальный урожай возделываемых культур высокого качества при минимальных дозах химических удобрений и затратах на производство продукции.

Средний уровень должен обеспечивать получение высоких урожаев при выполнении всего комплекса зональной агротехники и применении удобрений в средних и высоких дозах. Он, так же как и высокий, отвечает требованиям устойчивости земледелия, хорошей сопротивляемости почв деградации при больших технологических нагрузках.

Поскольку высокий (перспективный) уровень содержания гумуса труднодостижим, а средний уровень обеспечивает получение устойчиво высоких урожаев и отвечает экономическим и экологическим требованиям земледельческого использования почв, то его можно принять за оптимальный уровень.

Количественные показатели такого уровня существенно варьируют в зависимости от типа почв, гранулометрического состава, фациально-провинциальных условий гумусообразования, возделываемых культур, степени техногенных нагрузок. Например, для пахотных дерново-подзолистых почв Удмуртии указывается оптимальный показатель содержания гумуса: для суглинистых — 2,5—3 %, супесчаных — 2—2,5, песчаных — 1,6—2,0 %, для Ленинградской области — соответственно 4,0—5,0, 3,0—3,5 % и для черноземов ЦЧЗ легко- и среднесуглинистых — 5,0—7,0 %.

Низкий уровень характеризуется при применении зональной агротехники постоянно более низкими средними урожаями. Под критическим уровнем содержания гумуса понимают такое его количество, при котором существенно ухудшаются агрономические свойства почвы и ее способность противостоять агрогенным нагрузкам. При этом плотность почвы, ее структурное состояние, физико-механические свойства пахотного слоя приближаются к свойствам почвообразующих пород.

Для пахотных дерново-подзолистых суглинистых почв таким рубежом обычно является содержание гумуса $< 1,0 \%$, для черноземов $< 2,0 \%$. Это ориентировочные показатели, которые могут изменяться в почвах разных типов в зависимости от гранулометрического состава, биологической активности, гидротермических условий и др. Такой уровень гумусированности не обеспечивает хороших устойчивых урожаев и требует специальных мероприятий по улучшению гумусного состояния почв (разовое внесение высоких доз органических удобрений, выделение почв в выводное поле под залужение и др.). Критический уровень может быть следствием низкой гумусности исходной целинной почвы, но обычно он возникает в результате эрозии, отсутствия систематического внесения органических удобрений и других приемов по эффективному воспроизведству органического вещества.

При среднем уровне гумусированности почв главная задача регулирования гумусного состояния — обеспечение содержания бездефицитного баланса гумуса. При

низком и критическом уровнях необходимо проведение мероприятий, обеспечивающих его положительный баланс.

Необходимо отдельно пояснить, что такое равновесное содержание гумуса. Под равновесным содержанием гумуса понимается такое устойчивое его количество, которое устанавливается в почве при длительном ее использовании в условиях конкретного севооборота, стабильного уровня применения удобрений и приемов обработки. Равновесное состояние может возникать при любом уровне гумусированности почв (от критического до высокого).

Максимального эффекта приемы улучшения режима органического вещества в почвах достигают, когда их осуществляют при устраниении или существенном ослаблении свойств почвы, лимитирующих создание урожая (избыточная кислотность, засоленность, заболоченность, эродированность, каменистость и др.).

1. 6 Лекция № 6 (2 часа).

Тема: «Антропогенное загрязнение почв»

1.6.1 Вопросы лекции:

1. Основные виды негативных воздействий на ПБК.
2. Загрязнение тяжелыми металлами.
3. Загрязнение почв диоксинами и микотоксинами.

1.6.2 Краткое содержание вопросов:

1. Основные виды негативных воздействий на ПБК.

Почва - один из важнейших компонентов окружающей природной среды. Все основные ее экологические функции замыкаются на одном обобщающем показателе - почвенном плодородии. Отчуждая с полей основной (зерно, корнеплоды, овощи и др.) и побочный урожай (солома, листья, ботва и др.), человек размыкает частично или полностью биологический круговорот веществ, нарушает способность почвы к саморегуляции и снижает ее плодородие. Даже частичная потеря гумуса и, как следствие, снижение плодородия, не дает почве возможность выполнять в полной мере свои экологические функции, и она начинает деградировать, т. е. ухудшать свои свойства. К деградации почв (земель) ведут и другие причины, преимущественно антропогенного характера.

В наибольшей степени деградируют почвы агроэкосистем. Причина неустойчивого состояния агроэкосистем обусловлена их упрощенным фитоценозом, который не обеспечивает оптимальную саморегуляцию, постоянство структуры и продуктивности. И если у природных экосистем биологическая продуктивность обеспечивается действием естественных законов природы, то выход первичной продукции (урожая) в агроэкосистемах всецело зависит от такого субъективного фактора, как человек, уровня его агрономических знаний, технической оснащенности, социально-экономических условий и т. д., а значит, остается непостоянным.

Например, в случае создания человеком монокультуры (пшеницы, свеклы, кукурузы и т. д.) в агроэкосистеме нарушается видовое разнообразие растительных сообществ. Агроэкосистема упрощается, объединяется и становится неустойчивой, не способной противостоять биотическому или биотическому экологическому стрессу.

Основные виды антропогенного воздействия на почвы следующие:

1. эрозия (ветровая и водная);
2. загрязнение;
3. вторичное засоление и заболачивание;
4. опустынивание;

5. отчуждение земель для промышленного и коммунального строительства.

Эрозия почв (от лат. Eros - разъедание) - разрушение и снос верхних наиболее плодородных горизонтов и подстилающих пород ветром (ветровая эрозия) или потоками воды (водная эрозия). Земли, подвергшиеся разрушению в процессе эрозии, называют *эродированными*.

К эрозионным процессам относят также промышленную эрозию (разрушение сельскохозяйственных земель при строительстве и разработке карьеров), военную эрозию (воронки, траншеи), пастбищную эрозию (при интенсивной пастьбе скота), ирригационную (разрушение почв при прокладке каналов и нарушении норм поливов) и др.

Однако настоящим бичом земледелия у нас в стране и в мире остаются водная эрозия (ей подвержены 31% суши) и ветровая эрозия (дефляция), активно действующая на 34% поверхности суши. В США эродировано, т. е. подвержено эрозии, 40% всех сельскохозяйственных земель, а в засушливых районах мира еще больше - 60% от общей площади, из них 20% сильно эродированы.

Эрозия оказывает существенное негативное влияние на состояние почвенного покрова, а во многих случаях разрушает его полностью. Падает биологическая продуктивность растений, снижаются урожай и качество зерновых культур, хлопка, чая и др.

Ветровая эрозия (дефляция) почв. Под ветровой эрозией понимают выдувание, перенос и отложение мельчайших почвенных частиц ветром.

Интенсивность ветровой эрозии зависит от скорости ветра, устойчивости почвы, наличия растительного покрова, особенностей рельефа и от других факторов. Огромное влияние на ее развитие оказывают антропогенные факторы. Например, уничтожение растительности, нерегулируемый выпас скота, неправильное применение агротехнических мер резко активизируют эрозионные процессы.

Различают местную (повседневную) ветровую эрозию и пыльные бури. Первая проявляется в виде поземок и столбов пыли при небольших скоростях ветра.

Пыльные бури возникают при очень сильных и продолжительных ветрах. Скорость ветра достигает 20-30 м/с и более. Наиболее часто пыльные бури наблюдаются в засушливых районах (сухие степи, полупустыни, пустыни). Пыльные бури безвозвратно уносят самый плодородный верхний слой почв; они способны развеять за несколько часов до 500 т почвы с 1 га пашни, негативно влияют на все компоненты окружающей природной среды, загрязняют атмосферный воздух, водоемы, отрицательно влияют на здоровье человека.

В настоящее время крупнейший источник пыли - Арай. На космических снимках видны шлейфы пыли, которые тянутся в стороны от Арая на многие сотни километров. Общая масса переносимой ветром пыли в районе Арая достигает 90 млн т в год. Другой крупный пылевой очаг в России - Черные земли Калмыкии.

Вторичное засоление и заболачивание почв

В процессе хозяйственной деятельности человек может усиливать природное засоление почв. Такое явление носит название *вторичного засоления* и развивается оно при неумеренном поливе орошаемых земель в засушливых районах.

Во всем мире процессам вторичного засоления и осолонцевания подвержено около 30% орошаемых земель. Площадь засоленных почв в России составляет 36 млн. га (18% общей площади орошаемых земель). Засоление почв ослабляет их вклад в поддержание биологического круговорота веществ. Исчезают многие виды растительных организмов, появляются новые растения галофиты (солянка и др.). Уменьшается генофонд наземных популяций в связи с ухудшением условий жизни организмов, усиливаются миграционные процессы.

Заболачивание почв наблюдается в сильно переувлажненных районах, например, в Нечерноземной зоне России, на Западно-Сибирской низменности, в зонах вечной мерзлоты. Заболачивание почв сопровождается деградационными процессами в

биоценозах, появлением признаков оглеения и накоплением на поверхности неразложившихся остатков. Заболачивание ухудшает агрономические свойства почв и снижает производительность лесов.

Опустынивание

Одним из глобальных проявлений деградации почв, да и всей окружающей природной среды в целом, является *опустынивание*. Опустынивание - это процесс необратимого изменения почвы и растительности и снижения биологической продуктивности, который в экстремальных случаях может привести к полному разрушению биосферного потенциала и превращению территории в пустыню.

Всего в мире подвержено опустыниванию более 1 млрд. га практически на всех континентах. Причины и основные факторы опустынивания различны. Как правило, к опустыниванию приводит сочетание нескольких факторов, совместное действие которых резко ухудшает экологическую ситуацию.

На территории, подверженной опустыниванию, ухудшаются физические свойства почв, гибнет растительность, заселяются грунтовые воды, резко падает биологическая продуктивность, а следовательно, подрывается и способность экосистем восстанавливаться. “И если эрозию можно назвать недугом ландшафта, то опустынивание - это его смерть” (Доклад ФАО ООН). Процесс этот получил столь широкое распространение, что явился предметом международной программы “Опустынивание”. Опустынивание является одновременно социально-экономическим и природным процессом, оно угрожает примерно 3,2 млрд. га земель, на которых проживают более 700 млн. человек. Особенно опасное положение сложилось в Африке в зоне Сахеля (Сенегал, Нигерия, Буркина Фасо, Мали и др.) - переходной биоклиматической зоне (шириной до 400 км) между пустыней Сахара на севере и саванной на юге.

Причина катастрофического положения в Сахеле обусловлена сочетанием двух факторов:

1. усилением воздействия человека на природные экосистемы с целью обеспечения продовольствием быстро растущего населения;
2. изменившимися метеорологическими условиями (длительными засухами). Интенсивный выпас скота приводит к чрезмерной нагрузке на пастбища и уничтожению и без того разреженной растительности с низкой естественной продуктивностью. Опустыниванию способствует также массовое выжигание прошлогодней сухой травы, особенно после периода дождей, интенсивная распашка, снижение уровня грунтовых вод и др. Выбитая растительность и сильно разрыхленные почвы создают условия для интенсивного выдувания (дефляции) поверхностного слоя земли. Изменение природных комплексов и их деградация особенно заметны в период засух.

Многие экологи считают, что в списке злодеяний против окружающей среды на второе место после гибели лесов можно поставить “опустынивание”. На территории СНГ опустыниванию подвержено Приаралье, Прибалхашье, Черные земли в Калмыкии и Астраханской области и некоторые другие районы. Все они относятся к зонам экологического бедствия и их состояние продолжает ухудшаться.

В результате непродуманной хозяйственной деятельности на этих территориях произошли глубокие необратимые деградационные изменения природной среды и в первую очередь ее эдафической части. Это повлекло за собой резкое снижение биоразнообразия фито- и зооценозов и разрушение природных экосистем. Специалисты отмечают, что там, где по условиям рельефа, качества почвы, мощности первостоя можно было выпасать только одну овцу, выпасалось в десятки раз больше. В результате травянистые пастбища превратились в эродированные земли. Так, например, только за последние пять лет площадь подвижных песков в Калмыкии увеличилась более чем на 50 тыс. га.

Отчуждение земель

Почвенный покров агроэкосистем необратимо нарушается при отчуждении земель для нужд сельскохозяйственного пользования: строительства промышленных объектов, городов, поселков, для прокладки линейно-протяженных систем (дорог, трубопроводов., линий связи), при открытой разработке месторождений полезных ископаемых и т. д. По данным ООН, в мире только при строительстве городов и дорог ежегодно безвозвратно теряется более 300 тыс. га пахотных земель. Конечно, эти потери в связи с развитием цивилизации неизбежны, однако они должны быть сокращены до минимума.

2. Загрязнение тяжелыми металлами.

Поверхностные слои почв легко загрязняются. Большие концентрации в почве различных химических соединений - токсикантов пагубно влияют на жизнедеятельность почвенных организмов. При этом теряется способность почвы к самоочищению от болезнетворных и других нежелательных микроорганизмов, что чревато тяжелыми последствиями для человека, растительного и животного мира. Например, в сильно загрязненных почвах возбудители тифа и паратифа могут сохраняться до полутора лет, тогда как в незагрязненных - лишь в течение двух-трех суток.

Основные загрязнители почвы:

1. пестициды (ядохимикаты);
2. минеральные удобрения;
3. отходы и отбросы производства;
4. газодымовые выбросы загрязняющих веществ в атмосферу;
5. нефть и нефтепродукты.

В мире ежегодно производится более миллиона тонн *пестицидов*. Только в России используется более 100 индивидуальных пестицидов при общем годовом объеме их производства - 100 тыс. т. Наиболее загрязненными пестицидами районами являются Краснодарский край и Ростовская область (в среднем около 20 кг. на 1 га). В России на одного жителя в год приходится около 1 кг пестицидов, во многих других развитых промышленных странах мира эта величина существенно выше. Мировое производство пестицидов постоянно растет.

К интенсивному загрязнению почв приводят *отходы и отбросы производства*. В нашей стране ежегодно образуется свыше миллиарда тонн промышленных отходов, из них более 50 млн. т. особо токсичных. Огромные площади земель заняты свалками, золоотвалами и др., которые интенсивно загрязняют почвы, а их способность к самоочищению, как известно, ограничена.

Огромный вред для нормального функционирования почв представляют *газодымовые выбросы* промышленных предприятий. Почва обладает способностью накапливать весьма опасные для здоровья человека загрязняющие вещества, например тяжелые металлы. Вблизи ртутного комбината содержание ртути в почве из-за газодымовых выбросов может повышаться до концентрации, в сотни раз превышающих допустимые.

Последствия воздействия некоторых тяжелых металлов на здоровье человека

Элементы	Последствия воздействия элементов	Источники
Повышенные концентрации		
Ртуть (Hg)	Нервные расстройства (болезнь Минамата); нарушение функций желудочно-кишечного тракта, почек; изменение в	Загрязненные почвы, поверхность и подземные воды

	хромосомах	
Мышьяк (As)	Раковые заболевания кожи, интоксикация, периферические невриты	Загрязненные почвы, проправленное зерно
Свинец (РЬ)	Разрушение костных тканей, задержка синтеза протеина в крови, нарушение нервной системы и почек	Загрязненные почвы, поверхностные и подземные воды
Медь (Си)	Органические изменения в тканях, распад костной ткани, гепатит	Загрязненные почвы, поверхностные и подземные воды
Кадмий (Cd)	Цирроз печени, нарушение функций почек, протеинурия	Загрязненные почвы

Значительное количество свинца содержат почвы, находящиеся в непосредственной близости от автомобильных дорог. Результаты анализа образцов почвы, отобранных на расстоянии нескольких метров от дороги, показывают 30-кратное превышение концентрации свинца по сравнению с его содержанием (20 мкг/г) в почве незагрязненных районов.

По данным агрохимической службы России (1997), почти 0,4 млн га в нашей стране оказались загрязненными медью, свинцом, кадмием и др. Еще больше земель были загрязнены радионуклидами и радиоактивными изотопами в результате Чернобыльской катастрофы.

3. Загрязнение почв диоксинами и микотоксинами.

Среди перечисленных загрязнений **тяжелые металлы и их соединения** образуют значительную группу токсикантов, во многом определяющую антропогенное воздействие на экологическую структуру окружающей среды и на самого человека. Учитывая все возрастающие масштабы производства и применения тяжелых металлов, высокую токсичность, способность накапливаться в организме человека, оказывать вредное влияние даже в сравнительно низких концентрациях, или дозах, эти химические загрязнители должны быть отнесены к числу приоритетных. С экологических и токсиколого-гигиенических позиций не все тяжелые металлы могут быть восприняты однозначно. Прежде всего, представляют интерес те металлы, которые наиболее широко и в значительных объемах используют в производственной деятельности человека и в результате накопления во внешней среде представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств. К ним относят свинец, ртуть, кадмий, цинк, висмут, кобальт, никель, медь, олово, сурьму, ванадий, марганец, хром, молибден и мышьяк. Тяжелые металлы играют важную роль в обменных процессах, но в высоких концентрациях вызывают загрязнение почв, вредно действуют на системы. Токсичное действие тяжелых металлов может быть прямым и косвенным. В первом случае блокируется реакции с участием фермента, что ведет к уменьшению либо к прекращению его катализического действия. Косвенное воздействие проявляется в переводе питательных веществ в недоступное состояние и создании «голодной» среды. Опасность, вызываемая загрязнением тяжелыми металлами, усиливается еще и слабым выведением их из почвы., период полуудаления в условиях венных лизиметров варьирует в зависимости от вида металлов следующим образом: для Zn— 70...510 лет, Cd-13...1100, Си-310...1500, РЬ-740... 5900 лет. Тяжелые металлы претерпевают в почве химические превращения, в ходе которых их токсичность изменяется в очень широких пределах.

Наибольшую опасность представляют подвижные формы тяжелых металлов, т. е. наиболее доступные для живых организмов. Подвижность же существенно зависит от почвенно-экологических факторов, основные среди которых — содержание органического вещества, кислотность почвы, окислительно-восстановительные условия, плотность почвы и др.

Для получения продукции растениеводства, свободной от тяжелых металлов, на почвах с повышенным их содержанием необходимо:

- провести агрохимическое обследование пашни, определить содержание тяжелых металлов в почве
- сопоставить содержание ТМ с содержанием калия и кальция
- произвестковать кислые почвы
- повысить содержание обменного калия в почве
- исключить применение минеральных удобрений, содержащих тяжелые металлы
- подобрать культуры, минимально потребляющие эти элементы; на сильно загрязненных полях можно выращивать культуры для технической переработки
- периодически проводить контроль продукции на содержание тяжелых металлов

Кроме того, снизить воздействие тяжелых металлов на здоровье населения можно путем решения следующих задач:

1. организация точного и оперативного контроля выбросов ТМ в атмосферу и воду;
2. прослеживание цепей миграции ТМ от источников до человека;
3. налаживание широкого и действенного контроля (на различных уровнях, вплоть до бытового) содержания ТМ в продуктах питания, воде и напитках.
4. проведение выборочных, а затем и массовых обследований населения на содержание ТМ в организме.
5. Сложности решения указанных задач состоят в том, что: 1) миграция и токсичность элементов зависят от физико-физических форм, поэтому методы анализа должны давать возможность определять связанные и лабильные формы вещества, степень окисления элементов; 2) средства контроля должны обладать низким порогом обнаружения, высокой селективностью и низкой стоимостью.
6. Загрязнение диоксинами. Среди токсикантов антропогенного происхождения, загрязняющих экосистемы (в том числе и почвы), огромную опасность представляют диоксины. Диоксины характеризуются необычайно высокой устойчивостью в почве. При попадании на почву они переходят в ее органическую fazu, мигрируют (главным образом в вертикальном направлении) в виде комплексов с органическим веществом, поступая в водоемы и включаясь в пищевые цепи. В связи с огромной экологической опасностью, связанной с загрязнением окружающей среды диоксинами, введены ограничения на пригодность почв, зараженных данными токсикантами, для различного использования. Непригодными для проживания считаются почвы с концентрацией диоксинов 1 нг/кг; пригодны для использования под промышленное строительство — с концентрацией более 0,25 нг/кг, для использования в сельском хозяйстве — более 0,01 нг/кг.
7. Обеззараживать почвы от диоксинов исключительно трудно. Пока что можно говорить лишь о снижении опасности, которую они представляют. В первую очередь необходимо совершенствовать технологии на производствах, являющихся источником токсиканта, жестко соблюдать нормы содержания его в различных объектах (воде, почве), разрабатывать технологии, разрушающие препарат. Возможные меры по снижению токсичности уже загрязненных территорий — удаление и разложение диоксинов путем термической обработки с помощью инфракрасного нагрева, методом электрического пиролиза, ультрафиолетового фотолиза и др. Загрязнение микротоксинами. Серьезная угроза для экосистем — загрязнение почв микротоксинами — ядами, производимыми микроскопическими

грибами. Микотоксины могут поражать кормовые растения, корма, а также животных и человека. Из известных многочисленных видов грибов (160... 300) способность к продуцированию ядов обнаружена примерно у 50 % (грибы родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Mucor*, *Rhizopus*, *Helmintosporium*, *Clado-sporium*, *Alternaria* и др.).

8. Способность к продуцированию токсинов отмечена не только у грибов, она присуща бактериям и актиномицетам. Эта способность усиливается при ухудшении экологической обстановки. При изучении влияния повышенных доз свинца и пестицида купрозана (исключен из применения) было установлено снижение энергии прорастания овса, уменьшение развития корневой системы, что указывает на наличие токсичных веществ в почве. При этом в составе микробного населения доминантами становились актиномицеты группы *Niger* и их стерильные формы, сокращалось видовое разнообразие бацилл. Для снижения и предотвращения опасности загрязнения микробными токсинами необходимо использовать естественные биологические механизмы защиты почв, включая структуру микробного ценоза и его биоразнообразие. В результате антропогенного воздействия в почвах сильно снизилась активность действия естественных природных механизмов, определяющих устойчивость и продуктивность экосистем, а также качество окружающей среды. Основные причины нарушения этих процессов: дегумификация, увеличение кислотности, нарушение гидрологического режима, переуплотнение почв и др. Для обеспечения в пахотном слое почв оптимального содержания питательных элементов и гумуса необходимо ежегодно вносить в целом по России не менее 16,5 млн т минеральных удобрений, 50 млн т мелиорантов и 600 млн т органических удобрений. Фактически в 1993 г. внесли 4,8 млн т минеральных удобрений и 231 млн т органических, в 1996 г. — соответственно 1,6 и 88,1 млн т. Ухудшение состояния почвенного покрова создает условия для продуцирования микроорганизмами микотоксинов, что в перспективе может привести к непредсказуемым экологическим последствиям. Следовательно, необходимо решать задачи, направленные на сохранение гумуса в почве, оптимизацию кислотности почвенного раствора, предотвращение переуплотнения, регулирование окислительно-восстановительного потенциала.

1. 7 Лекция № 7 (2 часа).

Тема: «Хроматографические методы анализа»

1.7.1 Вопросы лекции:

1. Понятие хроматографии, методы разделения и концентрирования.
2. Классификация хроматографических методов анализа.
3. Принципиальная схема газового хроматографа. Хроматографические параметры.
4. Задачи аналитического контроля почвы, организация контроля и его цели. Способы отбора проб почвы, донных отложений и использование физических и физико-химических методов для их анализа. Оценка качества почвы по предельно-допустимым концентрациям.

1.7.2 Краткое содержание вопросов:

1. Понятие хроматографии, методы разделения и концентрирования.

Разделение – это операция, позволяющая отделить компоненты пробы друг от друга.

Его используют, если одни компоненты пробы мешают определению или обнаружению других, т. е. когда метод анализа недостаточно селективен и надо избежать наложения аналитических сигналов. При этом обычно концентрации разделяемых веществ близки.

Концентрирование – это операция, позволяющая увеличить концентрацию микрокомпонента относительно основных компонентов пробы (матрицы).

Его используют, если концентрация микрокомпонента меньше предела обнаружения C_{\min} , т. е. когда метод анализа недостаточно чувствителен. При этом концентрации компонентов сильно различаются. Часто концентрирование совмещается с разделением.

Виды концентрирования.

1. *Абсолютное*: микрокомпонент переводят из большого объёма или большой массы пробы ($V_{\text{пр}}$ или $m_{\text{пр}}$) в меньший объём или меньшую массу концентрата ($V_{\text{конц}}$ или $m_{\text{конц}}$). В результате концентрация микрокомпонента увеличивается в n раз:

$$n = \frac{V_{\text{пр}}}{V_{\text{конц}}} = \frac{C_{\text{конц}}}{C_{\text{пр}}},$$

где n – степень концентрирования.

Чем меньше объём концентрата, тем больше степень концентрирования. Например, 50 мг катионита поглотили германий из 20 л водопроводной воды, затем германий десорбировали 5 мл кислоты. Следовательно, степень концентрирования германия составила:

$$n = \frac{20000 \text{ мл}}{5 \text{ мл}} = 4000 \text{ раз}.$$

2. *Относительное (обогащение)*: микрокомпонент отделяется от макрокомпонента так, что отношение их концентраций увеличивается. Например, в исходной пробе отношение концентраций микро- и макрокомпонентов составляло 1 : 1000, а после обогащения – 1 : 10. Обычно это достигается путём частичного удаления матрицы.

Разделение и концентрирование имеют много общего, для этих целей используются одни и те же методы. Они очень разнообразны. Далее будут рассмотрены методы разделения и концентрирования, имеющие наибольшее значение в аналитической химии.

2. Классификация хроматографических методов анализа.

Существует множество классификаций методов разделения и концентрирования, основанных на разных признаках. Рассмотрим важнейшие из них.

1. *Классификация по природе процесса* дана на рис.



Рис. Классификация методов разделения по природе процесса

Химические методы разделения и концентрирования основаны на протекании химической реакции, которая сопровождается осаждением продукта, выделением газа. *Например*, в органическом анализе основным методом концентрирования является отгонка: при термическом разложении матрица отгоняется в виде CO₂, H₂O, N₂, а в оставшейся золе можно определять металлы.

Физико-химические методы разделения и концентрирования чаще всего основаны на избирательном распределении вещества между двумя фазами. *Например*, в нефтехимической промышленности наибольшее значение имеет хроматография. Физические методы разделения и концентрирования чаще всего основаны на изменении агрегатного состояния вещества.

2. *Классификация по физической природе двух фаз*. Распределение вещества может осуществляться между фазами, которые находятся в одинаковом или разном агрегатном состоянии: газообразном (Г), жидком (Ж), твёрдом (Т). В соответствии с этим различают следующие методы (рис.).

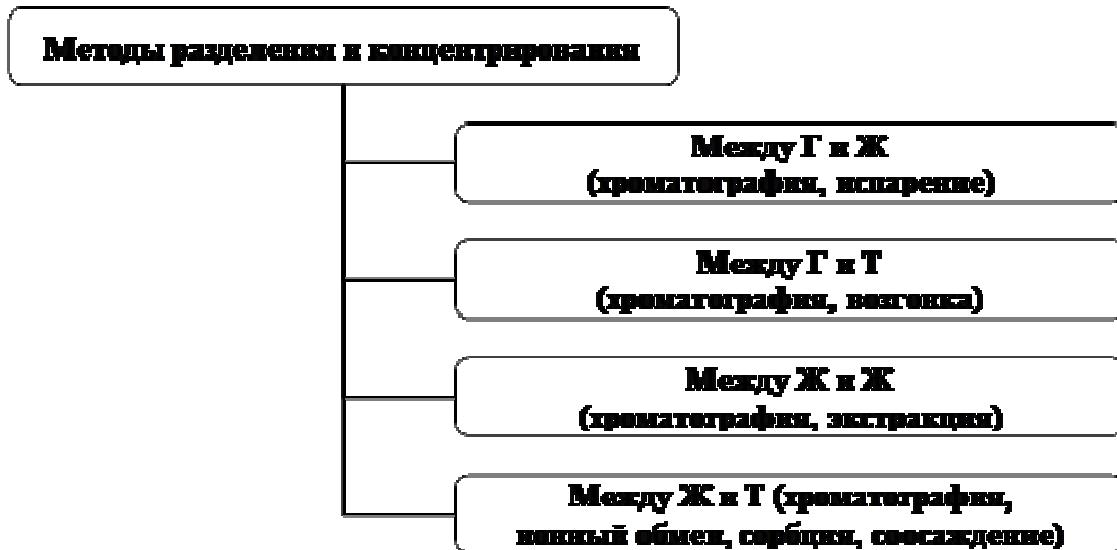


Рис. Классификация методов разделения по природе фаз

В аналитической химии наибольшее значение нашли методы разделения и концентрирования, которые основаны на распределении вещества между жидкой и твёрдой фазой.

3. Классификация по количеству элементарных актов (ступеней).

§ Одноступенчатые методы – основаны на однократном распределении вещества между двумя фазами. Разделение проходит в статических условиях.

§ Многоступенчатые методы – основаны на многократном распределении вещества между двумя фазами. Различают две группы многоступенчатых методов:

- с повторением процесса однократного распределения (*например*, повторная экстракция). Разделение проходит в статических условиях;
- методы, основанные на движении одной фазы относительно другой (*например*, хроматография). Разделение проходит в динамических условиях

3. Классификация по виду равновесия (рис.).



Рис. Классификация методов разделения по виду равновесия

Термодинамические методы разделения основаны на различии в поведении веществ в равновесном состоянии. Они имеют наибольшее значение в аналитической химии.

Кинетические методы разделения основаны на различии в поведении веществ во время процесса, ведущего к равновесному состоянию. *Например*, в биохимических исследованиях наибольшее значение имеет электрофорез. Остальные кинетические методы используются для разделения частиц коллоидных растворов и растворов высокомолекулярных соединений. В аналитической химии эти методы применяются реже.

Хроматографические методы основаны и на термодинамическом, и на кинетическом равновесии. Они имеют огромное значение в аналитической химии, поскольку позволяют провести разделение и одновременно качественный и количественный анализ многокомпонентных смесей.

Экстракция как метод разделения и концентрирования

Экстракция – это метод разделения и концентрирования, основанный на распределении вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами (чаще всего – водной и органической).

С целью экстракционного разделения создают такие условия, чтобы один компонент полностью перешёл в органическую фазу, а другой – остался в водной. Затем делят фазы с помощью делительной воронки.

С целью абсолютного концентрирования вещество переводят из большего объёма водного раствора в меньший объём органической фазы, в результате чего концентрация вещества в органическом экстракте увеличивается.

С целью относительного концентрирования создают такие условия, чтобы микрокомпонент перешёл в органическую фазу, а большая часть макрокомпонента осталась бы в водной. В результате в органическом экстракте отношение концентраций микро- и макрокомпонента увеличивается в пользу микрокомпонента.

Достоинства экстракции:

- § высокая избирательность;
- § простота выполнения (нужна только делительная воронка);
- § малая трудоёмкость;
- § быстрота (3–5 мин);
- § экстракция очень хорошо сочетается с методами последующего определения, в результате чего возник ряд важных гибридных методов (экстракционно-фотометрический, экстракционно-спектральный и др.).

Соосаждение как метод разделения и концентрирования

Соосаждение – это захват микрокомпонента осадком-коллектором во время его образования, причём микрокомпонент переходит в осадок из ненасыщенного раствора ($\text{ПС} < \text{ПР}$).

В качестве коллекторов используют неорганические и органические малорастворимые соединения с развитой поверхностью. Разделение фаз проводят путём фильтрования.

Соосаждение применяют с целью:

- § концентрирования примесей как очень эффективного и одного из наиболее важных методов, который позволяет повысить концентрацию в 10–20 тыс. раз;
- § отделения примесей (реже).

Сорбция как метод разделения и концентрирования

Сорбция – это поглощение газов или растворённых веществ твёрдыми или жидкими сорбентами.

В качестве сорбентов используют активные угли, Al_2O_3 , кремнезём, цеолиты, целлюлозу, природные и синтетические сорбенты с ионогенными и хелатообразующими группами.

Поглощение веществ может происходить на поверхности фазы (адсорбция) или в объёме фазы (абсорбция). В аналитической химии чаще всего применяют адсорбцию с целью:

Теория хроматографического процесса.

Метод Мартина и Синджа (теоретических тарелок). Хроматографическая колонка делится условно на ряд элементарных участков – тарелок. Равновесие на каждой тарелке сорбент – подвижная фаза устанавливается очень быстро. Каждая новая порция газа – носителя вызывает смещение этого равновесия, вследствие чего часть вещества переносится на следующую тарелку, на которой, в свою очередь, устанавливается равновесие и происходит переход вещества на другую тарелку. Поэтому, вещество распределяется по нескольких тарелкам, но на средних тарелках ее концентрация оказывается максимальной сравнительно с соседними тарелками. Распределение вещества вдоль слоя сорбента происходит согласно уравнению:

x – расстояние от начала колонки до точки, в которой концентрация равна C ;

x_0 – координата центра полосы;

H – высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ)

l – длина слоя сорбента, на которой проводится поглощение и размещается n теоретических тарелок (длина хроматографической колонки), при этом $n = l/H$

Кинетическая теория хроматографии главное внимание предоставляет кинетике процесса, связывая высоту ВЭТТ с процессами диффузии, медленным установлением равновесия и неравномерностью процесса. Высота ВЭТТ связана со скоростью потока уравнением Ван-Деемтера:

где:

A - коэффициент, который учитывает вихревую диффузию;

B - коэффициент, который учитывает продольную диффузию;

C – коэффициент, который учитывает кинетику процесса сорбция-десорбция;

U – скорость подвижной фазы.

Константа **A** связана с действием вихревой диффузии, которая зависит от размера частиц, их плотности или плотности заполнения колонки. Константа **B** связана с коэффициентом диффузии молекул в подвижной фазе. Константа **C** характеризует кинетику процесса сорбция – десорбция, массопередачу и прочие эффекты.

При небольшой скорости потока высота, эквивалентная теоретической тарелке уменьшается, а потом начинает возрастать. Поскольку эффективность колонки тем выше, чем меньше высота ВЭТТ, то оптимальная скорость подвижной фазы будет равна скорости, которая отвечает точке минимума этой кривой.

Оптимальная скорость разделения, которая обеспечивает большое количество теоретических тарелок, а соответственно маленькую высоту ВЭТТ рассчитывается за формулой:

Итак, кинетическая теория дает основу для оптимизации хроматографического процесса.

Полнота разделения двух компонентов количественно может быть выражена критерием разделения R_s :

или за **ГФУ**

\square_1 – расстояние между максимумами пиков разделяемых компонентов;

$\square_{0,5(1)}$ и $\square_{0,5(2)}$ – ширина хроматографического пика 1 и 2 компонентов на половине высоты.

При $R_s = 1$ разделение будет достаточно полным.

Если **пики взаимно перекрываются**, то определение ширины пика каждого вещества невозможно, тогда рассматривают степень разделения \square :

Главные узлы газохроматографического оборудования

- **дозатор** – микрошприц или автосамплер (воспроизводимость размера пробы и постоянство условий ее введения в испаритель);
- **испаритель** (*стабильность температурных условий испарения пробы*);
- **колонка в термостате** (1-2-3 м и 50-60 м; прямые, спиральные, U-образные);
- **детектор**;
- **регистратор**.

Колонки:

- набивные (НФ – адсорбент твердый или покрытый жидкостью) и капиллярные (жидкая неподвижная фаза нанесена на стенку колонки);
- металлические (сталь, медь, латунь), стеклянные, фторопластовые.

Требования к адсорбенту (Al_2O_3 , силикагели, активированный уголь, пористые капилляры на основе стирола, дивинибензола, синтетические цеолиты):

1. необходимая селективность;
2. химическая инертность к компонентам смеси;
3. доступность.

Детектор предназначен для обнаружения изменений в составе газа или жидкости, которые прошли через колонку. Показания детектора превращаются в электрический сигнал и передаются регистрирующему прибору.

Главными характеристиками детектора являются:

- чувствительность
- границы детектирования

- инерциозность
- диапазон линейности $I = f(c)$

Дифференциальные (отображают мгновенное изменение концентрации); часто применяются

Детекторы

Интегральные (фиксируют изменение концентрации за целый промежуток времени), применяются не часто

К группе дифференциальных детекторов принадлежат:

- катарометр (детектор по теплопроводности);
- ПИД (пламенно-ионизационный);
- детектор электронного захвата (ДЭЗ).
- другие в зависимости от свойств системы, агрегатного состояния фаз.

Детекторы

1. По теплопроводности (**катарометр**) – универсальный детектор, до сих пор широко используемый.

Измеряется сопротивление нагретой проволоки, которая помещается в поток газа. Температура проволоки и ее сопротивление изменяются в зависимости от концентрации компонентов пробы, которые вымываются из колонки.

Катарометр – универсальный, но малочувствительный (10^{-2} - $10^{-3}\%$) детектор. На чувствительность катарометра влияет теплопроводность газа-носителя, поэтому необходимо использовать газы-носители с максимально возможной теплопроводностью (He, H₂).

Газ, который выходит из колонки, смешивается с H₂ и поступает в форсунку горелки детектора. Ионизированные частицы, которые образуются, заполняют междуэлектродное пространство, в результате чего сопротивление снижается, а ток увеличивается. Стабильность и чувствительность ПИД зависит от выбора скорости потока всех используемых газов (газ – носитель □ 30-50 мл/мин; H₂ □ 30 мл/мин, воздух □ 300 – 500 мл/мин). ПИД реагирует практически на все соединения, кроме H₂, инертных газов, O₂, N₂, оксидов Нитрогена, S, C, а также воды. Этот детектор имеет широкую область линейности (6-7 порядков), поэтому он пригоден для определения “следов” веществ.

Газовая хроматография

Подвижной фазой в газовой хроматографии является газ или пар.

Подвижная фаза H₂, He, N₂, Ar, CO₂.

Газ-носитель не взаимодействует с разделяемыми веществами и неподвижной фазой.

Неподвижная фаза – твердый адсорбент или пленка жидкости.

Температурный режим колонок может быть постоянным или с программированием (прибор в процессе хроматографирования автоматически изменяет, соответственно программе, температуру колонки). Программирование температуры разрешает улучшать разделение сложных смесей.

При проведении газовой хроматографии в нагретый до определенной температуры поток газа-носителя вводят анализируемую пробу. Компоненты пробы испаряются и вместе с потоком газа поступают в терmostатированную колонку с неподвижной фазой (адсорбентом). В колонке протекают многократные процессы адсорбции и десорбции на твердом носителе или растворения и выделения в жидкой пленке смеси газообразных веществ. Разделение сложной смеси здесь определяется коэффициентами адсорбции или распределения анализируемых веществ между фазами. На выходе из колонки смесь разделяется на индивидуальные вещества, которые поступают с потоком газа на детектор.

Процесс разделения базируется на отличиях в летучести и растворимости (адсорбированности) разделяемых компонентов.

Через хроматографическую колонку быстрее двигается тот компонент, растворимость которого в неподвижной фазе меньше, а летучесть (упругость паров) при данной температуре большая.

Количественный анализ можно провести только в том случае, если **вещество термостойкое**, то есть **испаряется воспроизведимо** и вымывается по колонке без разложения. При разложении вещества на хроматограмме появляются ненастоящие пики, которые принадлежат продуктам разложения.

Качественный анализ – времена или относительные времена удерживания. Для идентификации необходимы стандартные растворы определяемых веществ, которые позволяют определить времена удерживания определяемых веществ и позволяют по полученным временам идентифицировать те же вещества, но уже в определяемой смеси с другими веществами.

ГФУ предлагает три метода для идентификации:

- 1) сравнение времен удерживания анализируемого вещества в испытуемой пробе и в растворе сравнения (стандартный раствор исследуемого вещества);
- 2) сравнение относительных времен удерживания анализируемого вещества в испытуемой пробе и растворе сравнения (если возможна невоспроизводимость условий хроматографирования);
- 3) сравнение хроматограммы испытуемой пробы с хроматограммой раствора сравнения или с хроматограммой, приведенной в отдельной статье (для препаратов растительного и животного происхождения).

Количественный анализ

Базируется на измерении разных параметров пика, которые зависят от концентрации хроматографируемого вещества:

- высоты
- ширины
- площади
- удерживаемого объема
- произведения удерживаемого объема на высоту пика.

ГФУ требует проводить определение количественного содержания через площади пиков, тем не менее в случае коэффициента симметрии пика от 0.8 до 1.20 можно применять вместо площадей высоты пиков.

В случае использования программирования температуры количественный анализ – только через площади пиков.

коэффициент симметрии пiku

где $\Delta_{0.05}$ – ширина пiku на одной двадцатой высоты пiku;

A – расстояние между перпендикуляром, опущенным из максимума пика, и передней границей пика на одной двадцатой высоты пика.

1. Метод нормирования.

Принимают сумму всех параметров пиков (h , или S , или ширины всех пиков) за 100%. Тогда отношение высоты отдельного пика к сумме высот или отношение площади одного пика к сумме площадей, умноженное на 100 будет характеризовать $W_{(комп.)}(\%)$ в смеси. Понятно, что такой метод предусматривает существование одинаковой зависимости величины измеренного параметра от концентрации всех компонентов смеси.

2. В методе нормирования с калибровочными коэффициентами за 100% принимается сумма параметров пиков с учетом чувствительности детектора. Отличия в чувствительности детектора учитываются с помощью поправочных коэффициентов для каждого компонента. Один из доминирующих компонентов смеси считают сравнительным и поправочный коэффициент для него принимают равным единице. Калибровочные (градуировочные) коэффициенты K_i рассчитывают по формуле:

C_i – концентрация i -компонента в модельной смеси со стандартным веществом;

$C_{ст}$ – концентрация стандартного вещества;

$\Pi_{ст}$ и Π_i – параметры пиков вещества – стандарта и i -компоненты.

За 100% принимают сумму исправленных параметров $K_i\Pi_i$ и результат анализа рассчитывается так, как и в методе нормирования:

Преимущество: 1) нет надобности точности дозирования образца пробы;
2) не абсолютная тождественность условий анализа при повторных определениях.

3. Метод абсолютной калибровки (наиболее точный).

Экспериментально определяют зависимость высоты или площади пика от концентрации вещества и строят градуировочные графики. Далее определяют те же характеристики пиков в анализируемой смеси и за градуировочным графиком находят концентрацию анализируемого вещества.

Это основной метод определения примесей.

Преимущество: не требует разделения всех компонентов пробы, а только тех, которые необходимо определить.

4. Метод внутреннего стандарта.

Базируется на введении в анализируемую смесь точно известного количества стандартного вещества. В качестве стандартного вещества выбирают вещество, близкое по физико-химическим свойствам к компонентам смеси, но не обязательно компонент смеси.

В исследуемый раствор и стандартный раствор определяемого вещества прибавляют строго одинаковое количество внутреннего стандарта.

После хроматографирования измеряют параметры пиков анализируемого компонента и внутреннего стандарта на хроматограмме исследуемого раствора и такие же параметры на хроматограмме стандартного раствора определяемого вещества.

Для каждой хроматограмме рассчитывают отношение площади или высоты пика анализируемого вещества к площади или высоте пика внутреннего стандарта. Полученные отношения усредняют для испытуемого раствора и стандартного раствора (за третмя (а по требованиям ГФУ - пятью) хроматограммами, по меньшей мере для каждого раствора). За найденными средними значениями рассчитывают концентрацию определяемого компонента в испытуемом растворе.

Преимущество: 1) учет режима работы прибора (t , газа носителя).

2) повышенная точность вследствие независимости от воспроизводимости параллельных хроматографирований и хроматографирований стандартного и исследуемого растворов.

Требования к внутреннему стандарту:

1. Хорошая растворимость в пробе и химическая инертность к компонентам анализируемой смеси, неподвижной фазе и твердому носителю.

2. Внутренний стандарт выбирают из числа соединений, близких к объектам анализа по структуре и летучести.

3. Количество внутреннего стандарта в пробе подбирают так, чтобы отношение площадей пиков стандарта и определяемого вещества было близко к 1.

4. Пик внутреннего стандарта на хроматограмме должен размещаться в непосредственной близости к пикам соединений – объектов анализа, не накладываясь ни на них, ни на пики других веществ.

ГФУ требует, чтобы ни один из пиков, которые относятся к анализируемому веществу или его примеси, не маскировались пиком внутреннего стандарта.

5. Внутренний стандарт не должен содержать примесей, которые накладываются с пиками определяемых веществ-компонентов пробы.

6. Если определяют в пробе два и больше веществ, которые значительно отличаются временами удерживания, то целесообразно использовать 2 и больше внутренних стандартов.

Применение в фармацевтическом анализе, технологии и токсикологическом анализе:

1. Контроль качества субстанций и лекарственных форм – идентификация и количественное определение летучих остаточных растворителей, следы которых остаются в препаратах после их получения.
2. Определение содержания спирта и других органических растворителей в готовых ЛС.
3. Определение консервантов (нипагин, нипазол, сорбиновая кислота) в детских сиропах.
4. Определение некоторых консервантов в инъекционных растворах (хлорбутанолгидрат в Коргликоне).
5. Контроль качества галеновых препаратов.
6. Контроль технологических процессов получения галеновых и новогаленовых препаратов.
7. Определения метаболических профилей биологических жидкостей (кровь, моча, слюна).

6. Теоретические основы жидкостной хроматографии

Жидкостная хроматография – это метод разделения и анализа сложных смесей, в котором подвижной фазой является жидкость.

Не смотря на большие достижения методов газовой хроматографии (ГХ), они не могут применяться для определения веществ с высокой молярной массой (больше ~ 300), нелетучих, термически нестабильных, ионогенных соединений.

Жидкостная хроматография применяется для разделения более широкого круга веществ, чем ГХ, поскольку большинство веществ являются нелетучими, многие из них являются нестабильными при высоких температурах (в особенности ВМС) и разлагаются при переведении в газообразное состояние. В ЖХ разделение чаще всего происходит при комнатной температуре.

ЖХ базируется на адсорбции из раствора. Адсорбционная равновесие между раствором и адсорбентом согласуется с уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра, в области разбавленных растворов изотерма линейная. Селективность адсорбции зависит от природы сил взаимодействия между адсорбированными веществами и адсорбентом.

Эффективность хроматографической колонки зависит, главным образом, от процессов диффузии и массопереноса в обеих фазах и определяется, как и в газовой хроматографии, высотой эквивалентной теоретической тарелке Н (ВЭТТ). С линейной скоростью подвижной фазы U и некоторыми другими величинами ВЭТТ связана уравнением

$$H = 2R_r(1 - R_r)Ut_s,$$

где

где t_m – среднее время между десорбцией и повторной адсорбцией молекулы вещества, когда она движется со скоростью подвижной фазы U;

t_s – среднее время пребывания молекулы в неподвижной фазе.

Таким образом, с ростом линейной скорости движения подвижной фазы ВЭТТ возрастает и, соответственно, эффективность колонки уменьшается.

В классическом варианте ЖХ в стеклянную колонку длиной 1-2 м, заполненную сорбентом (размер частичек 100 мкм), вводят анализируемую пробу и пропускают элюент. Скорость прохождения элюента под действием силы тяжести маленькая, а время анализа большое. Вследствие использования сорбентов с размером зерен 10-30 мкм,

поверхностно - и объемно-пористых сорбентов с размером частичек 5-10 мкм, насосов, чувствительных детекторов состоялся переход от классической жидкостной хроматографии к ВЭЖХ. Быстрый массоперенос при высокой эффективности разделения разрешает использовать ВЭЖХ для разделения и определения молекул (адсорбционная и распределительная хроматография), для разделения и определения ионов (ионообменная, ионная, ион-парная хроматография), для разделения макромолекул (эксклюзивная или гель-хроматография). Методами афинной и лигандообменной хроматографии разделяют БА молекулы и оптические изомеры.

!!! Выбор подвижной фазы всегда важен, чем выбор неподвижной фазы.

Неподвижная фаза должна удерживать разделяемые вещества.

Подвижная фаза, то есть растворитель или, чаще, смесь растворителей, должна обеспечить разную емкость колонки и эффективное разделение за оптимальное время.

Неподвижная фаза – пористые тонкодисперсные материалы с удельной поверхностью больше $50 \text{ м}^2/\text{г}$.

Неподвижные фазы

полярные

SiO₂, Al₂O₃, Me_xO_y, флоросил,
а также с *привитыми полярными*
группами ($-NH_2$, $-OH$, диолы)

для разделения неполярных
и малополярных, средней
полярности веществ

Указанные сорбенты наносятся на поверхностно-пористые носители.

Подвижная фаза

От нее зависит:

- селективность разделения;
- эффективность колонки;
- скорость движения хроматографической зоны.

неполярные

графитированная сажа, кизельгур,
диатомит.

не имеют селективности к
полярным молекулам

Требования к подвижной фазе:

- 1) должна растворять исследуемую пробу;
- 2) малая вязкость (коэффициенты диффузии D компонентов пробы достаточно высокие);
- 3) возможное выделение из нее разделяемых компонентов;
- 4) инертность по отношению к материалам всех частей хроматографа;
- 5) отвечает требованиям выбранного детектора;
- 6) безопасная;
- 7) дешевая.

Как было сказано, **элюирующая сила подвижной фазы** – растворителя влияет на разделение.

Элюирующая сила растворителя показывает, во сколько раз энергия сорбции данного элюента больше, чем энергия сорбции элюента, выбранного в качестве стандарта, например, н-гептана.

Растворители (элюенты) делят на слабые и сильные.

Слабые элюенты мало адсорбируются неподвижной фазой, поэтому коэффициенты распределения D сорбата высокие.

Сильные элюенты сильно адсорбируются неподвижной фазой, поэтому коэффициенты распределения D сорбированных веществ (сорбата) низкие.

Часто применяют не отдельные растворители, а их смеси. Незначительные количества добавленных других растворителей, в особенности воды, существенным образом увеличивают элюирующую силу элюента.

При разделении многокомпонентных смесей одна подвижная фаза в качестве элюента может не разделить все компоненты пробы за оптимальное время. Тогда используют **метод ступенчатого или градиентного элюирования**. Для увеличения силы элюента в процессе хроматографирования последовательно применяют все более сильные элюенты. Это разрешает элюировать все более сильно удерживаемые вещества за меньшее время.

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ВЭЖХ или хроматография высокого давления, базируется на тех же принципах, что и ГЖХ, только вместо газа-носителя в качестве ПФ применяется поток жидкости, которая не смешивается с жидкой НФ хроматографической колонки. Таким образом, в ВЭЖХ обе контактирующие фазы – НФ и ПФ – жидкости. Разделение компонентов базируется на отличиях их коэффициентов распределения между НФ и ПФ.

Метод распределительной, или жидкость-жидкостной хроматографии базируется на распределении вещества между двумя фазами, которые не смешиваются, а значит сводится к многократной ступенчатой экстракции.

Жидкую неподвижную фазу наносят на пористый достаточно инертный сорбент, как в газожидкостной хроматографии, и заполняют им колонку. При пропускании жидкой подвижной фазы через колонку смесь разделяется на компоненты главным образом за счет их разной растворимости в жидкой неподвижной фазе, согласно и соответственно одним и тех же механизмов, которые были в газожидкостной хроматографии. Обычно, растворимость компонентов пробы в неподвижной и подвижной фазах, которые владеют разной полярностью, очень отличается. Если растворимость пробы выше в неподвижной фазе, то время удерживания компонентов значительно возрастает, если растворимость выше в подвижной фазе, то время удерживания может быть близко к t_m – времени удерживания компонента, который не сорбируется. Чтобы достичь разделения, в подвижную фазу, насыщенную неподвижной, включают третий компонент, который снижает отличия по полярности неподвижной и подвижной фаз. Например, к смеси неполярного (гексан) и полярного (вода) растворителей прибавляют спирт. Только в этом случае удается подобрать оптимальные условия для разделения компонентов смеси.

Обычно полярный растворитель (вода, спирт) фиксируют на твердом носителе – силикагеле, диатомите, целлюлозе, Al_2O_3 . **Подвижной фазой** в этом случае есть **неполярные растворители** – изооктан, бензол и т.д. Такие системы используют в нормально-фазовой распределительной хроматографии.

Если **неполярный растворитель зафиксировать на носителе**, а в качестве **подвижной фазы** использовать **полярные растворители** (вода, спирт, буферные растворы, сильные кислоты), то такой вариант называют обратно-фазовой распределительной хроматографией. Нанесенные жидкие фазы имеют большой недостаток – они быстро смываются подвижной жидкой фазой с поверхности носителя, в особенности при использовании ВЭЖХ. Поэтому жидкие фазы “пришивают” к носителю.

В качестве **носителей неподвижных жидких фаз для нормально-фазовой** распределительной хроматографии используют **силикагели с пришитыми нитрильными, аминными и другими группами**.

В **обратно-фазовом** варианте распределительной хроматографии используют силикагели с привитыми **алкилсилильными группами от C_2 до C_{22}** (часто применяемыми фазами являются фазы с пришитыми C_{18}).

Главные узлы жидкостного хроматографа:

- система подачи подвижной фазы (насос, дегазатор, система для создания градиента концентрации подвижной фазы, измерители давления).

- система введения пробы (дозирующая петля);
- колонка в термостате; (10, 15, 25 см с диаметром 4-5,5 мм) (5-6 см и диаметром 1-2 мм);
- детектор;
- регистрирующее устройство.

Для непрерывного контроля состава элюата, который вытекает из колонки, используют детекторы:

- дифференциальные рефрактометры – достаточно универсальный детектор (чувствительность $\sim 10^{-6}$ г);
- УФ-детектор (10^{-9} г) (254 нм);
- фотометрические и спектрофотометрические;
- диодная матрица (УФ- и видимый участок спектра при любой длине волны);
- флуоресцентные детекторы для обнаружения токсинов, микробиологических объектов, витаминов (чувствительны более чем в 100 раз);
- кондуктометрический для ионной и ионообменной хроматографии (0,01 мкг/мл – 100 мг/мл).

Применение ВЭЖХ:

Адсорбционная:

- углеводороды;
- полициклические углеводороды;
- пластификаторы.

Распределительная:

- пластификаторы;
- углеводные;
- пестициды;
- ароматические углеводороды и кислоты;
- стероиды.

Ионообменная:

- аминокислоты;
- наркотические и анальгетики средства;
- фторированные углеводороды;
- компоненты масел (вазелинового).

Качественный анализ (ГФУ):

1. сравнение времен удерживания анализируемого вещества в испытуемой пробе и растворе сравнения (стандартный раствор этого же вещества) – чаще всего используется;
2. сравнения относительных времен содержания анализируемого вещества в испытванной пробе и растворе сравнения (стандартный раствор этого же вещества) – применяется, когда возможное невоспроизведение условий хроматографирования;
3. сравнения хроматограмми испытванной пробы с хроматограммою раствора сравнения или с хроматограммою, приведенной в отдельной статье (для препаратов растительного и животного происхождения).

ТСХ – тонкослойная хроматография

Метод ТСХ, которое есть фармакопейным методом анализа, был разработан Измайловым и Шрайбером еще в 1938 г.

В методе ТСХ недвижимая фаза нанесена тонким пластом на стеклянную, металлическую или пластмассовую пластинку. На расстоянии 2-3 см от края пластиинки на *стартовую линию* наносят пробу исследуемой жидкости и погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза жидкостной адсорбционной хроматографии. Под действием капиллярных сил растворитель поднимается и двигается вдоль пластика сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, которая приводит к их пространственному разделению. Диффузия в тонком пласте сорбента проходит в

продольном и поперечном направлениях, тому процесс следует рассматривать как двухмерный.

На практике часто пользуются относительной величиной – **относительным фактором подвижности:**

Стандартное вещество (*свидетель*) в таком же растворителе наносится на стартовую линию рядом с исследуемой пробе и, таким образом хроматографируется в тех же условиях.

По окончанию хроматографирования зоны на хроматограммах проявляют физическим или химическим способами.

Физический способ – УФ-свет или радиоавтографии (фотоматериалы – бумага или пленки).

Химический способ – проявка хроматограммы через опрыскивание раствором реактива. После проявки хроматограммы приступают к идентификации и дальнейшему анализу.

Основные элементы устройств и деталей для ТСХ:

- камера со смесью растворителей;
- хроматографические пластиинки (Мерк, Силу фол, Сорб菲尔 и т.п.);
- устройство для нанесения или микрошприц или калибранный капилляр;
- устройство для детектирования хроматограмм – лампа для УФ- света при 254 и 365 нм;
- устройство для орошения хроматограмм растворами разных реагентов;
- камера для высушивания хроматограмм;
- сканер для оценки интенсивности пятен на хроматограммах ли радиоактивные счетчики.

9. Бумажная хроматография

- случай плоскостной жидкост-жидкостной распределительной хроматографии, которая базируется на разделении веществ, которое происходит по счет различия растворимости в подвижной фазе и недвижимой фазе (вода в порах бумаги).

Варианты бумажной хроматографии:

- восходящая;
- нисходящая;
- круговая.

Качественный анализ – как в ТСХ.

Количественный анализ:

- визуальная оценка – сравнения интенсивности окраска пятен;
- оценка площадей пятен;
- вырезания пятна и взвешивания для пятен исследуемого образца и стандартного раствора;
- элюирование веществ из пятен и следующее определение подходящим физико-химическим методом.

3. Принципиальная схема газового хроматографа. Хроматографические параметры.

В задачу теории хроматографии входит установление законов движения и размывания хроматографических зон. Чаще всего для этого используют следующие подходы:

- теорию теоретических тарелок;
- кинетическую теорию.

Теория теоретических тарелок строится на предположении, что колонка разбита на небольшие участки – тарелки. Это узкие слои колонки, в которых устанавливается равновесие распределения вещества между подвижной и неподвижной фазами.

Кинетическая теория связывает эффективность разделения с процессами диффузии вещества в колонке за счёт движения потока газа-носителя. Вещество при движении вдоль колонки находится то в подвижной фазе, то в неподвижной, т. е. процесс хроматографирования носит ступенчатый характер. От времени, проводимого веществом в обеих фазах, зависит скорость его продвижения по колонке.

Хроматограмма представляет собой зависимость сигнала прибора от времени. Типичная хроматограмма приведена на рис.

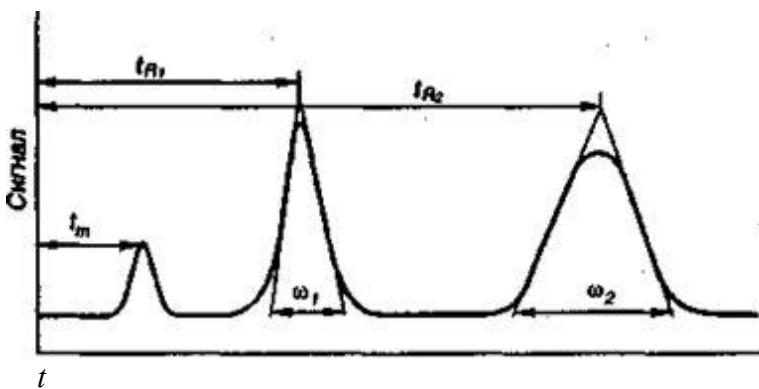


Рис. Хроматограмма смеси трёх веществ

Каждый пик на хроматограмме характеризуется двумя основными параметрами (рис.):

1. Время удерживания (t_R) – это время от момента ввода анализируемой пробы до момента регистрации максимума хроматографического пика. Оно зависит от природы вещества и является качественной характеристикой.
2. Высота (h) или площадь (S) пика

$$S = \frac{1}{2} \omega \times h. \quad (4)$$

Высота и площадь пика зависят от количества вещества и являются количественными характеристиками.

Время удерживания складывается из двух составляющих – времени пребывания веществ в подвижной фазе (t_m) и времени пребывания в неподвижной фазе (t_s):

Принципиальная схема газового хроматографа и назначение основных узлов

Блок-схема газового хроматографа представлена на рис. Блок подготовки газов 2 служит для регулировки и поддержания постоянного расхода газа-носителя поступающего из баллона 1.

Устройство для ввода пробы 3 позволяет вводить в поток газа-носителя непосредственно перед колонкой определённое количество анализируемой смеси в газообразном состоянии. Оно включает испаритель и дозирующее устройство.

Поток газа-носителя вносит анализируемую пробу в колонку 5, где осуществляется разделение смеси на отдельные составляющие компоненты.

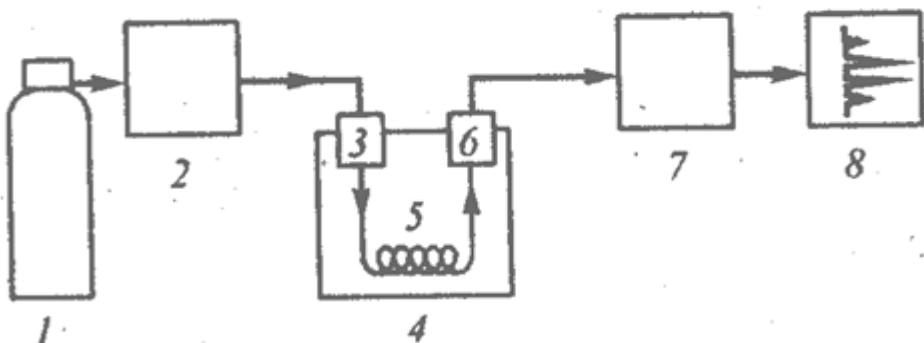


Рис. Блок-схема газового хроматографа:

1 – баллон с газом-носителем; 2 – блок подготовки газов; 3 – устройство для ввода пробы; 4 – термостат; 5 – хроматографическая колонка; 6 – детектор; 7 – усилитель; 8 – регистратор

Последние в смеси с газом-носителем подаются в *детектор* 6, который преобразует соответствующие изменения физических или физико-химических свойств смеси компонент – газ-носитель по сравнению с чистым газом-носителем в электрический сигнал. Детектор с соответствующим блоком питания составляет *систему детектирования*.

Требуемые *температурные режимы* испарителя, колонки и детектора достигаются помещением их в соответствующие *термостаты* 4, управляемые *терморегулятором*. Если необходимо повышать температуру колонки в процессе анализа, используют *программатор температуры*. Термостаты и терморегулятор с программатором составляют *систему терmostатирования*, в которую также входит *устройство для измерения температуры*.

Сигнал детектора, преобразованный усилителем 7, записывается в виде хроматограммы *регистратором* 8.

Часто в схему включают *электронный интегратор* или *компьютер* для обработки данных.

4. Задачи аналитического контроля почвы, организация контроля и его цели. Способы отбора проб почвы, донных отложений и использование физических и физико-химических методов для их анализа. Оценка качества почвы по предельно-допустимым концентрациям.

Использование: в службах радиоэкологического мониторинга для выделения в пределах исследуемого региона участков почв (грунтов, донных отложений) с повышенными радиационными параметрами. **Сущность:** в способе качественно и количественно определяют компоненты состава проб почвы, грунта, донных отложений, выбирают соответствующие этим компонентам наименее активные по радиационным параметрам образцы сравнения, измеряют их радиационные параметры и определяют фоновые значения радиационных параметров для каждой пробы, измеряют радиационные параметры пробы почвы (грунта, донных отложений) и по результатам их сравнения с соответствующими им фоновыми значениями относят почву (грунт, донные отложения) к аномальной в случае, если измеренные значения превышают сумму фоновых значений и утроенного среднеквадратичного отклонения. Технический результат - повышение достоверности определения радиационного фона и точности оценки радиационного состояния контролируемого объекта.

Предлагаемое изобретение относится к охране окружающей среды и может быть использовано при радиоэкологическом мониторинге территорий, в частности для определения радиационного фона почв, грунтов и донных отложений с учетом их состава на территориях различных регионов.

Известен способ определения радиационного фона при исследовании грунтов, в котором значения измеренной удельной суммарной альфа- и бета-активности проб грунта с определяемым соотношением глины и песка сравниваются с доверительным интервалом удельной суммарной альфа- и бета-активности, рассчитанным по результатам измерений модельных проб, и по результатам сравнения делается заключение о принадлежности измеренных значений полю фоновых или аномальных значений.

Известен способ подготовки к радиометрическим и гамма-спектрометрическим измерениям проб почв, позволяющий определить в пробе соотношение песка, глины и органики и создать объемную модель фоновых значений радиационных параметров проб почвы с любым соотношением указанных компонентов.

Недостатками известных способов является то, что в них не учитывается минеральный состав почвы.

Наиболее близким к предлагаемому является способ радиоэкологического мониторинга промышленного региона, в котором осуществляют пробоотбор атмосферного воздуха, почв, техногенного грунта, поверхностных, грунтовых и подземных вод, атмосферных осадков, сухих выпадений, снегового покрова, донных отложений и растительности; пробоподготовку путем полного разложения проб высокочастотным нагревом; оценку альфа- и бета-активности, при превышении в пробе альфа- и/или бета-активности в два раза по отношению к среднему значению удельной активности пробу направляют на дополнительные анализы на альфа- и/или гамма-спектрометры, при этом определяют количественные и качественные содержания радионуклидов, а также определяют содержания трития, углерода-14 и никеля-63 на низкоэнергетическом жидкосцинтилляционном анализаторе, записывают результаты измерения в аналитическую базу данных, размещенную на файл-сервере информационно-аналитической системы, в которой в качестве базового набора инструментальных средств разработки этой системы выбран пакет MS Office, в который составной частью входит MS Access, по результатам обработки проводят оценку радиоэкологической обстановки региона на основе геоинформационной системы путем построения электронных карт полей распределения радиационных характеристик и выявления зон с повышенным содержанием радионуклидов, определяя состояние радиационной обстановки на территории промышленного региона.

Недостатком известного способа является то, что при его реализации не учитывается зависимость радиационных параметров почвы, грунта и донных отложений от вещественного состава, что не позволяет провести корректную интерпретацию результатов измерений.

Поскольку важнейшей задачей радиоэкологического мониторинга является нахождение площадей с радиационным загрязнением, возникает необходимость обоснованного определения фоновых значений радиационных параметров - радиационного фона - почв, грунтов и донных отложений при любом вещественном составе для сравнения с этими значениями измеренных радиационных параметров проб почв, грунтов и донных отложений на исследуемой территории.

Техническим результатом предлагаемого способа является повышение достоверности определения радиационного фона почв, грунта и донных отложений при любом их вещественном составе при проведении радиоэкологического мониторинга и точности

оценки радиационного состояния территории, на которой проводится радиоэкологический мониторинг.

Для достижения технического результата и предлагается данный способ, в котором осуществляют пробоотбор почвы, грунта и донных отложений, пробоподготовку, измерение радиационных параметров проб почв, грунта и донных отложений, запись данных измерений в аналитическую базу данных и автоматизированную обработку результатов измерений.

Согласно изобретению перед измерением радиационных параметров проб почвы, грунта и донных отложений проводят качественное и количественное определение компонент их состава, выбирают наименее активные по радиационным параметрам образцы сравнения, соответствующие этим компонентам, измеряют радиационные параметры образцов сравнения и определяют фоновые значения радиационных параметров для каждой пробы

$$A_{\phi} = a_1 d_1 + a_2 d_2 + \dots + a_i d_i = \sum_{i=1}^m a_i d_i, [1]$$

по формуле где A_{ϕ} - фоновое значение радиационного параметра почвы, грунта, донных отложений; a_i - значение радиационного параметра образца сравнения компоненты почвы, грунта, донных отложений; d_i - содержание компоненты (относительные единицы) в пробе почвы, грунта донных отложений; $i = 1, 2, \dots, m$ - число компонент почвы, грунта, донных отложений, а после измерений радиационных параметров проб почвы, грунта и донных отложений проводят сравнение измеренных значений с соответствующими им фоновыми значениями, полученными для каждой пробы по формуле, по результатам сравнения относят исследуемую почву, грунт, донные отложения к аномальной в случае, если измеренные значения радиационных параметров превышают сумму фонового значения, рассчитанного по формуле, и утроенного среднеквадратичного отклонения радиационных параметров,

рассчитываемого по формуле $\sigma_{\phi} = \sqrt{\sum (\delta_{ai})^2 + \sum (\delta_{di})^2}, [2]$, где δ_{ai} - случайная погрешность измерения радиационного параметра образца сравнения компоненты; δ_{di} - случайная погрешность определения содержания компоненты в пробе.

Сущность изобретения. До последнего времени в радиоэкологическом мониторинге распространена практика отнесения к фоновым значениям радиационных параметров - удельной суммарной альфа- и бета-активности, а также удельной активности гамма-излучающих радионуклидов - таких значений, которые превышают сумму среднего и двух

среднеквадратических отклонений σ . Под средним значением радиационного параметра понимается сумма измеренных значений по всем точкам опробования, отнесенная к числу этих точек. При этом не учитываются различия очень важных характеристик усредняемых проб, такие как степень дисперсности вещества пробы и различное соотношение компонент - минеральных фаз, органических и комплексообразующих соединений. Необходимость определения вещественного состава почвы, грунта и донных отложений (в дальнейшем описании - "почва") диктуется экспериментально установленным фактом, в соответствии с которым компоненты почвы характеризуются различной степенью аккумуляции радионуклидов, что и определяет вариации радиационных параметров почв.

Так, проведенными гамма-спектрометрическими измерениями важнейших компонент почвы - каолинита, кварца и органического вещества, например торфа, установлены различия активностей гамма-излучающих радионуклидов в них.

Простая структура карбоната, слагающего раковины моллюсков, обусловливает минимальные значения радиационных параметров, тогда как эти значения для глины, отличающейся высокой сорбционной способностью, наоборот, максимальны.

Повышенные значения $\Sigma\beta$ в органическом веществе объясняются значительным содержанием калия.

Под термином "вещественный состав почвы" понимается соотношение песчаной и глинистой составляющих, соотношение минеральных фаз и классов органических соединений, соотношение минералообразующих и комплексообразующих соединений, в т. ч. органических, соотношение химических элементов. Компоненты вещественного состава должны отвечать следующим требованиям: - значимые различия радиационных параметров;

- наличие образцов сравнения для каждой компоненты почвы;
- относительная простота определения.

Количество образцов сравнения соответствует набору компонент почвы. При выборе образцов сравнения следует иметь в виду, что они должны характеризоваться минимальными значениями радиационных параметров (содержаниями альфа-, бета- и гамма-излучающих нуклидов).

Результаты измерений радиационных параметров образцов сравнения вместе с известными содержаниями в пробе почвы отдельных ее компонент и позволяют смоделировать фоновые значения указанных параметров путем суммирования произведений содержания компоненты в почве на значение радиационного параметра, полученное при измерении образца сравнения этой компоненты (относительных вкладов каждой компоненты):

$$A_{\Phi} = a_1 d_1 + a_2 d_2 + \dots + a_i d_i = \sum_{i=1}^m a_i d_i, \quad [1]$$

где A_{Φ} - фоновое значение радиационного параметра почвы, грунта, донных отложений; a_i - значение радиационного параметра образца сравнения компоненты почвы, грунта, донных

отложений;

d_i - содержание компоненты (относительные единицы) в пробе почвы, грунта, донных отложений;

$i=1,2,\dots, m$ - число компонент почвы, грунта, донных отложений.

В случае, если измеренное значение радиационного параметра пробы почвы превышает фоновое для конкретного соотношения компонент в этой пробе более, чем на величину устроенного среднеквадратичного отклонения, рассчитываемого по формуле

$$\sigma_{\Phi} = \sqrt{\sum(\delta_{ai})^2 + \sum(\delta_{di})^2}, \quad [2]$$

где δ_{ai} - случайная погрешность измерения радиационного параметра образца сравнения компоненты;

δ_{di} - случайная погрешность определения содержания компоненты в пробе - проба считается аномальной.

В результате по полученному при измерении пробы почвы (грунта, донных отложений) значению его радиационного параметра и по определенному компонентному составу этой пробы судят о ее принадлежности почвам (грунтам, донным отложениям) с фоновым уровнем радиационного параметра.

Техническим результатом предложенного способа является повышение достоверности определения радиационного фона почв, грунтов и донных отложений при любом их составе. Достоверность способа состоит в том, что измеренные значения радиационных параметров проб указанных объектов окружающей среды не обрабатываются в качестве единой статистической совокупности, а сравниваются с теоретически рассчитанными фоновыми значениями, причем основой расчета служат радиационные параметры образцов сравнения, представленных природным материалом. В силу этого применение

данного способа позволяет более точно оценивать радиационное состояние территории, на которой проводится радиоэкологический мониторинг. Способ универсален: он может быть использован в любых географических условиях, на территории любого региона при опробовании различных видов почв, грунта и донных отложений.

Кроме того, способ позволяет:

- прогнозировать радиационное состояние территории, на которой проводится радиоэкологический мониторинг;
- определять радиационный фон любых объектов окружающей среды, компоненты которых различаются по радиационным характеристикам;
- оценивать "радиационную емкость" различных компонент почвы, т.е. их способность аккумулировать в той или иной форме природные и искусственные радионуклиды;
- использовать результаты сравнения радиационных характеристик одних минералов из разных регионов в поисковых целях.

Способ радиоэкологического мониторинга почвы, грунта и донных отложений, включающий пробоотбор почвы, грунта и донных отложений, пробоподготовку, измерение радиационных параметров проб почвы, грунта и донных отложений, запись данных измерений в аналитическую базу данных и автоматизированную обработку результатов измерений, отличающийся тем, что перед измерением радиационных параметров проб почвы, грунта и донных отложений проводят качественное и количественное определение компонент их состава, выбирают наименее активные по радиационным параметрам образцы сравнения, соответствующие этим компонентам, измеряют радиационные параметры образцов сравнения и определяют фоновые значения радиационных параметров для каждой пробы по формуле

$$A_{\Phi} = a_1 d_1 + a_2 d_2 + \dots + a_i d_i = \sum_{i=1}^m a_i d_i, \quad [1]$$

где A_{Φ} - фоновое значение радиационного параметра почвы, грунта, донных отложений; a_i - значение радиационного параметра образца сравнения компоненты почвы, грунта, донных отложений;

d_i - содержание компоненты (относительные единицы) в пробе почвы, грунта, донных отложений;

$i=1,2,\dots, m$ - число компонент почвы, грунта, донных отложений,

а после измерений радиационных параметров почвы, грунта, донных отложений проводят сравнение измеренных значений радиационных параметров с соответствующими им фоновыми значениями, полученными для каждой пробы по формуле, по результатам сравнения относят исследуемую почву, грунт, донные отложения к аномальной в случае, если измеренные значения радиационных параметров превышают сумму фонового значения, рассчитанного по указанной формуле, и утроенного среднеквадратичного отклонения радиационных параметров, рассчитываемого по формуле

$$\sigma_{\Phi} = \sqrt{\sum(\delta_{ai})^2 + \sum(\delta_{di})^2}, \quad [2]$$

где δ_{ai} - случайная погрешность измерения радиационного параметра образца сравнения компоненты;

δ_{di} - случайная погрешность определения содержания компоненты в пробе.

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

2.1 Лабораторная работа № 1 (2 часа).

Тема: «Инструктаж по технике безопасности при работе в аналитической лаборатории, задачи химического анализа воды, почвы, сельскохозяйственной продукции»

2.1.1 Цель работы: Ознакомить студентов с правилами поведения и работы в аналитической лаборатории

2.1.2 Задачи работы:

1. Провести инструктаж по технике безопасности
2. Познакомить студентов с основными задачами химического анализа

2.1.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Методические рекомендации по технике безопасности

2.1.4 Описание (ход) работы:

На занятии преподаватель поясняет правила по технике безопасности при работе в лаборатории, с химическими веществами, оборудованием, затем студенты по методическим материалам изучают задачи химического анализа воды, почвы, сельскохозяйственной продукции.

2.2 Лабораторная работа № 2 (4 часа).

Тема: «Определение кислотности и щелочности воды методом потенциометрического титрования»

2.2.1 Цель работы: Познакомить студентов с методами потенциометрического титрования, со способами определения кислотности и щелочности воды.

2.2.2 Задачи работы:

1. Определить кислотность воды методом потенциометрического титрования
2. Определить щелочность воды методом потенциометрического титрования

2.2.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Методические рекомендации
2. Электрод
3. Растворы кислот и щелочей

2.2.4 Описание (ход) работы:

Потенциометрический метод титрования основан на измерении потенциала электрода, погруженного в раствор. Величина потенциала зависит от концентрации соответствующих ионов в растворе. Поэтому, измерив потенциал электрода, погруженного в раствор неизвестной концентрации, можно определить содержание соответствующих ионов в растворе.

Электрод, по потенциальному которого судят о концентрации определяемых ионов в растворе, называют индикаторным электродом.

Величину потенциала индикаторного электрода определяют, сравнивая ее с величиной потенциала другого электрода, который принято называть электродом сравнения. В качестве электрода сравнения может быть применен только такой электрод, величина потенциала которого остается неизменной при изменении концентрации определяемых ионов. Обычно в качестве электрода сравнения применяют нормальный водородный электрод.

Потенциал нормального водородного электрода условно приравнивают нулю, поэтому гальванического элемента, составленного из индикаторного электрода и нормального водородного электрода сравнения, приравнивают потенциальну индикаторного электрода:

$$E_x = E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}} \quad (1)$$

На практике часто в качестве электрода сравнения с известным значением электродного потенциала пользуются не водородным, а каломельным электродом (рис. 82).

Потенциал каломельного электрода во время работы практически не изменяется. Зависимость величины потенциала каломельного электрода (по сравнению с потенциалом нормального водородного электрода) от условий анализа приведена в табл.

Электрод, потенциал которого хотят измерить (например, серебряный), соединяют с электродом сравнения (каломельным, водородным и т. д.) и получившуюся ячейку включают в схему, измеряющую напряжение (потенциометр, ламповый вольтметр). Во время измерения напряжения поддерживают достаточно низкой силу тока (от до а), проходящего через ячейку. При малой силе тока характеристики ячейки не изменяются.

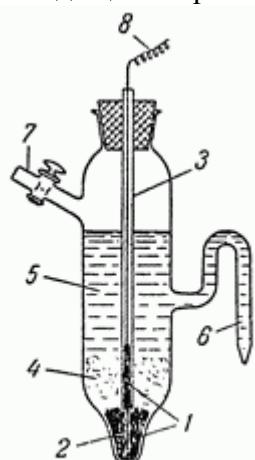


Рис. 82. Каломельный электрод:

1 — слой ртути; 2—платиновая проволока для контакта; 3—стеклянная трубка; 4—паста из каломели; 5 — насыщенный раствор; 6 — сифон; 7 — боковая трубка; 8 — медная проволока для включения электрода в цепь.

Таблица. Потенциал каломельного электрода (по отношению к нормальному водородному электроду)

Концентрация раствора KCl	Потенциал каломельного электрода, в	
	при 25 °C	при 20 °C
Насыщенный	0,2458	0,2490
1 н.	0,2819	0,2859
0,1 н.	0,3369	0,3379

Потенциал электрода является функцией активности веществ. Например, потенциал серебряного электрода в растворе ионов серебра выражают уравнением:

$$E = E^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

где в — нормальный потенциал для процесса, выражаемого уравнением
 $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$

Следовательно, активность ионов серебра (равно как и активность других ионов) можно определять по величине потенциала Е.

Для определения концентрации ионов серебра необходимо знать коэффициент активности

$$C_{\text{Ag}^+} = a_{\text{Ag}^+} / f_{\text{Ag}^+}$$

Определение точки эквивалентности по потенциальну индикаторного электрода. Зависимость величины потенциала индикаторного электрода от концентрации раствора может быть использована для определения точки эквивалентности при титровании. В точке эквивалентности, когда концентрация определяемого иона сильно уменьшается и становится практически ничтожной, происходит резкое изменение потенциала, регистрируемое чувствительным потенциометром.

Например, если в раствор, содержащий, опустить серебряный индикаторный электрод и электрод сравнения, то серебряный электрод приобретает положительный заряд. При титровании раствора, содержащего, раствором концентрация ионов серебра уменьшается и потенциал индикаторного электрода изменяется. Потенциал же электрода сравнения является постоянным. Поэтому во время титрования по мере взаимодействия определяемого вещества со стандартным раствором прибавляемого реактива наблюдается постепенное и нарастающее изменение потенциала индикаторного электрода. Вблизи точки эквивалентности происходит сильное изменение концентрации ионов серебра, сопровождающееся резким изменением потенциала индикаторного электрода, что и является признаком конца титрования.

Титрование, при котором точка эквивалентности определяется по скачку потенциала электрода, погруженного в раствор, называют потенциометрическим титрованием. Потенциометрическое титрование применяют при методах нейтрализации, оксидиметрии, осаждения, комплексообразования.

Кривые потенциометрического титрования. Характерная кривая потенциометрического титрования приведена на рис. 83, где по оси ординат отложены значения потенциала индикаторного электрода, а по оси абсцисс — объем раствора хлорида, добавляемого к раствору.

Потенциометрическое титрование может быть с успехом применено не только для титрования растворов, к которым применим индикаторный метод, но и для титрования окрашенных и мутных растворов, когда индикаторные методы титрования применить нельзя. Потенциометрическое титрование широко применяют для определения слабых и очень слабых кислот и оснований, смесей кислот или оснований, смесей окислителей или восстановителей в неводных средах. Наконец, потенциометрический метод применяют для определения исследуемых растворов.

Если на оси ординат откладывать не величину потенциала, а отношение, т. е. величину изменения потенциала при добавлении раствора хлорида, то получается кривая (рис. 84), на которой еще более отчетливо видно положение точки эквивалентности.

Определение. Потенциал индикаторного электрода функционально связан с концентрацией ионов водорода. Водородный электрод, получаемый погружением платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью, в насыщенный газообразным водородом кислый раствор, находится в равновесии с ионами водорода:

$$K = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}]} \quad \text{или} \quad K = \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}}}$$

где — концентрация ионов водорода в растворе; [H] — концентрация водорода в платине при постоянном давлении (величина постоянная):

$$E_{\text{H}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{H}^+] \quad \text{или} \quad E_{\text{H}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{H}^+} \quad (10)$$

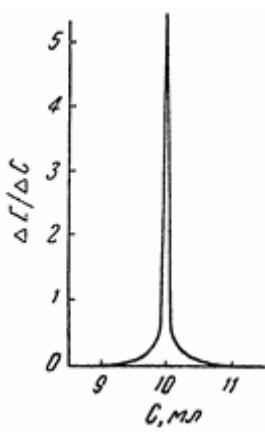


Рис. 83. Кривая потенциометрического титрования раствором.

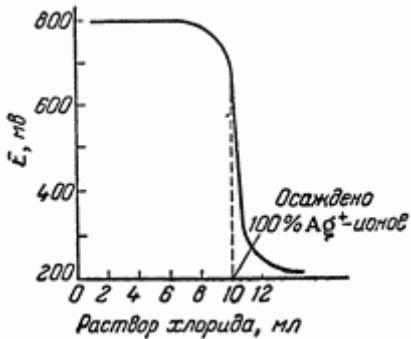


Рис. 84. Кривая потенциометрического титрования раствором, построенная в системе координат.

Так как потенциал нормального водородного электрода равен нулю, то потенциал водородного электрода выражают формулой:

$$E_H = \frac{RT}{nF} \ln [H^+] \text{ или } E_H = \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+} \quad (11)$$

или

$$E_H = 0,059 \lg [H^+] \text{ или } E_H = 0,059 \lg a_{H^+} \quad (12)$$

При пользовании каломельным электродом, потенциал которого известен, значения исследуемого раствора вычисляют по формуле:

$$E_x = E_{\text{кал}} - E_H \quad (13)$$

или

$$-E_H = E_x - E_{\text{кал}} \quad (14)$$

Так как, то

$$-\lg [H^+] = \text{pH} = \frac{E_x - E_{\text{кал}}}{0,059} \quad (15)$$

где - э. д. с. исследуемого элемента.

2.3 Лабораторная работа № 3 (2 часа).

Тема: «Определение содержания кислот в растворе методом нейтрализации»

2.3.1 Цель работы: Изучить способ определения содержания кислот в растворе методом нейтрализации

2.3.2 Задачи работы:

1. Определить содержание кислоты в заданном растворе методом нейтрализации
2. Научиться готовить анализируемый и рабочий растворы

2.3.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Бюretки, пипетки, штативы
2. Растворы кислоты (HCl) и щелочи (NaOH)

2.3.4 Описание (ход) работы:

Метод нейтрализации — объемный (титриметрический) метод определения концентрации кислот (ацидиметрия) и щелочей (алкалиметрия) в растворах. В основе метода нейтрализации лежит использование реакции нейтрализации, т. е. соединения водородных и гидроксильных ионов: $H^+ + OH^- = H_2O$. При определении концентрации кислоты к точно отмеренному пипеткой объему исследуемого раствора постепенно приливают из бюretки рабочий раствор щелочи (обычно NaOH) известной концентрации, пока не изменится окраска индикатора, предварительно добавленного к титруемому раствору. Объем рабочего раствора, пошедший на взаимодействие с кислотой, отсчитывают по шкале бюretки. Определение концентрации щелочи производят аналогичным путем, только в качестве рабочего раствора в этом случае используют раствор кислоты (обычно HCl). Концентрацию

$$H = \frac{H_p \cdot V_p}{V},$$

кислоты или щелочи вычисляют по формуле где V и V_p — объемы, а H и H_p — нормальные концентрации анализируемого и рабочего растворов соответственно.

При титровании слабой кислоты сильной щелочью в качестве индикатора применяют обычно фенолфталеин, а при титровании слабой щелочи сильной кислотой — метиловый оранжевый. При титровании сильной кислоты сильной щелочью можно применять любой из названных индикаторов.

Метод нейтрализации широко применяется в клинических и санитарно-гигиенических лабораториях.

2.4 Лабораторная работа № 4 (4 часа).

Тема: «Изучение физических приборов для определения нитратов: иономеры ЭВ-74, МИН-100, НМ, портативный экспресс-анализатор ОП-2, ОК-2 «Морион». Определение нитратов ионоселективным методом в питьевой воде»

2.4.1 Цель работы: Изучить основные физические приборы для определения нитратов, познакомиться с ионоселективным методом определения нитратов.

2.4.2 Задачи работы:

1. Изучить приборы: иономеры ЭВ-74, МИН-100, НМ, портативный экспресс-анализатор ОП-2, ОК-2 «Морион»
2. Научиться определять содержание нитратов в питьевой воде ионоселективным методом

2.4.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Приборы - иономеры ЭВ-74, МИН-100, НМ, портативный экспресс-анализатор ОП-2, ОК-2 «Морион»
2. Питьевая вода

2.4.4 Описание (ход) работы:

Для определения нитратов в воде:

1. На часовое стекло поместить три капли раствора дифениламина, пять капель концентрированной серной кислоты и несколько капель исследуемого раствора. В присутствии нитрат-ионов появляется темно-синее окрашивание.

2. К 10 мл исследуемого раствора прилить 10–15 капель щелочи, добавить 25–50 мг цинковой пыли, полученную смесь нагреть. Нитраты восстанавливаются до аммиака, который обнаруживается по покраснению фенолфталеиновой бумаги, смоченной в дистиллированной воде и внесенной в пары исследуемого раствора.

Риванольная реакция. К 1 мл исследуемого раствора прибавляют 1 мл физиологического раствора и смешивают с 1 мл риванольного раствора (таблетку риванола растворяют при нагревании в 200 мл 8%-й соляной кислоты). Если появится бледно-розовая окраска, значит, уровень нитратов в питьевой воде недопустим.

Антиприновая реакция. Антипририн в присутствии 50 мг/л нитритов образует нитропроизводное, окрашенное в салатовый цвет. Для проведения этого анализа 1 мл питьевой воды смешивают с 1 мл физиологического раствора (концентрация нитритов при таком разведении уменьшается вдвое), добавляют 1 мл раствора антипририна (1 таблетку антипририна растворяют в 50 мл 8%-й соляной кислоты) и быстро 2 капли 1%-го раствора дихромата калия. Смесь нагревают до появления признаков кипения. Если в течение 5 мин раствор становится бледно-розовым, то в нем содержится более 1,6 мг/л нитрит-ионов, а в анализируемой питьевой воде их вдвое больше. В этом случае содержание нитрит-ионов превышает предельно допустимую концентрацию.

Количественное определение суммарного содержания нитратов проводят с помощью реактива Грисса, переведя предварительно нитраты цинковой пылью в кислой среде при pH = 3. Затем 10 капель исследуемого раствора подкисляют 10 каплями уксусной кислоты и прибавляют 8–10 капель реактива Грисса. Через 5–10 мин появляется розовое или красное окрашивание.

Для определения количественного содержания нитрит-ионов используют серию стандартных растворов. Сначала готовят основной раствор, содержащий 1000 мг нитратов в литре. С этой целью 1,645 г нитрата калия, высущенного до постоянной массы при температуре 105 °C, растворяют в 1 л дистиллированной воды в мерной колбе. Из основного раствора готовят рабочие стандартные растворы (в день проведения анализа) с содержанием 100, 50, 25 и 10 мг/л разбавлением его соответственно в 10, 20, 40 и 100 раз. При проведении анализа с градуировочным раствором проводят те же операции, что и с анализируемой пробой. Затем интенсивность окраски исследуемого образца сравнивают с окраской эталонных растворов визуально или на фотоэлектроколориметре (табл.).

Таблица

Ориентировочное содержание нитритов

Окрашивание	Концентрация нитратов, мг/л
Красное	1,000
Сильно-розовое	0,500
Розовое	0,200
Светло-розовое	0,100
Слабо-розовое	0,050
Очень слабо-розовое	0,013
Едва заметное розовое	0,007
Нет	0,003 и меньше

При массовых анализах растений на содержание нитратов используют **потенциометрический метод**, который позволяет определить различные физико-

химические величины и проводить количественный анализ путем измерения электродвижущей силы элемента. Этот метод основан на применении нитратселективного электрода, позволяющего быстро и точно проводить анализы вытяжек из свежего и сухого растительного материала. Метод хорош не только благодаря высокой точности, но и универсальности применения, в том числе и для растительной продукции, имеющей ярко окрашенный сок, мешающий распознаванию нитратов колориметрическими методами.

Нитратселективный электрод относится к ионоселективным электродам с жидкой мембраной, обладающей свойствами полупроницаемости и повышенной избирательности по отношению к определенному типу ионов. Это свойство позволяет определять активность анализируемого иона по результатам одного измерения, т. е. прямым потенциометрическим методом.

Жидкие мембранны изготавливают на базе ионообменного раствора в соответствующем растворителе. Этим раствором пропитывают стеклянный фильтр или синтетическую пористую пластинку (тефлон, поливинилхлорид и т. д.). К растворителю предъявляют следующие требования:

- не смешиваться с водой;
- обладать высокой вязкостью, чтобы не вытекать из мембраны;
- иметь пониженную упругость пара, чтобы не улетучиваться;
- иметь относительно высокую диэлектрическую постоянную, чтобы ассоциация ионов не выходила за разумные пределы.

Ионообменный раствор образует с исследуемым ионом диссоциирующее в той или иной степени ионное соединение или же связывает исследуемые ионы в комплекс, устойчивый в данном растворителе.

На рисунке представлена схема устройства ионо(нитрат)селективного электрода. Мембрана нитратселективного электрода содержит положительно заряженный комплексный ион переходного металла (Ni^{2+} , Fe^{2+}) с хелатными группами о-фенантролина.

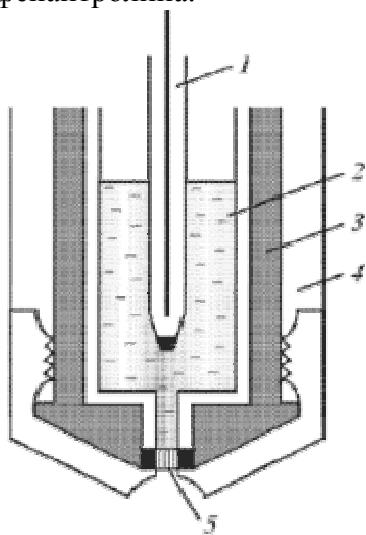


Рис. Схема ионоселективного электрода с жидкой мембраной:

1 – внутренний электрод сравнения (хлорсеребряный); 2 – исследуемый раствор; 3 – ионообменный раствор; 4 – пластиковый корпус устройства; 5 – жидккая мембрана, приготовленная из пористой диафрагмы, пропитанной ионообменным раствором

Предложены и другие жидкостные нитрат-электроды, полученные на основе растворов нитрата диметилгексилдецилбензиламмония в деканоле, нитратов тетраоктиламмония и полимерных ионообменных систем.

Однако для различных практических применений, особенно в почвоведении и агрохимии, отдают предпочтение пленочному нитрат-электроду на основе тетрадециламмоний нитрата в дибутилфталате.

2.5 Лабораторная работа № 5 (4 часа).

Тема: «Определение выноса биогенных элементов с сельскохозяйственных угодий в водные объекты»

2.5.1 Цель работы: Изучить источники биогенного загрязнения воды, познакомиться с расчетом

2.5.2 Задачи работы:

1. Познакомиться с источниками и веществами биогенного загрязнения воды
2. Определить массу биогенных элементов по формуле

2.5.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Методические рекомендации
2. Задания для расчета биогенного загрязнения

2.5.4 Описание (ход) работы:

Биогенное загрязнение – распространение определенных, как правило, нежелательных, с точки зрения людей, биогенных веществ (выделения мертвых тел и т.п.) на территории и акватории, где они ранее не наблюдались.

Человек потребляет на свои нужды огромное количество пресной воды. Основными ее потребителями являются промышленность и сельское хозяйство. Значительное количество таких опасных загрязняющих веществ, как пестициды, аммонийный и нитратный азот, фосфор, калий и др., смывается с сельскохозяйственных территорий. В основном они попадают в водоемы и водостоки без какой-либо очистки, а поэтому содержат высокую концентрацию органических веществ, биогенных элементов и других загрязнителей.

Главный же потребитель пресной воды — сельское хозяйство: на его нужды уходит 60-80 % всей пресной воды.

Модель, позволяющая определить массу биогенных элементов, основана на водном стоке, содержании питательных веществ в пахотном слое почвы, количестве внесенных удобрений. Эти данные тесно увязаны с состоянием подстилающей поверхности водосбора и с процессами, происходящими между почвой, удобрениями, растительностью и стоком, которые описаны экспериментально найденными значениями коэффициентов. Поверхностный слой стока, используемый в данной модели как транспортный фактор миграции биогенных веществ и почвы с сельхозугодий в водотоки, представляет собой интегральный показатель, учитывающий значительное количество частных факторов (тип и механический состав, коэффициенты фильтрации и испарения стока, рельеф и уклон местности, увлажненность территории и пр.). Модель позволяла сделать количественную оценку смыва биогенных веществ с удобренных сельхозугодий в водные объекты согласно следующей формуле:

$$C = (\alpha \cdot D_p + b \cdot D_u) \cdot K_a \cdot h \cdot 10^{-3},$$

где

C —масса биогенных элементов, кг/га;

α —параметр растворимости биогенного элемента в стоке (кг/л), показывающий изменение концентрации биогенного элемента в стоке в мг/л при изменении содержания его в 1 кг почвы на 1 мг;

D_p —содержание подвижных форм питательных элементов в пахотном слое, мг/кг;

b —параметр перехода удобрений в сток, показывающий изменение концентрации биогенного элемента в стоке в мг/л при внесении на гектар 1 кг действующего вещества удобрений.

Ду–доза внесенных удобрений, кг/га;

Ка–коэффициент, характеризующий влияние агротехнического фона на концентрацию биогенных веществ в стоке.

h–поверхностный склоновый слой стока, мм;

10^{-3} – коэффициент размерности.

Таблица

Параметр растворимости α

Азот 0,144

Фосфор 0,002

Калий 0,018

2.6 Лабораторная работа № 6 (4 часа).

Тема: «Молекулярно-абсорбционная спектроскопия»

2.6.1 Цель работы: Ознакомить студентов с основными методами молекулярно-абсорбционной спектроскопии

2.6.2 Задачи работы:

1. Изучить метод и виды молекулярно-абсорбционной спектроскопии
2. Познакомить студентов с особенностями количественных и качественных анализов ИК-спектров

2.6.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Методические пособия и рекомендации

2.6.4 Описание (ход) работы:

Метод основан на поглощении световой энергии молекулами или сложными ионами. Молекулярный абсорбционный анализ можно классифицировать в соответствии с участком электромагнитного спектра, используемого для облучения анализируемого вещества. В этом случае название метода соответствует названию области спектра.

1. **Ультрафиолетовая спектроскопия (УФ-спектроскопия).** Для облучения используется ультрафиолетовое излучение, $\lambda = 180\text{--}400$ нм.(нанометров)

2. **Спектроскопия видимой области.** Используется видимая часть спектра с набором длин волн: 400–760 нм.

3. **Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия).** Для облучения анализируемого вещества используется инфракрасная область спектра(760–5000 нм).

Наибольший интерес с точки зрения качественного анализа представляют колебательные спектры, которые экспериментально изучаются методами инфракрасной (ИК) - спектроскопии.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ - молекулярные спектры, обусловленные квантовыми переходами между колебательными уровнями энергии молекул.

КВАНТОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, скачкообразные изменения квантового состояния микрообъектов. Квантовые переходы характеризуются изменением энергии системы в результате поглощения либо испускания квантов электромагнитного излучения.

Любая молекула имеет свой, только ей присущий колебательный спектр, состоящий из набора полос разной частоты и интенсивности. Поэтому колебательный спектр вещества является его индивидуальной характеристикой (часто ИК - спектры называют даже «отпечатком пальцев» молекулы) и может использоваться для идентификации вещества.

Колебательная спектроскопия занимает важное место в исследовании молекулярной структуры химических соединений. Этот метод позволяет установить

характер атомных группировок, их содержание, получить данные о содержании функциональных групп, особенно тех, которые не могут быть охарактеризованы химическими методами, установить природу химической связи, изучать кинетику химических реакций, выяснить природу водородных связей и др.

Достоинством методов колебательной спектроскопии является то, что они допускают исследование практически любого неорганического или органического вещества в любом агрегатном состоянии - газе, жидкости, растворах, кристаллах или аморфной фазе. (Фурье - спектрометры)

Для проведения как **качественного**, так и **количественного анализа** по ИК-спектрам необходимо иметь спектры чистых компонентов. При сравнении спектра со спектром вещества, присутствие которого предполагается, находят в спектре смеси все полосы поглощения эталонного вещества. Если спектр анализируемого образца содержит все полосы поглощения эталонного вещества, можно полагать, что вещество действительно содержится в образце.

В настоящее время имеются атласы и автоматизированные картотеки спектров, с помощью которых можно отождествить любое соединение, если оно было раньше известно и для него получен колебательный спектр.

Объектом спектрофотометрических измерений, как правило, является раствор, помещенный в кювету – сосуд с плоскими параллельными прозрачными гранями.

Метод основан на измерении поглощения света. Вследствие поглощения излучения при прохождении его через слой вещества интенсивность излучения уменьшается и тем больше, чем больше концентрация светопоглощающего вещества. Измерение чаще всего проводят путем сравнения интенсивностей света внешнего источника, падающего на образец и прошедшего через него.

Изменение интенсивности света при прохождении через образец может быть вызвано светопоглощением не только определяемого вещества но и растворителем, а также рассеянием и отражением.

Чтобы учесть потери света на отражение и рассеяние, сравнивают интенсивности света, прошедшего через исследуемый *раствор и раствор контрольного опыта*. При одинаковой толщине слоя в кюветах из одинакового материала, содержащих один и тот же растворитель, потери на отражение и рассеяние света будут примерно одинаковы у обоих пучков и разница в уменьшении интенсивности света в кювете с исследуемым раствором и раствором контрольного опыта будет зависеть от концентрации вещества.

Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется коэффициентом пропускания

Где I и I_0 - соответственно интенсивности света, прошедшего через раствор и растворитель (или раствор контрольного опыта). Оптическая плотность раствора, содержащего несколько окрашенных веществ, обладает свойством аддитивности, которое иногда называют законом аддитивности светопоглощения. В соответствии с этим законом поглощение света каким-либо веществом не зависит от присутствия в растворе других веществ. При наличии в растворе нескольких окрашенных веществ каждое из них будет давать свой аддитивный вклад в экспериментально определяемую оптическую плотность A : $A = A_1 + A_2 + \dots + A_n$,

где A_1 , A_2 и т.д. – оптическая плотность вещества 1, вещества 2.

2.7 Лабораторная работа № 7 (4 часа).

Тема: «Эмиссионный спектральный анализ»

2.7.1 Цель работы: Изучение эмиссионного спектрального анализа

2.7.2 Задачи работы:

1. Изучить метод анализа и его назначение

2. Описание метода и видов эмиссионного спектрального анализа

2.7.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Методические пособия

2.7.4 Описание (ход) работы:

Эмиссионный спектральный анализ, заключающийся в том, что с помощью источника ионизации вещество пробы переводится в парообразное состояние и возбуждается спектр излучения этих паров. Проходя далее через входную щель специального прибора — спектрографа, излучение с помощью призмы или дифракционной решетки разлагается на отдельные спектральные линии, которые затем регистрируются на фотопластинке или с помощью детектора. *Качественный* эмиссионный спектральный анализ основан на установлении наличия или отсутствия в полученном спектре аналитических линий искомых элементов, *количественный* — на измерении интенсивностей спектральных линий, которые пропорциональны концентрациям элементов в пробе. Используется для исследования широкого круга вещественных доказательств — взрывчатых веществ, металлов и сплавов, нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов, лаков и красок и др.

2.8 Лабораторная работа № 8 (2 часа).

Тема: «Электрохимический анализ»

2.8.1 Цель работы: Изучение электрохимических методов анализа

2.8.2 Задачи работы:

1. Знакомство с приборами для электрохимического анализа
2. Описание метода проведения и принципа электрохимического анализа

2.8.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Методические пособия
2. Стрелочные приборы (вольтметр или микроамперметр)
3. Анализируемый раствор, титрант

2.8.4 Описание (ход) работы:

Электрохимический метод анализа и исследования основан на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией анализируемого раствора и поддающийся правильному измерению, может служить аналитическим сигналом.

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

Для любого рода электрохимических измерений необходима электрохимическая цепь или электрохимическая ячейка, составной частью которой является анализируемый раствор.

Электрохимические методы основаны на измерении электрических параметров электрохимических явлений, возникающих в исследуемом растворе. Такое измерение осуществляют с помощью электрохимической ячейки, представляющей собой сосуд с исследуемым раствором, в который помещены электроды. Электрохимические процессы в

растворе сопровождаются появлением или изменением разности потенциалов между электродами или изменение величины тока, проходящего через раствор.

Электрохимические методы классифицируют в зависимости от типа явлений, замеряемых в процессе анализа. В общем случае различают две группы электрохимических методов:

1. Методы без наложения постороннего потенциала, основанные на измерении разности потенциалов, который возникает в электрохимической ячейке, состоящей из электрода и сосуда с исследуемым раствором. Эту группу методов называют *потенциометрическими*. В потенциометрических методах используют зависимость равновесного потенциала электродов от концентрации ионов, участвующих в электрохимической реакции на электродах.

2. Методы с наложением постороннего потенциала, основанные на измерении: а) электрической проводимости растворов – *кондуктометрия*; б) количества электричества, прошедшего через раствор – *кулонометрия*; в) зависимости величины тока от приложенного потенциала – *вольт-амперометрия*; г) времени, необходимого для прохождения электрохимической реакции – *хроноэлектрохимические методы* (хроновольтамперометрия, хронокондуктометрия). В методах этой группы на электроды электрохимической ячейки налагаю посторонний потенциал.

Основным элементом приборов для электрохимического анализа является электрохимическая ячейка. В методах без наложения постороннего потенциала она представляет собой *гальванический элемент*, в котором вследствие протекания химических окислительно-восстановительных реакций возникает электрический ток. В ячейке типа гальванического элемента в контакте с анализируемым раствором находятся два электрода – индикаторный электрод, потенциал которого зависит от концентрации вещества, и электрод с постоянным потенциалом – электрод сравнения, относительно которого измеряют потенциал индикаторного электрода. Измерение разности потенциалов производят специальными приборами – потенциометрами.

В методах с наложением постороннего потенциала применяют *электрохимическую ячейку*, названную так потому, что на электродах ячейки под действием наложенного потенциала происходит электролиз – окисление или восстановление вещества. В кондуктометрическом анализе используют кондуктометрическую ячейку, в которой замеряют электрическую проводимость раствора. По способу применения электрохимические методы можно классифицировать на прямые, в которых концентрацию веществ измеряют по показанию прибора, и электрохимическое титрование, где индикацию точки эквивалентности фиксируют с помощью электрохимических измерений. В соответствии с этой классификацией различают потенциометрию и потенциометрическое титрование, кондуктометрию и кондуктометрическое титрование и т.д.

Приборы для электрохимических определений кроме электрохимической ячейки, мешалки, нагружочного сопротивления включают устройства для измерения разности потенциалов, тока, сопротивление раствора, количества электричества. Эти измерения могут осуществляться стрелочными приборами (вольтметр или микроамперметр), осциллографами, автоматическими самопишущими потенциометрами. Если электрический сигнал от ячейки очень слабый, то его усиливают с помощью радиотехнических усилителей. В приборах методов с наложением постороннего потенциала важной частью являются устройства для подачи на ячейку соответствующего потенциала стабилизированного постоянного или переменного тока (зависит от типа метода). Блок электропитания приборов электрохимического анализа включает обычно выпрямитель и стабилизатор напряжения, который обеспечивает постоянство работы прибора.

2.9 Лабораторная работа № 9 (2 часа).

Тема: «Определение кислотности и содержания азота нитратов и подвижного фосфора в почве»

2.9.1 Цель работы: Определить содержание азота нитратов и подвижного фосфора в образцах почвы

2.9.2 Задачи работы:

1. Изучить методы определения содержание азота нитратов и подвижного фосфора
2. Познакомиться с приборами и принципами их работы

2.9.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

- Электрод нитратный ионоселективный ЭМ- N03-01, ЭИМ-1, ЭИМ-2;
- Электрод сравнения хлорсеребряный ЭВЛ-1м или ЭВЛ-1М3;
- Сита на 1-2 мм-2 шт;
- Весы аналитические;
- Ступки с пестиками;
- Промывалка с дистиллированной водой;
- Мешалка лабораторная;
- Колбы мерные;
- Пипетки вместимостью 1, 5, 10, 50 и 100 мл;
- Стаканы лабораторные на 100, 200, 500 и 1000 мл;
- Квасцы алюмокалиевые;
- Калий хлористый;
- Калий азотнокислый;
- Фильтровальная бумага;
- Вода дистиллированная;
- Калий сернокислый.

2.9.4 Описание (ход) работы:

В свободном состоянии фосфор в природе не встречается, что обусловлено его высокой реакционной способностью. В почвах фосфор находится в пятивалентном виде, что соответствует ангидриду, P_2O_5 .

Валовой (общий) фосфор почвы состоит из минеральных и органических форм. Преобладающая его часть находится в форме минеральных соединений, фосфорных солей кальция, железа и алюминия. Органические же фосфаты представлены фитином, нуклеиновыми кислотами, фосфатидами и другими соединениями.

Доступность для растений фосфатов неодинаковая. Лучшими являются одно- и двухзамещенные фосфаты щелочных и щелочно-земельных металлов: KH_2PO_4 , $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$, $Mg(H_2PO_4)_2$, $MgHPO_4$. Трехзамещенные фосфаты этих металлов, а также фосфор органических соединений малоподвижны и труднодоступны растениям.

Нуждаемость почв в фосфорных удобрениях устанавливается по содержанию в них так называемой "подвижной" и легкорастворимой фосфорной кислоты.

Принцип метода.

Для извлечения фосфора из почвы применяются растворы минеральных и органических кислот, щелочей, буферных смесей. Выбор растворителя для извлечения подвижных фосфатов в различных почвах определяется формами фосфорных соединений в исследуемых почвах, которые связаны с их физико-химическими особенностями. Переход фосфора в вытяжку зависит от содержания их в почве, концентрации и свойств растворителя, соотношения между почвой и растворителем, продолжительности взаимодействия почвы с раствором.

В настоящее время для определения образовавшихся в растворах соединений применяется один из физико-химических методов - фотометрический.

Доступными для растений являются не только водорастворимые соединения фосфора, но и растворяющиеся в слабых кислотах. Учитывая это, для извлечения фосфора из почвы лучше применять слабые кислоты. Так делают при анализе дерново-подзолистых почв и некарбонатных черноземов. Для черноземов же карбонатных этот метод непригоден, так как карбонаты нейтрализуют кислоту, а потому извлечение доступного фосфора из почвы будет небольшим и необъективным.

Именно по этой причине для карбонатных черноземов рекомендуется другой раствор вытеснитель - 1%-ный раствор углекислого аммония- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (по Мачигину). По методу Кирсанова используется 0,2 н HCl, по методу Чирикова - 0,5 н CH_3COOH .

Далее организуют взаимодействие фильтрата вытяжки с раствором молибдено-вокислого аммония в серной кислоте. Фосфор ($\text{P}_0_4^{3-}$) в кислой среде образует с молибдатом аммония желтый комплекс. При добавлении к полученному раствору восстановителя образуется фосфорно-молибденовая синь, раствор окрашивается в синеголубой цвет, интенсивность которого пропорциональна содержанию фосфора в исследуемом растворе.

По интенсивности окрашивания на фотоэлектроколориметре определяют оптическую плотность раствора, а затем по калибровочному графику - концентрацию фосфора в мг/100 мл раствора.

В вытяжках, полученных по методу Кирсанова, Чирикова и Мачигина, можно одновременно определить как подвижный фосфор, так и обменный калий.

Ход анализа при определении легкорастворимых фосфатов карбонатных почв по методу Б.П. Мачигина:

- взвесить на электрических весах навеску почвы массой 5 г и перенести ее в мерную бутылочку емкостью 200 мл;

- прилить в эту емкость 100 мл 1% р-ра $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, взболтать содержимое 5 мин. на ротаторе и настоять при температуре 25°C в термостате в течение 20 часов. Настаивание возможно заменить взбалтыванием в течение 1 часа на ротаторе;

- вытяжку почвы профильтровать через складчатый фильтр, не содержащий фосфора. Первая порция фильтрата отбросить.

Примечание 1: очень часто вытяжка бывает окрашена органическим веществом и ее необходимо обесцветить. Для этого операции осуществляются в следующей последовательности:

- пипеткой взять 10 мл фильтрата, поместить его в мерную колбу на 100 мл + 2 мл р-ра H_2SO_4 (10-27%) + 4 мл KMnO_4 (0.5н);

- содержимое колбы прокипятить в течение 2 мин., считая от начала закипания;

- добавить к горячему раствору 1 мл глюкозы (10%) для обеспечения избытка KMnO_4 ;

- колбу с содержимым охладить и добавить в нее 3 капли В-динитрофенола и нейтрализовать 10% р-ром NH_4OH до появления светло-желтой окраски;

- добавить в колбу дистиллированной воды до объема, примерно, 90 мл + 5 мл $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в H_2SO_4 + 3-4 капли восстановителя SnCl_2 и Добавить объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой;

- раствор в колбе перемешать и оставить стоять 10 мин для развития окраски, после чего раствор просматривают на ФЭКе при красном светофильтре.

Примечание 2: в случае, если почвенные вытяжки не окрашены, то осуществляют только нейтрализацию углекислого аммония 10% р-ром H_2SO_4 до появления светло-желтой окраски в присутствии индикатора В-динитрофенола и энергично встряхивают раствор для удаления CO_2 . Последующий порядок выполнения операций: 2 мл $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ + H_2O диет, до объема 30-40 мл + 3-4 капли $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ диет, до метки.

Вычисление результатов анализа:

содержание P_2O_5 в мг на 100 (1000) г почвы рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \times Y \times 100 (1000)}{Y_1 \times H}$$

где: X - содержание фосфора в почве, г/100 г (1000 г) почвы

a - количество фосфора (P_2O_5) в 100 мл испытуемого раствора, найденное по калибровочному графику, мг

Y - общий объем исходного раствора, мг (100)

Y₁ - объем исходного раствора, мл (10)

H - навеска почвы, г (5)

100 (1000) - для пересчета содержания подвижного фосфора на 100 (1000) г почвы.

Приготовление образцового раствора фосфора калия:

- 0,1917 г х.ч. KH_2PO_4 растворяют в 1 л дистиллированной воды. В полученном растворе содержится 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл. Из этого раствора готовится рабочий образцовий, для чего к 25 мл маточного раствора добавляется дистиллированная вода до метки 1 л, что соответствует содержанию 0,0025 мг в 1 мл;

- из рабочего образцового раствора в мерную колбу на 100 мл готовится шкала образцовых растворов для построения калибровочного графика (табл.):

Шкала образцовых растворов на фосфор

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем стандартного р-ра, мл	1	5	10	20	30	40	50	60	70	80
Содержание РА- мг/100 мл	0,002 5	0,012 5	0,02 5	0,0 5	0,07 5	0,10 5	0,12 5	0,1 5	0,17 5	0,20
Величина оптической плотности										

Примечание 3: при приготовлении шкалы образцовых растворов по методу Мачигина в каждую колбу добавляют раствор-вытеснитель - $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ в количествах, соответствующих взятой для колометрирования фильтрата вытяжки (10). Дальнейшие операции проводятся в следующей последовательности: приливают 10% р-р H_2SO_4 до слабо-желтой окраски в присутствии 3-х капель В-динитрофенола + H_2O диет, до объема примерно 90 мл +5 мл $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ + 3-4 капли $\text{SnCl} + \text{H}_2\text{O}$ дистил. до метки.

Просмотреть на ФЭКе образцовые растворы, записать величину плотности, а затем по плотности и концентрации P_2O_5 в образцовых растворах строят калибровочный график.

После этого просматривают на ФЭКе исследуемые растворы, находят величину плотности растворов, а затем по калибровочному графику находят концентрацию P_2O_5 в исследуемых вытяжках (мг/100 мл). Затем рассчитывают содержание P_2O_5 в почве - мг/100 (1000).

Шкала степени обеспеченности почв фосфором.

После выполнения анализа и расчетов делается заключение по обеспеченности почв фосфором и применению фосфорных удобрений.

Для оценки фактической степени обеспеченности черноземных почв подвижным фосфором предлагается следующая группировка (по Мачигину):

- | | |
|-----------------|------------------------|
| - очень низкая | - менее 10 мг/кг почвы |
| - низкая | - 11-15 мг/кг почвы |
| - средняя | - 16-30 мг/кг почвы |
| - повышенная | - 31-45 мг/кг почвы |
| - высокая | - 46-60 мг/кг почвы |
| - очень высокая | - более 60 мг/кг почвы |

Определение содержания в почве азота нитратов

Ионометрический метод используют при количественном определении нитратов в почве и растениеводческой продукции.

Сущность метода состоит в извлечении нитратов из анализируемого материала раствором алюмокалиевых квасцов, с последующим измерением их концентрации в полученной вытяжке с помощью ионоселективного электрода.

Реактивы и оборудование при определении N - NO_3^- :

- Мономер ЭВ-74;
- Электрод нитратный ионоселективный ЭМ- NO_3^- -01, ЭИМ-1, ЭИМ-2;
- Электрод сравнения хлорсеребряный ЭВЛ-1м или ЭВЛ-1М3;
- Сита на 1-2 мм-2 шт;
- Весы аналитические;
- Ступки с пестиками;
- Промывалка с дистиллированной водой;
- Мешалка лабораторная;
- Колбы мерные;
- Пипетки вместимостью 1, 5, 10, 50 и 100 мл;
- Стаканы лабораторные на 100, 200, 500 и 1000 мл;
- Квасцы алюмокалиевые;
- Калий хлористый;
- Калий азотнокислый;
- Фильтровальная бумага;
- Вода дистиллированная;
- Калий сернокислый.

Подготовка к анализу.

Приготовление раствора алюмокалиевых квасцов с массовой долей 1% (экстрагирующий раствор) (р-р №1) 10,0 г алюмокалиевых квасцов взвешивают с точностью до первого десятичного знака на электрических весах, переносят в мерную колбу на 1000 мл, растворяют в дистиллированной воде и объем доводят до метки. (Раствор можно хранить в склянке с притертой пробкой в течение года).

Приготовление раствора сравнения.

Приготовление растворов концентрации $C(NO_3) = 0.1 \text{ моль/дм}^3$ ($pCN0_3=1$):

а) взвесить на аналитических весах 10,11 г азотного калия, высушенного при температуре ($105 \pm 5^\circ\text{C}$), поместить в мерную колбу на 1000 мл, растворить в экстрагирующем растворе (р-р №1) и затем довести объем, до метки этим же раствором;

б) приготовление раствора концентрации $C(NO_3) = 0.01 \text{ моль/дм}^3$ ($pCN0_3$) (р-р №3). Раствор №2 разбавляют в 10 раз раствором №1. Для этого в мерную колбу на 100 мл следует отобрать 10 мл р-ра №2 и затем доводят до метки раствором алюмокалиевых квасцов (р-р №1);

в) приготовление раствора концентрации $C(NO_3) = 0.001 \text{ моль/дм}^3$ ($pCN0_3=3$) (р-р №4). Для этого раствор №3 разбавляют в 10 раз раствором алюмокалиевых квасцов;

г) приготовление раствора концентрации $C(NO_3) = 0.0001 \text{ моль/дм}^3$ ($pCN0_3=4$) (р-р №5) осуществляют 10-кратным разбавлением раствора №4 раствором №1. Раствор готовят в день проведения анализа.

Приготовление приэлектродного раствора

Взвешиваем на аналитических весах 10,11 г азотнокислого калия и 0,37 г хлористого калия, помещаем в мерную колбу на 1000 мл, растворяем в дистиллированной воде и затем доводим объем до метки.

Подготовка электродов к работе.

Новый нитратный ионоселективный электрод тщательно промывают дистиллированной водой и ополаскивают приэлектродным раствором. Затем электрод заполняют приэлектродным раствором (№6) и выдерживают в течение 24 часов в растворе концентрации $C(NO_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

После этого электрод помещают на 10 мин. в дистиллированную воду, промокают фильтровальной бумагой и проверяют его функцию, используя растворы сравнения. В диапазоне от 2 до 4 единиц $pCN0_3$ электрод должен иметь линейную функцию с наклоном (56 ± 3) мВ на единицу $pCN0_3$. Если характеристика отличается от заданной, электрод непригоден для работы. В перерывах между работой электрод хранят в растворе концентрации $C(NO_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Электрод сравнения готовят к работе в соответствии с инструкцией завода-изготовителя. В перерывах между работой электрод хранят в дистиллированной воде.

Ход анализа:

- измельчить почву в ступке и просеять через сито с отверстиями диаметром 1- 2 мм;
- взвесить на электрических весах 20 г почвы, поместить в колбу на 200 мл и прилить 50 мл экстрагирующего раствора (р-р №1);
- пробу с раствором перемещать на электромеханической мешалке или встремливателе в течение 3 мин. Полученную суспензию используют для определения нитратов;
- подготовить нитратный ионоселективный электрод к работе, для чего электрод тщательно ополоснуть дистиллированной водой и затем выдержать в воде в течение 10 минут.

При непосредственном определении $pCN0_3$ прибор настраивают по растворам сравнения с $pCN0_3$ равными 4 и 2, используя для контроля раствор с $pCN0_3$ равное 3. При этом отклонения значения $pCN0_3$ не должны превышать 0,02 единицы $pCN0_3$ от номинального значения контрольного раствора сравнения.

Массовую долю нитратов в почве в миллионных долях определяют с помощью таблицы пересчета по величине $pCN0_3$.

При измерении в милливольтах электродную пару погружают в растворы сравнения, начиная с меньшей концентрации, и определяют ЭДС. После градуировки прибора электроды тщательно ополаскивают дистиллированной водой, промокают фильтровальной бумагой и приступают к определению нитратов в суспензиях. Перед измерением суспензию взбалтывают, электродную пару погружают в суспензию и отсчитывают показания прибора не ранее, чем через 1 минуту после прекращения заметного дрейфа показаний прибора.

При измерении в милливольтах по результатам определения ЭДС в растворах сравнения строят градуировочный график в линейном масштабе. По оси абсцисс откладывают значение $pCN0_3$ растворов сравнения, а по оси ординат - соответствующие им показания прибора (мВ). По градуировочному графику определяют значения $pCN0_3$ анализируемых

суспензий. Массовую долю азота нитратов в миллионных долях в почве определяют по величине pCN_0_3 с помощью специальной таблицы (9.10).

При построении градуировочного графика масштаб выбирают такой, чтобы длина оси абсцисс была равна 20 см, а по оси ординат 15-20 см. Построение градуировочного графика проводят по результатам единичных определений.

При анализе проб в состоянии естественной влажности результат анализа пересчитывают на сухое состояние, умножая на коэффициенты K_1 и K_2 , учитывающие массовую долю влаги в почве и увеличение объема экстрагирующего раствора, взаимодействующего с анализируемой пробой за счет содержащейся в почве влаги, которые вычисляют по формуле:

$$K_1 = \frac{100}{100-W}$$

где W - массовая доля влаги в анализируемой почве, %

$$K = \frac{100}{W}$$

2,5 - соотношение массы пробы почвы и объема экстрагирующего раствора. Массовую долю влаги в почве (W) в процентах определяют высушиванием пробы в термостате при температуре $(105\pm5)^\circ\text{C}$ в течение 6 часов и вычисляют по формуле:

$$W = \frac{2m - m_1}{m - m_2}$$

где m - масса пробы почвы с бюксом до высушивания, г

m_1 - масса пробы почвы с бюксом после высушивания, г

m_2 - масса пустого бюкса, г

100 - коэффициент пересчета в процентах.

Массовую долю азота нитратов в пересчете на сухую почву (X_1) в миллионных долях вычисляют по формуле:

$$X_1 = X \times K_1 \times K_2$$

где X - массовая доля азота нитратов во влажной почве, млн.⁻¹

2.10 Лабораторная работа № 10 (2 часа).

Тема: «Оценка экологического состояния почв и прогнозирования их изменения при антропогенезе в агроценозах»

2.10.1 Цель работы: Изучение эмиссионного спектрального анализа

2.10.2 Задачи работы:

1. Изучить метод анализа и его назначение
2. Описание метода и видов эмиссионного спектрального анализа

2.10.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Почвенные образцы, бумажный фильтр
2. Дистиллированная вода

2.10.4 Описание (ход) работы:

Отбор проб почвы начинается с выбора места для исследования почвы. Проба почвы - это определенное количество почвы, взятое в соответствии с нормативно-технической документацией для исследования. Значит, прежде чем выбирать место для изучения почвы, надо установить, почву какого участка вы намереваетесь изучить - склона, водораздела или днища долины, пашни или леса. Место для изучения должно находиться в центральной, а не в краевой части территории с характерными условиями. Оно не должно чем-либо выделяться на участке - здесь не должно быть ни каких-либо мелких повышений или понижений рельефа, ни дороги (или даже тропинки), ничего, что могло бы придать почве особые черты, сделав ее нетипичной для тех условий, которые были избраны.

Отбор проб проводился на трех экспериментальных участках: территория железная дорога, личный участок, лес.

Наиболее распространенным методом отбора объединенной пробы почвы является метод конверта. Данный метод применяется для исследования почвы гумусового горизонта. При этом из точек контролируемого участка отбирают пять точечных проб почвы. Точки должны быть расположены так, чтобы, мысленно соединенные прямыми линиями, давали рисунок запечатанного конверта (длина стороны квадрата может составлять от 2 до 5-10 м). Обычно при изучении почвы отбирают пробы гумусового горизонта с глубины 20 см, что соответствует штыку лопаты. Из каждой точки отбирают около 1 кг (по объему около 0,5 л), но не менее 0,5 кг.

Почвенные пробы упаковывают в полиэтиленовые или полотняные мешки и прилагают к каждому из них этикетку (сопроводительный талон), в которой, в общем случае, указывают:

Место взятия образца (адрес, номер пробной площадки);

Номер образца (почвенного разреза) и дату (час) отбора, горизонт или слой, глубину взятия пробы.

Характер метеорологических условий в день отбора пробы (освещение солнцем, применение удобрений, наличие близлежащих свалок и мусора, сточных канав и др.).

Следует иметь в виду, что при транспортировке и хранении пробы почвы в мешке проницаемом для паров воды, может измениться влажность пробы. С другой стороны, при длительном нахождении пробы в «недышащем» мешке, например, полиэтиленовом, в пробе могут протекать биологические процессы, в результате которых изменяется состав микрофлоры и микрофлоры, а также может измениться химический состав. Все методы аналитической химии, используемые при анализе почв, основаны на исследовании растворов. Поэтому химический анализ почв начинают с переведения в раствор составных частей почвы или с их разложения. Основными способами подготовки пробы почвы для химического анализа являются следующие:

Приготовление водной вытяжки. Применяется при определении содержания в почве растворимых солей-хлоридов, сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов, солей кальция и магния - главным образом при оценке засоленности почвы. Является наиболее простой процедурой, легко осуществимой практически в любых условиях.

Приготовление солевой вытяжки. Применяется при определении величины pH, являющейся показателем обменной кислотности почвы (иногда величину pH вытяжки называют кислотностью почвы, что не вполне корректно). Для приготовления водной вытяжки обычно применяют дистиллированную воду либо кипяченую питьевую воду с малым солесодержанием («мягкую»).

Приготовление водной почвенной вытяжки.

В стакан на 200 мл поместить 20-50 г. высущенной и охлажденной до комнатной температуры почвы. Взвесить стакан с почвой и без нее, определив массу почвы.

Добавить к почве дистиллированную воду в количестве 5хт мл (5 мл воды на 1 кг почвы).

Перемешать содержимое стакана в течение 3-5 минут с помощью лопатки.

Отфильтровать содержимое стакана через бумажный фильтр, собирая готовую вытяжку в нижнем стакане. Вытяжка должна быть однородной и не содержать частиц почвы.

металлов и сплавов, нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов, лаков и красок и др.

2.11 Лабораторная работа № 11 (2 часа).

Тема: «Мониторинг загрязнения почв тяжелыми металлами»

2.11.1 Цель работы: Оценка почв по загрязненности их тяжелыми металлами

2.11.2 Задачи работы:

1. Изучить метод определения загрязнения почвы тяжелыми металлами
2. Описание ПДК содержания тяжелых металлов в почве

2.11.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Методические пособия
2. Почвенные образцы, реагенты

2.11.4 Описание (ход) работы:

Выявление загрязнения почв тяжелыми металлами производят прямыми методами отбора почвенных проб на изучаемых территориях и их химического анализа на содержание тяжелых металлов. Эффективно также использовать для этих целей ряд косвенных методов: визуальная оценка состояния фитогенезов, анализ распространения и поведения видов – индикаторов среди растений, беспозвоночных и микроорганизмов.

Для выявления пространственных закономерностей проявления загрязнения почв используют сравнительно-географический метод, методы картирования структурных компонентов биогеоценозов, в том числе и почв. Такие карты не только регистрируют уровень загрязнения почв тяжелыми металлами и соответствующие изменения в напочвенном покрове, но позволяют прогнозировать изменение состояния природной среды.

Рекомендовано отбирать образцы почв и растительности по радиусу от источника загрязнения с учетом господствующих ветров по маршруту протяженностью 25-30 км.

Расстояние от источника загрязнения для выявления ореола загрязнения может колебаться в значительных пределах и в зависимости от интенсивности загрязнения и силы господствующих ветров может изменяться от сотен метров до десятков километров.

Для почв с разными механическими составами и содержанием органического вещества этот уровень будет неодинаков. В настоящее время сотрудниками институтов гигиены предприняты попытки определить ПДК металлов в почве. В качестве тест-растений рекомендованы ячмень, овес и картофель. Токсичным уровень считался тогда, когда происходит снижение урожайности на 5-10%. Предложены ПДК для ртути – 25 мг/кг, мышьяка – 12-15, кадмия – 20 мг/кг. Установлены некоторые губительные концентрации ряда тяжелых металлов в растениях (г/млн.): свинец – 10, ртуть – 0,04, хром – 2, кадмий – 3, цинк и марганец – 300, медь – 150, кобальт – 5, молибден и никель – 3, ванадий – 2.

Высокая чувствительность почвы к любым негативным и позитивным воздействиям позволяет использовать биологические показатели в качестве параметров биомониторинга.

Биологическая активность — производная совокупности абиотических, биотических и антропогенных факторов почвообразования. В почве зоо- и микробоценозы объединяются в единую систему с продуктами их жизнедеятельности — внеклеточными и внутриклеточными ферментами, а также с абиотическими компонентами почвы.

Основные положения предлагаемой методологии следующие:

- одновременное изучение показателей биологической активности почвы;
- выявление наиболее информативных эколого-биологических показателей и возможного интегрального показателя экологического состояния почвы;
- учет пространственной и временной вариабельности биологических свойств почвы;
- использование сравнительно-географического и профильно-генетического подходов для оценки состояния почвы.

Исследование состояния деградированных почв будет наиболее полным в том случае, если будут определены:

- прямые показатели загрязнения тяжелыми металлами и нефтепродуктами (валовое содержание тяжелых металлов, содержание их подвижных форм, содержание нефтепродуктов, мощность загрязненного слоя);
- показатели устойчивости к загрязнению тяжелыми металлами и нефтепродуктами (емкость катионного обмена, степень насыщенности основаниями, содержание гумуса, реакция среды);

Биологические показатели изменения свойств почвы под воздействием металловзагрязнителей и нефтепродуктов (активность почвенных ферментов, например инвертазы, каталазы, интенсивность выделения углекислого газа, целлюлозоразлагающая способность, общая численность почвенных микроорганизмов, структура микробоценоза и др.).

Для практических целей определение всего комплекса показателей весьма трудоемко и требует дорогостоящего оборудования. Более целесообразно определять показатели, объективно отражающие уровень и последствия загрязнения.

Общие закономерности изменения свойств почвы по мере возрастания содержания загрязняющих веществ могут быть сформулированы только на основе экспериментальных материалов. В результате многолетних исследований установлены наиболее информативные показатели биологической активности почвы для биодиагностики и биомониторинга. К ним относятся, прежде всего, биохимические показатели, поскольку они лучше коррелируют с уровнем загрязнения и имеют меньшее варьирование в пространстве и во времени по сравнению с микробиологическими. Из изученных рекомендуется использовать ферментативную активность—активность каталазы, которая является одним из показателей стабилизации почвенных условий. Ее изменение связано с загрязненностью и буферной способностью почвы.

При слабом загрязнении происходит стимуляция окислительно-восстановительных процессов.

В проведенных исследованиях активность каталазы была максимальной при коэффициенте Zc концентрация загрязняющих веществ, равном 2 – 8, при Zc = 32 и более она практически не проявлялась.

При коэффициенте Zc равном 2 – 8, уровень загрязнения является допустимым, при 8 – 32 – средним, при 32 – 64 – высоким, при Zc > 64 – очень высоким.

Из всех изученных ферментов каталаза наиболее чувствительна, поэтому ее активность может быть использована в качестве критерия оценки восстановления функций почв.

Было установлено, что наиболее информативным показателем экологического состояния техногенно загрязненных почв является интегральный показатель биологического состояния (ИПБС). При расчете ИПБС максимальное значение каждого показателя в выборке принимается за 100 % и по отношению к нему в процентах выражается значение этого же показателя в других пробах, то есть относительный показатель

$$B_1 = B / B_{\max} \cdot 100\%,$$

где B – значение показателя в пробе; B_{max} – максимальное значение показателя.

Затем определяется среднее значение показателя

$$B_{cp} = (B_1 + B_2 + B_3 + \dots + B_n) / n,$$

где n – число показателей.

Интегральный показатель биологической активности рассчитывается по формуле

$$IPBC = (B_{cp} / B_{cp \max}) \cdot 100\%,$$

При диагностике за 100% принимается значение каждого показателя в незагрязненной почве.

Интегральный показатель биологического состояния почвы для всех уровней загрязнения находится в прямой зависимости от содержания в ней тяжелых металлов

Влияние степени загрязнения на биологические процессы в почве целесообразно определять по отклонению активности внеклеточных биологических процессов от контроля согласно экотоксикологическим нормативам: <10% - мало - опасный, 25 – 50 – опасный и > 50% - очень опасный уровень влияния.

Санитарно-эпидемиологическое состояние почвы существенным образом влияет на здоровье населения, поэтому должно учитываться при планировании расселения в пределах городской территории. Кроме того, загрязненные почвы могут оказывать существенное отрицательное воздействие на качество растительности, здоровье

животных. Загрязнение почв снижает их потребительскую стоимость и поэтому должно учитывать при продаже земли.

Мониторинг санитарно-эпидемиологического состояния почв должен, в отличие от социально-гигиенического мониторинга, осуществляться не только в целях обеспечения санитарно-эпидемиологического благополучия населения в текущее время, но и создавать условия для правильного формирования инвестиционной политики в направлении улучшения качества этих почв для будущих поколений.

Данные мониторинга позволяют также осуществлять мероприятия по первичной профилактике заболеваний у людей, разрабатывать программы по охране здоровья и окружающей среды.