

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

ИОНЦ «Экология и природопользование»

биологический факультет

кафедра экологии

**РУКОВОДСТВО К БОЛЬШОМУ ПРАКТИКУМУ
«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО
АНАЛИЗА ПОЧВ»**

Методические рекомендации к изучаемой дисциплине

Подпись руководителя ИОНЦ
Дата

Екатеринбург

2008

ВВЕДЕНИЕ

Большой специальный практикум «Современные методы физико-химического анализа почв» занимает весомую долю в учебном процессе. В процессе его прохождения студенты осваивают современных физико-химических методы анализа почв. Авторами отобраны наиболее экспрессные и информативные методики определения свойств почв.

К задачам данной дисциплины следует отнести:

- формирование навыков использования современных приборов, оснащающих физико-химические лаборатории;
- освоение конкретных методик определения основных физико-химических характеристик почв;
- выработку умений оценивать агрохимическое состояние почвы.

Важной особенностью большого практикума по сравнению с малым является формирование в конечном итоге у студентов навыков самостоятельных лабораторных исследований. Для этого после ознакомления с методикой они каждый раз самостоятельно подбирают реактивы и готовят необходимые растворы для проведения почвенного анализа своих уникальных почвенных образцов (это могут быть пробы, отобранные на собственном садовом участке, газоне, в огороде).

Во время лабораторных работ у старшекурсников автоматизируются разнообразные навыки работы в химической лаборатории: умение грамотно использовать химическую посуду, готовить растворы различных концентраций, пользоваться лабораторным оборудованием (муфельным и сушильным шкафами, водяной баней, ротатором, дистиллятором, электроплитками, дозаторами, разнообразными весами). В ходе практикума осваиваются различные методы исследования, такие как гравиметрический, титриметрический, потенциометрический, пламеннофотометрический, спектрофотометрический и, соответственно, формируются умения работать с рН-метрами, фотоэлектроколориметром, спектрофотометром, пламенным фотометром, экспресс-анализатором углерода.

Содержание большого специального практикума «Современные методы физико-химического анализа почв» условно можно разделить на несколько блоков.

На вводном занятии предполагается знакомство с почвенно-химической лабораторией и общими правилами выполнения аналитических работ.

Первый блок подразумевает подготовку каждым студентом двух почвенных образцов для последующего лабораторного анализа и определение в них следующих основных химических и физико-химических показателей:

- гигроскопическая влага,
- актуальная и потенциальная кислотность,
- легкорастворимые фосфаты,
- гумус почв,
- органический азот,
- подвижные формы железа,
- емкость поглощения почв,
- обменная кислотность,
- гидролитическая кислотность,
- подвижный алюминий,
- состав водной вытяжки,
- групповой и фракционный состав гумуса.

Второй блок предполагает получение показателей основных физических характеристик почвы:

- плотности твердой фазы,
- гранулометрического состава,
- капиллярной влагоемкости,
- полной влагоемкости

Третий блок включает в себя анализ водной вытяжки почв, в процессе

которого получают еще несколько важных почвенных характеристик:

- сухой и прокаленный остаток,
- анионы Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- ; CO_3^{2-} ;
- катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ .

На заключительном этапе практикума все полученные показатели физико-химических свойств заносятся в таблицы и дается агрохимическая оценка изученных почв и рекомендации по повышению их плодородия.

Таким образом, в процессе освоения содержания данного курса студенты могут научиться:

- аналитическим приемам выполнения работ;
- пользоваться соответствующими современными приборами и оборудованием;
- готовить растворы необходимых концентраций для аналитических работ (процентные, нормальные, молярные);
- делать заключения и выводы на основании полученных результатов.

Далее будут рассмотрены теоретические основы некоторых современных приборных методов, используемых в почвенном анализе – спектрофотометрического, пламеннофотометрического, а также методов определения углерода: титриметрического и кулонометрического.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА (ГУМУСА)

Характеризуя элементный состав органического вещества почв, как правило, определяют общее (валовое) содержание углерода. По количеству углерода, входящего в состав органического вещества, рассчитывают содержание гумуса, так как надежные методы непосредственного определения гумуса в почвах отсутствуют.

Максимальное количество углерода органических соединений в почвах приурочено к их органогенным горизонтам (торф, лесная подстилка и т.п.), где общее содержание органического вещества превышает 30 %. Далее следуют органо-минеральные горизонты почв, в которых наиболее богат органическим веществом перегнойно-аккумулятивный (гумусовый) горизонт, содержащий от 1,0-1,5 (подзолы, почвы пустынь) до 10 % и более (черноземы, некоторые рендзины, луговые почвы). Вниз по профилю количество органического вещества падает. В почвах со сложным гумусовым профилем возможен второй максимум содержания гумуса в средней части профиля (иллювиально-гумусовые подзолы, разнообразные почвы со вторым гумусовым горизонтом, содержащим иногда не меньшее количество органического вещества, чем верхний гумусовый горизонт). В некоторых осадочных почвообразующих породах (лессы) органическое вещество равномерно распределено во всей толще в количестве 0,2 - 0,4 %.

Все методы определения углерода органических соединений основаны на его окислении до диоксида углерода. Существуют как прямые, так и косвенные методы анализа.

Прямые методы основаны на количественном определении CO_2 , образующегося при окислении углерода органических соединений. Для этой цели используют гравиметрические, газоволнометрические, кулонометрические и другие методы количественного анализа.

Косвенные методы основаны на определении количества окислителя, пошедшего на перевод углерода органических соединений в CO_2 , или на

определении количества восстановленной формы используемого окислителя, образовавшегося в процессе анализа. Выбор метода определяется целью работы (массовые анализы или углубленное исследование небольшого числа проб), возможностями аналитика, а также особенностями почвы (наличием или отсутствием карбонатов, хлоридов, железа (II)). Чаще всего в почвенных лабораториях количество углерода в почве определяют косвенными методами.

ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГУМУСА

Методы, основанные на отгонке диоксида углерода

С помощью этих методов содержание углерода находят по количеству CO_2 , выделившегося при разложении органического вещества почв. В процессе анализа количество диоксида углерода определяют разнообразными прямыми или косвенными методами.

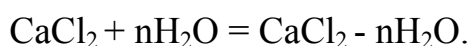
Разложение органического вещества до H_2O и CO_2 может быть проведено двумя способами: методом сухого озоления при нагревании почв и методом мокрого озоления растворами сильных окислителей.

Гравиметрические методы. При определении углерода органических соединений гравиметрическим методом применяют как сухое, так и мокрое озоление органического вещества почв.

На сухом озолении органического вещества почв при температуре 650-750°C основан *метод Густавсона*. При нагревании почвы органические вещества разлагаются, а входящие в их состав углерод и водород превращаются в диоксид углерода и воду. Озоление почв проводят в тугоплавкой трубке, через которую непрерывно пропускают кислород или воздух, лишенный CO_2 . Для более полного разложения гумуса озоление проводят в присутствии оксида меди. Оксид меди отдает кислород и, превращаясь сначала в Cu_2O , а затем в металлическую медь, способствует более полному окислению компонентов органического вещества почв.

Летучие компоненты почв и продукты окисления гумуса улавливают специальными поглотителями. Для поглощения воды, образующейся при окислении водорода, используют хлорид кальция или концентрированную серную кислоту, для поглощения диоксида серы - хромат свинца. Медную спираль применяют для восстановления азота оксидов до свободного азота, галогены поглощают с помощью серебряной спирали. Наконец, для поглощения CO_2 используют аскарит (асбест, пропитанный NaOH). Аскарит помещают в U-образные поглотительные трубки. Реакция протекает согласно уравнению: $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

В связи с тем, что одним из продуктов реакции является H_2O , в поглотительную трубку помещают не только аскарит, но и хлорид кальция, который количественно поглощает образующуюся при взаимодействии диоксида углерода и гидроксида натрия воду:



Поглотительные трубки взвешивают до и после озоления органического вещества и по увеличению массы, обусловленному поглощением CO_2 , находят содержание углерода в почве.

Методы, основанные на сухом озолении и гравиметрическом определении диоксида углерода, - наиболее точные из методов определения углерода органических соединений. При сухом озолении происходит полное окисление углерода независимо от типа органических соединений, а гравиметрический метод - наиболее точный из методов измерения массы CO_2 . Однако эти методы трудоемки и, кроме того, не могут быть использованы при анализе карбонатных почв без специальных приемов. При нагревании почв, содержащих карбонаты, возможно разложение последних, поэтому при анализе карбонатных почв масса поглотительных трубок может увеличиться не только в результате поглощения диоксида углерода, образующегося при разложении органического вещества, но и от CO_2 , образующегося в результате разложения карбонатов.

На мокром озолении органического вещества почв сернокислым раствором дихромата калия основан *метод Кнопа-Сабанина*. В результате взаимодействия почвы с раствором дихромата калия углерод органического вещества превращается в диоксид углерода, а $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - в Cr^{3+} .

При выполнении анализа навеску почвы помещают в колбу для озоления, в колбу приливают сернокислый раствор дихромата калия. Содержимое колбы кипятят, а образующийся при окислении гумуса диоксид углерода, так же как и в методе Густавсона, поглощают трубками, заполненными аскаритом и хлоридом кальция. Сопутствующие летучие компоненты, которые выделяются при взаимодействии почвы с раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, поглощают соответствующими поглотителями. Для того, чтобы CO_2 был полностью вытеснен из всех частей прибора и поглощен аскаритом, через прибор в течение 40-60 мин протягивают воздух, лишенный CO_2 .

При мокром озолении происходит взаимодействие почв с кислым раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Поэтому при анализе почв, содержащих карбонаты, их предварительно разрушают разбавленной 1:1 серной кислотой, удаляют CO_2 карбонатов и после этого проводят окисление гумуса. При высоком содержании карбонатов рекомендуется использовать более разбавленную серную кислоту во избежание осаждения гипса, который может обволакивать частицы гумуса и неразложившихся карбонатов, препятствуя полному выделению CO_2 .

С помощью метода Кнопа-Сабанина может быть проведено определение не только углерода, входящего в состав гумуса, но и углерода карбонатов. Если содержание карбонатов невелико, то карбонаты и гумус могут быть определены из одной навески. Сначала проводят разрушение карбонатов серной кислотой и определяют содержание CO_2 карбонатов, затем ту же навеску почвы обрабатывают раствором дихромата калия и определяют CO_2 , образовавшийся при озолении органического вещества почв. При высоком содержании карбонатов и низком содержании гумуса целесообразно карбонаты и гумус определять в разных навесках.

Газовольюмометрические методы основаны на измерении объема диоксида углерода, выделившегося при озолении гумуса, и вычислении количества углерода по объему CO_2 . Вычисления проводят с учетом температуры и давления, при которых проводился анализ. Газовольюмометрическое определение углерода в почвах может быть проведено с помощью газоанализаторов, в том числе предназначенных для определения углерода в чугунах и сталях. Озоление анализируемого вещества проводят в термостойкой трубке в муфельной печи в токе кислорода. В процессе анализа измеряют объем смеси CO_2 и кислорода. Затем смесь газов пропускают через раствор с поглотителем диоксида углерода ($\text{CO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) и измеряют объем кислорода. Объем диоксида углерода, образовавшегося в результате озоления органического вещества, вычисляют по разности. Этот вариант метода для анализа почв применила В.В. Аринушкина [1970]. Для анализа карбонатных почв метод не пригоден.

Титриметрические методы также используются для определения диоксида углерода, выделяющегося при озолении гумуса. В этом случае диоксид углерода поглощают раствором KOH . В щелочной среде диоксид углерода трансформируется в CO_3^{2-} . Ион CO_3^{2-} осаждают хлоридом бария в виде BaCO_3 . Осадок карбоната бария отфильтровывают, промывают водой и растворяют в титрованном растворе HCl , избыток которой определяют титрованием щелочью. По количеству HCl , пошедшему на растворение карбоната бария судят о количестве диоксида углерода, образовавшегося при озолении гумуса.

Экспресс-методы

В последние десятилетия для определения углерода органических соединений используют анализаторы, позволяющие получить результат в течение нескольких минут.

Существуют анализаторы различных систем. Они различаются по типу сжигания образцов, по методу доставки продуктов сжигания и очистки от примесей, по методу детектирования и методу контроля. В большинстве приборов используется метод прямого сжигания образца в токе кислорода. Различия состоят в конструкциях камер сгорания тиглей, типов печей, массы почвенных образцов, расхода кислорода и в методах контроля температуры.

Извлечение продуктов сгорания из камеры и после доставка к детектору осуществляется обычно посредством носителя. В сложной исследовательской аппаратуре, работающей с небольшими массами навесок, в качестве газа-носителя используются инертные газы высокой очистки (гелий, аргон). В аппаратуре для массовых анализов для этого используются кислород, как для сжигания, так и в качестве газа-носителя.

Наиболее широкое распространение получили следующие методы определения концентрации образующейся при сжигании двуокиси углерода: термокондуктометрический, инфракрасный и кулонометрического титрования, Термокондуктометрический метод измерения концентрации CO_2 основан на различной теплопроводности углекислого газа ($\lambda = 13,9$) и кислорода ($\lambda = 23,9$). (λ - коэффициент теплопроводности, Дж/см/град) Несмотря на сравнительно небольшую разницу между теплопроводностью этих газов, метод позволяет достаточно точно определить содержание CO_2 и используется в анализаторе ДС-12 фирмы Лесо и Модели МТ-2 фирмы Янагимото,

Инфракрасные методы детектирования CO_2 обладают большой селективностью, что позволяет их использовать в условиях повышенной загрязненности образцов.

Метод кулонометрического титрования основан на измерений количества электричества, необходимого для нейтрализации кислоты, образующейся при поглощении углекислого газа специальным раствором в электролитической ячейке. Этот принцип использован в приборе АН-7529. По своим метрологическим характеристикам (воспроизводимость и точность) анализатор АН-7529 не уступает приборам других систем, а в ряде случаев

превосходит. Так, анализатор модели МТ-2 не пригоден для оценки абсолютного содержания углерода в почвах (дает заниженные данные по сравнению с методом Тюрина в среднем на 30 %).

Анализатор АН-7529. Для определения углерода в продукции и сырье металлургических и металлообрабатывающих предприятий разработан экспресс-анализатор на основе кулонометрического метода анализа. Прибор снабжен индикаторным устройством, которое выдает результаты анализа в процентах углерода в исследуемом объекте. Продолжительность анализа одной пробы - от 1 до 5 минут. Этот анализатор широко используется для определения углерода в почвах и отдельных компонентах гумуса. Анализатор не позволяет селективно определять углерод органических соединений и карбонатов, входящих в состав почвы, без использования специальных приемов.

Кулонометрический метод, основанный на измерении количества электричества, участвующего в электродной реакции восстановления или окисления, не требует предварительной калибровки приборов по стандартам.

Оценка результатов, получаемых с помощью анализатора АИ 7529 была проведена на основе анализа стандартных почвенных образцов. Она свидетельствует о высокой воспроизводимости и правильности (отсутствуют систематические погрешности) результатов определения общего содержания углерода на анализаторах АН-7529 [Аналитическое обеспечение..., 1993].

Сущность методики определения углерода на анализаторе АН-7529

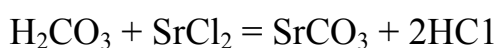
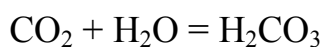
Навеску почвы, помещенную в фарфоровую лодочку, сжигают в трубчатой печи при температуре 900-1000°С в потоке очищенного от примесей кислорода.

Углекислый газ, образовавшийся при сгорании содержащегося в почве углерода, уносится потоком кислорода в электролитическую ячейку и поглощается в ней поглотительным раствором, вызывая его закисление.

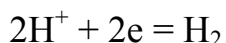
Электролитическая ячейка имеет два отсека, заполненных растворами и разделенных перегородкой. Один отсек сосуда – катодный, заполняется поглотительным раствором, другой – анодный, заполнен вспомогательным раствором. Отсеки электрически соединены с помощью токопроводящей гидратцеллюлозной пленки.

За кислнение раствора приводит к изменению э.д.с. электродной системы и соответствующему изменению выходного напряжения рН-метра, которое затем преобразуется в импульсы тока, протекающие по участку анод - катод, вызывая восстановление ионов водорода на катоде и нейтрализацию кислоты, образующейся при поглощении CO_2 . Количество электричества, потребовавшееся при нейтрализации, фиксируется пересчетным и индикаторным устройством, отградуированным в % массовой доли углерода.

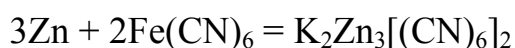
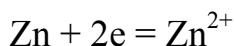
В состав поглотительного раствора входят хлористый стронций и хлористый калий. При поглощении углекислого газа происходят следующие реакции:



При протекании генераторного тока катионы водорода восстанавливаются:



На цинковом аноде при протекании тока образуются ионы цинка, взаимодействующие со вспомогательным электролитом, содержащим хлористый калий и ферроцианид калия:



Образовавшаяся комплексная соль цинка выпадает в осадок.

Аппаратура. Анализатор АН -7529. Блок измерительный, датчик, блок газоподготовки, устройство сжигания УС-7077, корректор массы КМ-7426.

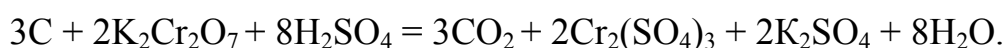
Химические элементы, мешающие проведению анализа - фтор.

КОСВЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При мокром озолении гумуса раствором дихромата калия углерод органических соединений можно определить не только по количеству образовавшегося диоксида углерода, но и косвенными титрометрическими или фотометрическими методами. При использовании этих методов о содержании углерода органических соединений судят по количеству $\text{Cr}_2\text{O}_7^{3-}$, пошедшему на окисление углерода (титр и метрический вариант метода), либо по количеству Cr^{3+} , образовавшемуся в процессе окисления углерода (фотометрический вариант метода).

Титриметрический вариант метода И.В. Тюрина

В основе метода лежит окисление углерода органического вещества почвы дихроматом калия в присутствии серной кислоты, сопровождаемое восстановлением $\text{Cr}(\text{VI})$ до Cr^{3+} :



Избыток дихромата оттитровывают раствором соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



Титрование избытка дихромата калия раствором FeSO_4 можно проводить, фиксируя точку эквивалентности потенциометрическим методом, измеряя окислительно-восстановительный потенциал системы. Однако чаще конечную точку титрования фиксируют индикаторным методом, используя в качестве индикатора фенилантраниловую кислоту. Изменение окраски фенилантраниловой кислоты происходит при потенциале +1,08 в пределах скачка на кривой окислительно-восстановительного титрования. Окисленная форма индикатора - вишнево-красная, восстановленная - бесцветная. Однако в процессе титрования раствор не обесцвечивается, а становится изумрудно-зеленым. Зеленая окраска обусловлена появлением в растворе Cr^{3+} .

Дихромат калия реагирует не только с органическим веществом, но и с некоторыми минеральными компонентами. В присутствии двухвалентного железа получают завышенные результаты определения гумуса в почвах. Поэтому метод Тюрина часто не рекомендуется использовать при анализе гидроморфных почв, для которых характерно наличие двухвалентного железа. Хлорид-ионы, большие количества которых могут присутствовать в засоленных почвах, также завышают результаты определения гумуса методом Тюрина (при их содержании $>0,6\%$).

На результаты определения углерода может влиять марганец. Марганец, присутствующий в почвах в высоких степенях окисления, главным образом в виде MnO_2 , способен, так же как и дихромат калия, окислять углерод органических соединений. Однако к окислительно-восстановительным реакциям способен лишь свежесажженный диоксид марганца, поэтому при анализе подавляющего большинства почв диоксид марганца не приводит к серьезным ошибкам.

Метод неприменим при содержании гумуса более 15%, так как в этом случае не достигается полного окисления даже при минимально возможной навеске почвы. Для более полного окисления углерода органических соединений раствором дихромата калия И.В. Тюрин рекомендовал в качестве катализатора использовать Ag_2SO_4 . Применение катализатора позволяет определить 95-97 % углерода органических соединений.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Результаты определения содержания гумуса, полученные разными методами не всегда совпадают. Методы мокрого сжигания хромовой смесью по Кноп-Сабанину и по Тюрину в большей мере характеризуют "окисляемость" разнообразных соединений в почве, а сжигается ("окисляется") лишь 80-90 % углерода почвы в зависимости от состава органического вещества. Поэтому получаемые с помощью метода Тюрина данные зависят от степени

окисленности гумусовых и других веществ, и не наблюдается соответствия между методом мокрого и сухого сжигания.

Более точные результаты могут быть получены методами сухого сжигания по Густавсону и по Преглю. Эти методы основаны на сожжении органического вещества почвы в токе кислорода. Образующаяся при этом двуокись углерода улавливается поглотителями и взвешивается. Однако отмечено, что на результатах анализа может отрицательно сказаться высокая зольность препаратов. Тем не менее методы сухого сжигания привлекают все больше внимания, особенно в последнее время в связи с появлением автоматических анализаторов.

Ниже (табл. 1) приводится краткая сравнительная характеристика указанных методов.

Таблица 1

Сравнительная характеристика методов определения углерода органических соединений в почве

Типы методов	Условия окисления	Полнота сжигания	Учет количества углерода	Источник ошибок	Необходимость спец-аппаратуры	Трудоемкость
Методы сухого озоления (прямые)	нагревание в токе кислорода до 750°C	100 %	по массе CO ₂	присутствие в почве CaCO ₃	необходима	трудоемкие
Методы мокрого озоления (прямые)	кипячение в сернокисл. растворе K ₂ Cr ₂ O ₇	85-90 %				
Косвенные методы	нагревание до 140°C или кипячение в сернокисл. растворе K ₂ Cr ₂ O ₇ .	85-90 %	по расходу K ₂ Cr ₂ O ₇ (титриметрия) или по количеству образовавшегося Cr ³⁺ (фотометрия)	присутствие в почве восстановителей (Fe ²⁺ , Cr и др.)	не нужна	оперативные

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектрофотометрические методы в почвенных исследованиях применяются либо для количественных анализов (определение содержания легкорастворимых фосфатов, органического азота, подвижного железа), либо для анализа строения макромолекул, например, гуминовых кислот.

Все спектральные методы, применяемые в химическом анализе, основаны на взаимодействии различных типов электромагнитного излучения с анализируемой пробой и на регистрации изменений, произошедших с потоком этого излучения после взаимодействия с анализируемым веществом. Спектральные методы, в свою очередь, подразделяются на две группы: молекулярную и атомную спектрофотометрию. Далее будет рассматриваться только молекулярная спектрофотометрия, поскольку мы располагаем приборной базой лишь для ее применения.

Кратко остановимся на теоретических основах взаимодействия света с анализируемым веществом. Электроны в атоме в соответствии с принципами термодинамики стремятся обладать минимумом энергии и при отсутствии внешних воздействий, в спокойном состоянии находятся на самых низких энергетических уровнях, что соответствует основному энергетическому состоянию. При поглощении кванта электромагнитного излучения соответствующей частоты электрон забрасывается на более высокие энергетические уровни, что называется возбужденным состоянием электрона. В свою очередь, переход электрона из возбужденного состояния в основное сопровождается испусканием кванта определенной энергии.

При молекулярной спектрофотометрии источником излучения является галогенная лампа для видимого и ближнего красного диапазона и дейтериевая для ультрафиолетового диапазона. Спектрофотометр UV-1650 позволяет работать в диапазоне длин волн от 190 до 1100 нм.

Обычно свет, излучаемый источником, состоит из лучей с различной длиной волны. Однако существуют источники (лазеры, ртутная лампа), которые испускают излучение одной или нескольких определенных длин волн. Свет определенной длины волны можно выделить с помощью монохроматора, который входит в состав спектрофотометра. В этом случае он будет называться монохроматическим.

Когда свет падает на вещество, поглощается только излучение определенной длины волны, связанное с молекулярной структурой данного вещества. Это происходит в результате поглощения и перехода электронов из основного состояния в возбужденное. Величина поглощения зависит от длины волны, и поэтому спектр поглощения является уникальным для каждого вещества.

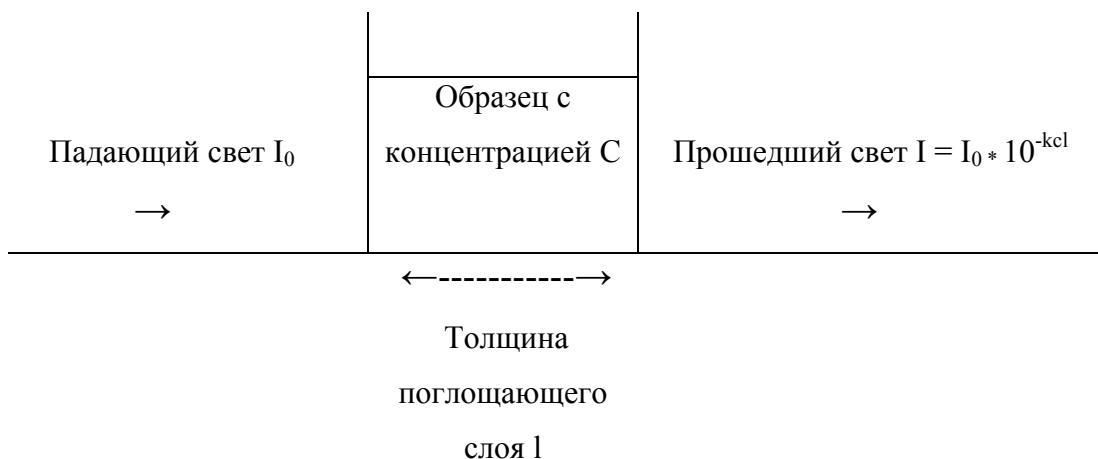
Анализ, основанный на спектре поглощения, называется спектрофотометрическим и позволяет выполнять:

- идентификацию;
- количественный анализ;
- анализ электронного состояния.

Возбужденные молекулы могут терять энергию через нагревание и столкновение с другими молекулами, возвращаясь в основное состояние. Этот процесс называется «безизлучательным переходом». Кроме того, молекула может излучать поглощенный свет, возвращаясь в основное состояние (явление флуоресценции и фосфоресценции). Анализ, использующий эти явления, называется флуориметрией.

Возможность количественного определения анализируемого вещества основывается на законе Бугера-Ламберта-Бера, описывающем линейную зависимость между поглощением электромагнитного излучения и концентрацией вещества, вызвавшего это поглощение при определенной длине волны.

Таким образом, когда свет с интенсивностью I_0 падает на вещество и свет с интенсивностью I выходит из него, справедлива следующая формула, где k – коэффициент пропорциональности.



В этом случае I/I_0 называется пропусканием T (transmittance),

$I/I_0 * 100$ – проценты пропускания ($T\%$),

$\log (1/T) = \log (I_0/I)$ называется поглощением A (absorbance).

$$T = I/I_0 = 10^{-kcl}$$

$$A = \log (1/T) = \log (I_0/I) = kcl$$

Как следует из приведенных формул, пропускание не пропорционально концентрации поглощающего компонента, но поглощение пропорционально его концентрации (закон Ламберта-Бера) и толщине поглощающего слоя (закон Бугера). Коэффициент пропорциональности называется молярным коэффициентом светопоглощения (обозначается как ϵ) и равен поглощению образца с концентрацией 1 моль/л при толщине слоя 1 см. Молярный коэффициент поглощения является определяющей характеристикой вещества.

На практике выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера может осложняться отклонениями от прямолинейной зависимости $A(c)$, наблюдаемой, как правило, в области высоких концентраций определяемого вещества. Причины этого явления могут быть разделены на следующие группы: 1) химические и физико-химические, обусловленные свойствами

растворителя или исследуемого вещества; 2) технические, зависящие от используемого оборудования.

Химические и физико-химические причины несоответствия могут быть вызваны светорассеянием, ионизацией исследуемого вещества под влиянием прохождения света, полимеризацией молекул вещества (или возникновением ассоциатов) при относительно высоких концентрациях или, наоборот, гидролизом и разрушением фотометрируемого соединения. Для исключения влияния светорассеяния фотометрируемый раствор должен быть прозрачным. Прочие эффекты можно скомпенсировать, используя раствор сравнения. В качестве него обычно выступает чистый растворитель или раствор контрольного опыта.

Технические погрешности могут быть связаны, прежде всего, с неточным совпадением длины волны поглощения окрашенного вещества с длиной волны, пропускаемой светофильтром, нестабильностью работы фотоэлемента, флуоресценцией исследуемого вещества и чувствительностью регистрирующей фотоэлектрической системы к рассеянному свету. Особенно часто подобные погрешности проявляются при работе в ультрафиолетовом диапазоне электромагнитных волн. Также велико влияние монохроматичности используемого в приборе пучка света, использование несовершенных светофильтров с относительно широкой полосой пропускания значительно увеличивает погрешность.

Главные достоинства спектрофотометрии – простота использования, несложное оборудование. Чувствительность и селективность метода можно значительно увеличить в ходе подготовки проб к анализу, отделяя мешающие компоненты и переводя определяемое вещество в форму, обладающую максимальной величиной молярного коэффициента поглощения. К чувствительным фотометрическим методам относят те методы, которым соответствует молярный коэффициент поглощения, равный или превышающий 10^4 .

Фотометрические методы количественного анализа обладают меньшим пределом обнаружения, чем классические химические методы – гравиметрические и титриметрические, что позволяет использовать фотометрию как для определения макроэлементов, так и микроэлементов.

В фотометрическом анализе ключевое место занимает химическая реакция, с помощью которой химический элемент переводят в форму окрашенного соединения. Способность поглощать свет связана с электронным строением атомов или молекул. В фотометрии используют два типа поглощающих свет соединений: соединения, у которых хромофорными свойствами обладает ион определяемого элемента, и соединения, хромофорные свойства которых связаны с реагентом (лигандом). Хромофорными свойствами обладает большинство переходных элементов, имеющих незаполненные электронами d-орбитали. Если все d-электроны валентны, то окрашенными могут быть даже простые соединения переходных элементов (MnO_4^- , VO_3^- , CrO_4^{2-} и др.).

Переходные элементы могут образовывать окрашенные соединения с бесцветными реагентами, не содержащими хромофорных групп. Сульфосалициловая кислота, например, образует окрашенные комплексные соединения с Fe^{3+} . Однако собственным поглощением в растворах в видимой области спектра обладает небольшой набор простых соединений, поэтому в фотометрии преимущественно используются различные химические реакции, которые приводят к образованию веществ, поглощающих излучения видимой части спектра. Чаще всего это реакции комплексообразования, в которых хромофорные свойства обусловлены электронными переходами в лиганде.

Окрашенные соединения характеризуются спектрами (или кривыми) светопоглощения. Оптическая плотность обычно измеряется в узком диапазоне длин волн, соответствующем максимуму на кривой светопоглощения. В некоторых приборах для вычленения определенного участка спектра используют светофильтры. Интервал длин волн,

пропускаемый светофильтром, колеблется от 20-40 до 100 нм. Такие приборы являются достаточно простыми и называются фотоэлектроколориметры. Использование монохроматического (с минимальным интервалом длин волн) излучения возможно лишь при работе с монохроматорами высокого разрешения, которыми являются дифракционные решетки.

Спектрофотометрические методы, как было сказано ранее, позволяют проводить качественный и количественный анализ. Под качественным анализом подразумевается определение природы неизвестного вещества. При этом поглощение ультрафиолетового или видимого света определяется либо хромофором – функциональной группой, поглощающей свет, например, группой с кратной связью C=C, C=O, N=N и N=O, либо ауксохромом – функциональной группой, которая связана с хромофором и изменяет положение и интенсивность полосы поглощения, например, группа с неподеленной электронной парой OH, NH₂ и SH. В этом случае поглощение может измениться в зависимости от введения заместителя или типа растворителя. Возможно смещение полосы поглощения в сторону более длинных длин волн (батохромный сдвиг) или в сторону более коротких волн (гипсохромный сдвиг) или увеличение интенсивности поглощения (гиперхромный эффект) или уменьшения (гипохромный эффект).

Количественный анализ означает определение количества вещества и основывается на сравнении поглощения образца известной концентрации с исследуемым образцом, при этом используется метод калибровочного графика. В стандартных образцах различной концентрации измеряется их поглощение.

По оси ординат откладывают поглощение, по оси абсцисс – концентрации стандартных растворов.



В редких случаях калибровочный график не является прямой, например если измеряемый образец – суспензия. В случае использования холостой пробы калибровочная прямая проходит через начало координат, в другом случае она может не проходить через нулевую точку. Концентрация определяемого компонента в неизвестном образце находится по калибровочному графику.

При спектрофотометрии важное значение уделяется выбору растворителя, поскольку образец обычно анализируется в виде раствора. К растворителю в данном случае предъявляются следующие требования: хорошее растворение образца, отсутствие взаимодействия с ним, малое поглощение в диапазоне измеряемых длин волн и низкая летучесть.

Наилучшим растворителем для измерений в УФ и видимой области является вода, которая сама не поглощает. Основные органические растворители хотя и выглядят прозрачными, но часто поглощают в УФ диапазоне, поэтому при работе в этом диапазоне следует уточнить рабочий диапазон длин волн органического растворителя. Для ацетона, например, рабочий диапазон для 10 мм кюветы начинается от 330 нм.

ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ

В основе фотометрии пламени лежит метод атомно-эмиссионной спектрофотометрии, являющийся старейшим из методов атомной спектроскопии. В некоторых своих вариантах он достаточно прост в своем техническом воплощении. Метод основан на термическом возбуждении атомов определяемого элемента. При этом атомы, возвращаясь в течение 10^{-7} с в основное энергетическое состояние, излучают свет в строго определенных узких спектральных диапазонах (спектральных линиях), различающихся длинами волн максимума излучения. Выделяя из эмиссионного спектра различные спектральные линии, можно определить различные химические элементы. Интенсивность эмиссионного излучения зависит от концентрации атомов определяемого элемента в системе и может быть измерена и пересчитана в концентрацию. Варианты метода различаются по способу атомизации (разложения пробы на отдельные атомы) и возбуждения атомов, а также по возможности работы с твердыми или жидкими пробами.

Пламенно-фотометрический метод определения металлов основан на эмиссии светового излучения атомами в пламени газовой горелки, в которую поступает аэрозоль, состоящий из мельчайших капелек анализируемого раствора в смеси с окислителем и горючим газом. Под действием высоких температур атомы химических элементов излучают свет определенной длины волны. С помощью моно-хроматора можно выделить излучение, испускаемое атомами определяемого элемента. Интенсивность этого излучения пропорциональна концентрации элемента в растворе. Таким образом, принцип количественного определения элементов на пламенном фотометре основан на том, что каждый из них имеет свой характерный спектр излучения, а интенсивность спектра зависит от концентрации элемента. Концентрацию веществ в испытуемом растворе сравнивают с концентрацией искомых веществ в эталонных растворах, а затем пересчитывают на 100 г почвы.

Метод пламенной фотометрии применяется, в основном, для определения щелочных и щелочноземельных элементов. Для определения калия, натрия и кальция можно использовать низкотемпературное пламя пропан-воздух. Определение остальных щелочных и щелочноземельных элементов, характеризующихся более высокой энергией возбуждения, возможно при использовании высокотемпературных пламени.

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

По этим причинам в настоящее время пламенные фотометры постепенно выходят из употребления, а определение щелочных металлов проводят, например, на атомно-абсорбционных спектрофотометрах, которые могут работать в эмиссионном режиме. При этом из-за более совершенной оптики и возможности использования высокотемпературного пламени точность и воспроизводимость результатов анализа существенно повышается. Однако пламенные фотометры выпуска прежних лет продолжают интенсивно использоваться в химическом анализе почв. Пламенно-фотометрический метод по-прежнему является наиболее удобным и часто применяемым в химическом анализе почв методом определения содержания натрия и калия.

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

Для анализа используют пламенные фотометры, состоящие из горелки с распылителем, монохроматора (как правило, светофильтров), регистрирующей системы (фотоумножитель, усилитель, индикатор) (рис. 1). В почвенно-химических исследованиях наиболее широкое распространение получили отечественные пламенные фотометры ПФМ, приборы фирмы «Carl Zeiss» Флафо-4 и другие. Атомно-абсорбционные спектрофотометры, работающие в режиме измерения эмиссии, имеют такую же принципиальную схему, как и обычные пламенные фотометры, но в качестве монохроматоров используются дифракционные решетки.

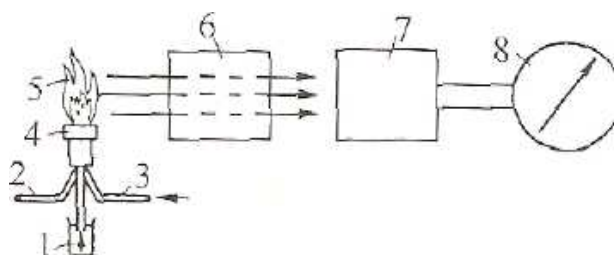


Рис. 1. Принципиальная схема эмиссионного пламенного фотометра

1 - анализируемый раствор, 2 - подача газа, 3 - подача воздуха, 4 - горелка-распылитель, 5 - пламя, 6 - монохроматор, 7 - фотоумножитель, 8 - усилитель сигнала и регистрирующий прибор.

Литература

- Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М., 1970.
- Воробьева Л.А. Химический анализ почв. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 272с.
- Когут К.М., Фрид А.С.. Сравнительная оценка методов определения содержания гумуса в почвах. Почвоведение, 1993. № 9. С. 119-123.
- Лотов Р.А. К истории развития методов определения гумуса. Агрохимия, № 6, 1978. С. 127-435.
- Методы экологического мониторинга: Большой специальный практикум: Учеб. пособие. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2005. – 236 с.
- Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд.-во. МГУ. -1990. -303 с.
- Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: МГУ, 1981. - 271 с.
- Прошина И.В. О методике определения содержания гумуса в почвах с помощью автоматического анализатора. Научные доклады высшей школы, биологические науки, № 4, 1974. С. 132-135.
- Теория и практика химического анализа почв (Под редакцией Л.А. Воробьевой) – М.: ГЕОС, 2006. – 400 с.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	2
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА (ГУМУСА)	5
ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГУМУСА	6
КОСВЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	13
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА	14
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЧВЕННОГО АНАЛИЗА	16
ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ	23
ЛИТЕРАТУРА	26
СОДЕРЖАНИЕ	27