

# **ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЧВ И РАСТЕНИЙ**

Учебно-методическое пособие

Новосибирск 2022

Новосибирский государственный аграрный университет  
Агрономический факультет

## **ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЧВ И РАСТЕНИЙ**

Учебно-методическое пособие

Новосибирск 2022

УДК 631.4 + 633 (075)

ББК 40.3:41, я 73

И 725

Кафедра почвоведения, агрохимии и земледелия

Составители: д-р с.-х. наук, проф. *Н.В. Семендяева*;

д-р с.-х. наук, доц. *Л.П. Галеева*;

канд. с.-х. наук, проф. *А.Н. Мармулев*

Рецензент д-р. биол. наук *Т.И. Бокова, НГАУ*

**Инструментальные методы исследования почв и растений:** учеб.-метод. пособие / Новосиб. гос. аграр. ун-т. Агроном. фак. – СибНИИЗиХ Россельхозакадемии; сост.: Н.В. Семендяева, Л.П. Галеева, А.Н. Мармулев. – Новосибирск: Изд-во НГАУ «Золотой колос», 2022. – 116 с.  
ISBN 5- 94477- 021- X

Учебно-методическое пособие разработано для выполнения лабораторно-практических и самостоятельных работ студентов очной формы обучения по направлениям подготовки Агрономия, Агрохимия и почвоведение, квалификация (степень) магистр, а также для специалистов агрохимцентров.

Утверждено и рекомендовано к изданию учебно-методической комиссией агрономического факультета (протокол № 1 от 23 сентября 2022 г.)

© Новосибирский государственный аграрный университет, 2022

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение предмета «Инструментальные методы исследований» необходимо магистрам для методологического обеспечения агрохимических исследований почв и растений по широкому набору показателей. Он позволит более подробно познакомиться с новыми современными инструментальными методами анализа, нашедшими повсеместное применение в практике почвенных и агрохимических исследований.

В процессе освоения курса «Инструментальные методы исследований» магистрант должен формировать такие общепрофессиональные компетенции, как способность использовать современные методы решения задач при разработке новых технологий в профессиональной деятельности; способность проводить научные исследования, анализировать их результаты и готовить отчетные документы. Это возможно на основе анализа методов и способов решения задач в агрохимии, агропочвоведении и агроэкологии с использованием информационных ресурсов, достижений науки и практики с использованием опытно-экспериментальной и приборной базы, что позволит формулировать результаты, полученные в ходе решения исследовательских задач.

Наибольший интерес в этом направлении представляют спектроскопические методы анализа, особенно атомно-абсорбционная спектрофотометрия и спектроскопия в ближней инфракрасной (ИК) области.

В НИИ и вузах широко применяются поляриметрические, ионометрические, рентгенофлуоресцентные, атомно-эмиссионные, нейтронно-активационные, хромотографические методы анализа почв, растений и удобрений. Поэтому важно знать принципы и особенности инструментальных методов анализа.

В данном пособии представлены инструментальные методы исследования, наиболее часто применяемые в настоящее время в почвоведении и агрохимии:

1. Спектроскопический (оптический).
2. Поляриметрический.
3. Ионометрический.
4. Рентгенофлуоресцентный.
5. Атомно-эмиссионный с использованием индуктивно связанной аргонной плазмы.
6. Нейтронно-активационный.
7. Метод сухого сжигания образцов в высокотемпературной печи.
8. Хроматографический

## **1. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ (ОПТИЧЕСКИЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Эти методы основаны на взаимодействии анализируемого вещества с электромагнитным излучением. По размеру используемых длин волн различают следующие разновидности методов оптической спектроскопии:

- 1) ультрафиолетовая (180-400 нм);
- 2) спектроскопия в видимой области (400-700 нм);
- 3) спектроскопия в ближней (обертонной) инфракрасной области (740-2500 нм);
- 4) инфракрасная спектроскопия в основной области (2500-20000 нм).

Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением сопровождается различными явлениями, наиболее важными из которых для современного аналитического применения являются *испускание, поглощение, отражение, рассеивание, преломление, вращение плоскости поляризации излучения*.

В зависимости от использования того или иного явления оптические методы анализа делятся на следующие группы:

**1. Методы, основанные на поглощении (адсорбции) веществом электромагнитного излучения** (*спектрофотометрия, фотометрия, атомно-адсорбционный метод*).

**2. Эмиссионные методы**, в основе которых лежит способность вещества испускать электромагнитные волны под действием дополнительной энергии. В зависимости от формы возбуждения атомов эмиссионные методы делятся на *фотометрию пламени, эмиссионный спектральный анализ, атомно-флуоресцентный, люминесцентный, атомно-эмиссионный с индуктивно связанной аргоновой плазмой*.

**3. Рефрактометрический метод** анализа, основанный на изменении величины показателя преломления света при переходе из одной прозрачной среды в другую.

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

### **1.1. Спектрофотометрия**

**Теория вопроса, значение, принцип метода.** Спектроскопию в видимой и УФ (ультрафиолетовой, 180-400 нм) области принято называть *спектрофотометрией*. Она основана главным образом на изменении поглощения веществом монохроматических излучений. Сложная кривая зависимости светопоглощения от длины волны *называется спектром поглощения вещества*. В практике спектрофотометрии используют различные химические реакции, приводящие к образованию соединений, обладающих сравнительно большими поглощающими свойствами. Чаще всего используют реакции комплексообразования. Количественные закономерности поглощения веществом электромагнитного излучения подчиняются закону Бугера – Ламберта – Бера, который выражается уравнением

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot L,$$

где  $D$  – оптическая плотность, которая представляет собой логарифм отношения  $L_0$  (интенсивность падающего потока излучения) к  $L$  (толщина поглощающего слоя ( $L_0/L$ );

$\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения (численно равен оптической плотности раствора с концентрацией 1 моль/л при толщине поглощающего слоя 1 см);

$C$  – молярная концентрация компонента.

Оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации вещества в растворе и толщине поглощающего слоя. *Графически эта зависимость выражается прямой линией, называемой **градуировочной прямой**.* Поведение светопоглощающих систем подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера только при монохроматичности излучения и отсутствии химических изменений в поглощающей системе.

**Приборы для измерения светопоглощения.** Они должны выполнять две задачи:

- 1) разложение полихроматического света и выделение нужного интервала длины волн;
- 2) измерение поглощения света веществом.

Каждый абсорбционный прибор состоит из:

- источника излучения;
- устройства для выделения нужного интервала длин волн;
- кюветного отделения, детектора, индикатора сигнала.

**Источники излучения.** В качестве источника излучения используют лампы накаливания, испускающие непрерывное излучение. В ближней УФ-, видимой и ближней ИК-областях – это вольфрамовые лампы, в УФ-области – водородные, дейтериевые, ксеноновые. Для калибровки спектрофотометров используют ртутную лампу.

**Светофильтры и монохроматоры** необходимы для выделения из потока излучения достаточного узкого спектрального интервала. Каждый светофильтр характеризуется величиной  $\lambda$  (максимум пропускания) и

полушириной пропускания. Чем меньше абсолютная величина полуширины пропускания, тем более узкий участок спектра можно выделить светофильтром. Цвет светофильтра, как правило, совпадает с участком выделяемого спектра.

Светофильтр для работы выбирают таким образом, чтобы выделить область спектра, которую наиболее полно поглощает исследуемое вещество. Светофильтр подбирают следующим образом:

- 1) готовят два раствора исследуемого вещества с таким расчётом, чтобы концентрация их немного различалась;
- 2) оба раствора поочерёдно колориметрируют с разными светофильтрами;
- 3) светофильтр, при котором разность в отсчётах поглощения будет наибольшая, выбирают для дальнейшей работы.

Светофильтры не обеспечивают высокой монохроматизации излучения. Поэтому используют приборы с монохроматорами, которые позволяют разложить непрерывное излучение на монохроматические составляющие при помощи линз или дифракционных решеток.

**Кюветы.** В спектроскопии измеряют не абсолютное значение оптической плотности, а разность оптической плотности исследуемого раствора и раствора сравнения. Кювету с исследуемым раствором называют *рабочей*, а с раствором сравнения – *кюветой сравнения*. Кюветы бывают различной формы и различной ширины поглощающего слоя (от 0,2 до 100 мм). Точная ширина поглощающего слоя обозначена на рабочей грани кюветы. В приборе кювету располагают таким образом, чтобы её рабочая грань была перпендикулярна направлению потока излучения.

Для фотометрирования растворов в видимой области спектра используют кюветы из шлифованного оптического стекла, а для работы в ультрафиолетовой области – из шлифованного кварца.

**Детекторы.** Для детектирования излучения применяют устройства, основанные на явлении фотоэффекта – **фотоэлементы**. Основной закон



фотоэффекта установил А.Г. Столетов: *величина тока, протекающего в цепи фотоэлемента, т.е. интенсивность фотоэффекта, пропорциональна интенсивности освещения.*

**Типы фотоэлементов.** Фотоэлементы могут обеспечивать регистрацию излучения в пределах от ближней ультрафиолетовой области спектра и до ближней инфракрасной и должны отвечать следующим требованиям:

1) способствовать пропорциональности фототока освещённости, которая наблюдается в ограниченных пределах: чем шире эти пределы, тем выше качество фотоэлементов;

2) иметь интегральную чувствительность;

3) обладать спектральной характеристикой (спектральная чувствительность) – селективный эффект – избирательная чувствительность фотоэлементов к лучам света с различной длиной волны;

4) обеспечивать устойчивую работу во времени, характеризующуюся терминами *старение* и *утомляемость* (постепенное снижение чувствительности в течение времени, т.е. старение, которое необратимо).

Поэтому перед началом работы с фотоэлектрическими фотометрами рекомендуется осветить фотоэлемент вхолостую и только примерно через 10 мин начать измерение. В период бездействия чувствительность фотоэлементов восстанавливается;

5) иметь зависимость величины фототока от температуры, так называемый *температурный коэффициент фотоэлемента*. Наименьший температурный коэффициент имеют *сурьмяно-цезиевые* фотоэлементы вакуумного типа, а у *селеновых* он довольно высок.

Фотоэлементы разных типов имеют максимумы чувствительности в разных областях спектра падающего на них света.

Например, *сурьмяно-цезиевые фотоэлементы* чувствительны преимущественно к сине-зелёным лучам света; *селеновые фотоэлементы* имеют максимум чувствительности к жёлто-зелёной части спектра, которая

очень близка распределению чувствительности человеческого глаза. *Серно-серебряные фотоэлементы* имеют максимум чувствительности в инфракрасной области спектра.

В качестве индикаторов сигнала используют ***гальванометры*** или ***миллиамперметры***.

В зависимости от способа измерения различают *одно- и двухлучевые* приборы, от способа монохроматизации – *фотоэлектроколориметры* и *спектрофотометры*.

***Фотоэлектроколориметры*** имеют простую конструкцию и их чаще используют для выполнения серийных анализов.

#### ***1.1.1. Двухлучевые приборы***

В них излучение от источника разделяется на два потока. Один проходит через анализируемый раствор, другой – через раствор сравнения, при этом сигнал регистрируется компенсационным методом. Изменяющаяся диафрагма связана с барабаном, на который нанесены соответствующие шкалы в единицах пропускания или оптической плотности. Примером могут служить фотоэлектроколориметры ФЭК 56М (рис. 1) и ФЭК-60.

**Принцип и порядок работы ФЭК-56М.** Свет, пройдя через фильтр, попадает на призму, которая делит пучок на два. Левый и правый пучки света проходят конденсорные линзы и при помощи зеркал параллельно направляются на кюветы, далее они проходят щелевые диафрагмы и попадают на приёмники световой энергии, соединённые по дифференциальной схеме с микроамперметром или любым другим нуль-инструментом. Приёмниками световой энергии служат сурьмяно-цезиевые фотоэлементы.

Щелевая диафрагма – прямоугольник, две боковые грани которого могут перемещаться навстречу друг другу, изменяя площадь входного отверстия. Щелевые диафрагмы связаны с отсчётными барабанами, на которых нанесено по две шкалы: шкала светопропускания (чёрная) и шкала

поглощения (красная). Максимальному раскрытию диафрагмы соответствует 100%-е светопропускание по шкале, полному её закрытию соответствует отсчёт 0%. По красной шкале можно отсчитывать от 0 до 2 единиц поглощения. Прибор снабжён набором из 9 светофильтров, имеющих следующий максимум светопропускания ( $T_{\text{макс}}$ ) узкополосных светофильтров:

|                                |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Номер светофильтра             | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   |
| Эффективная длина волны,<br>нм | 315 | 364 | 400 | 434 | 490 | 540 | 582 | 597 | 630 |

В комплект прибора могут входить сменные светофильтры с другими максимумами светопропускания.

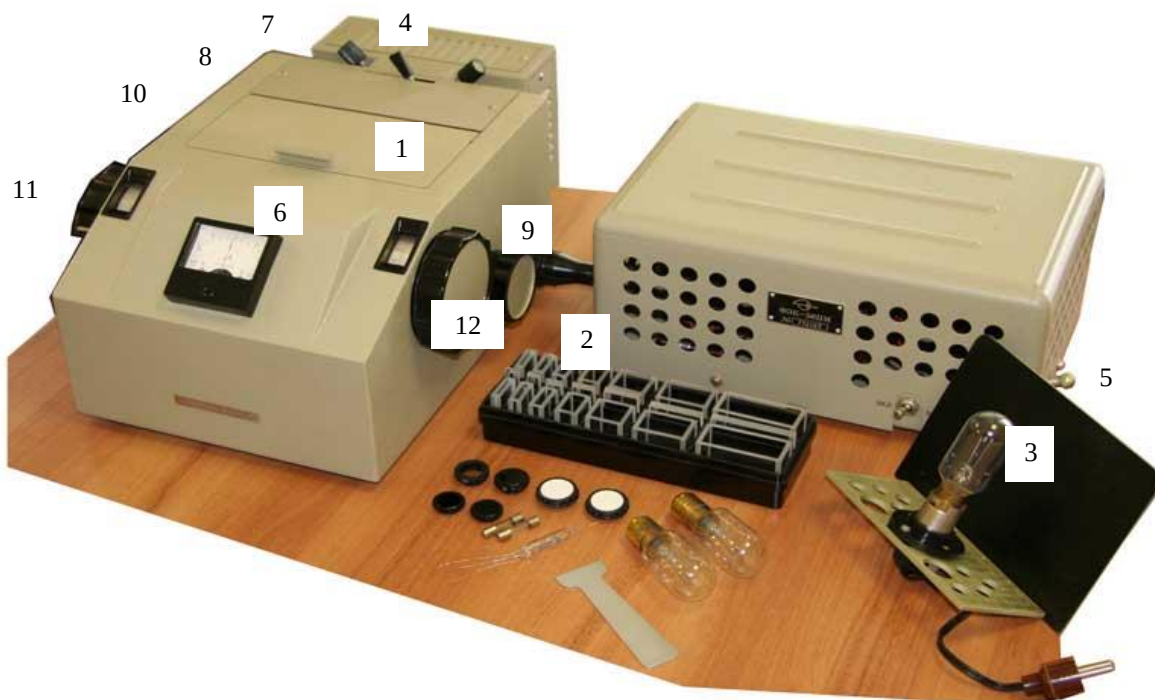


Рис. 1. Внешний вид фотоэлектроколориметра ФЭК-56 М:  
1 – крышка люка; 2 – стеклянные кюветы; 3 – источник излучения (лампа накаливания); 4 – рукоятка гальванометра; 5 – выключатель стабилизатора; 6 – гальванометр; 7 – корректор гальванометра; 8 – рукоятка потенциометра; 9 – барабан кюветодержателя; 10 – переключатель светофильтров; 11 – левый измерительный барабан; 12 – правый измерительный барабан

Порядок работы на приборе ФЭК-56М следующий:

1. Подняв крышку люка 1 прибора (см. рис. 1), вынуть из кюветодержателей три стеклянные кюветы 2, тщательно промыть дистиллированной водой, убедиться в чистоте их стенок (нельзя касаться пальцами рабочих граней). Одну кювету заполнить дисперсионной средой (дистиллированной водой) и установить в левый держатель. Вторую кювету (с красной стрелкой) заполнить дистиллированной водой, третью (с синей стрелкой) – золем (исследуемым раствором) и обе установить в гнездо правого держателя. Кюветы надо устанавливать так, чтобы красная или синяя стрелки, нанесённые сверху, были обращены к наблюдателю и параллельны световым пучкам.

2. До включения прибора в сеть необходимо перевести рукоятку гальванометра 4 в положение "открыт" и убедиться, что гальванометр отключен – рукоятка 4 должна стоять на 0. Отключать гальванометр необходимо каждый раз при смене кювет, смене светофильтров и т.д. По окончании измерений гальванометр отключается и обязательно арретируется (положение "закрит").

3. Выключателем 5, расположенным на передней панели стабилизатора (питающего устройства), включают прибор в сеть. Проверяют, стоит ли стрелка гальванометра 6 на нуле шкалы (при отключенном гальванометре), и, если это необходимо, устанавливают на нуль корректором 7.

4. Проверяют электрический нуль прибора, соответствующий равновесию в мостовой схеме: закрывают световые пучки шторкой так, чтобы свет не падал на фотоэлементы, и включают гальванометр – переводят рукоятку 4 в положение 1. Если при этом стрелка гальванометра отклоняется, то её приводят к нулю рукояткой потенциометра 8. Через пять минут после включения прибора эту проверку надо повторить и на второй чувствительности 7 гальванометра, а затем открыть шторку рукояткой 4. Выключают из левого светового пучка нейтральные (серые)

фотометрические клинья, для чего рукоятку 9 осторожно поворачивают в направлении против часовой стрелки до упора.

5. Поворачивая переключатель светофильтров 10, вводят в световые пучки фиолетовые светофильтры (№ 2 в ФЭК-52 или № 3 в ФЭК-56М). Индекс левого измерительного барабана 11 устанавливается на делении 100 по шкале светопропускания (черная шкала), что соответствует делению 0,00 шкалы оптической плотности (красная шкала) и максимальному открытию щелевой диафрагмы перед правым фотоэлементом.

6. В правый световой пучок вводят кювету с золем (исследуемым раствором). Переключатель гальванометра переводят в положение 1, при этом стрелка гальванометра отклоняется. Вращением фотометрических клиньев, сначала рукояткой 8, затем, более точно, рукояткой 7 приводят стрелку к нулю. Установка стрелки гальванометра на нуль производится сначала при положении переключателя гальванометра 1 при малой чувствительности схемы, затем – при положении переключателя 2 – при большей чувствительности (в приборе ФЭК-56М измерения проводятся при постоянной чувствительности прибора).

Включать большую чувствительность гальванометра (переключатель 7 ставить в положение 2) можно только тогда, когда стрелка гальванометра была подведена к нулю на меньшей чувствительности (в положении 1).

7. Затем гальванометр выключают (положение 0), открывают люк и, повернув правый кюветодержатель за рукоятку 9 (в ФЭК-56М рукоятка находится на левой стенке), вводят в правый световой пучок кювету с дисперсионной средой (водой). Включают гальванометр на первую чувствительность. Стрелка гальванометра при этом отклоняется; её устанавливают на нуль вращением измерительных барабанов 11 и 12, сначала на чувствительности 1, потом на второй чувствительности, и гальванометр отключают (положение 0).

8. Записывают в таблицу значения светопропускания  $K$  (в процентах) по чёрной шкале и оптической плотности  $D$  по красной шкале левого барабана.

Так как нефелометрические определения достаточно точны только при малых концентрациях дисперсной фазы, концентрация исследуемого золь (раствора) должна быть такой, чтобы в области наименьшего светопропускания (в коротковолновой части спектра), при измерениях со светофильтром № 3, светопропускание  $K$  составляло не менее 60-70% по чёрной шкале левого барабана. Если светопропускание золь для светофильтра № 3 меньше 60%, золь необходимо еще раз разбавить; если  $K$  больше 80%, следует взять более концентрированный золь (раствор), так как в этом случае точность измерений, в особенности в длинноволновой части спектра, также снижается.

9. Такие же измерения выполняются с данным золем со следующими светофильтрами: синим, голубым, зеленым, жёлтым, оранжевым, красным (фильтры № 3-8 прибора ФЭК-52 или ФЭКН и № 4-9 прибора ФЭК-56М).

По окончании измерений выключают прибор, арретируют гальванометр, переключатель 10 ставят в положение 0.

### ***1.1.2. Однолучевые приборы***

В однолучевых приборах излучение от источника проходит только через рабочую кювету или кювету сравнения поочередно. При прохождении светового потока через кювету сравнения возникший фототок компенсируют изменением ширины щели. После этого на пути светового потока помещают рабочую кювету и вызванное изменение фототока компенсируют потенциометром, на шкале которого нанесены единицы пропускания или оптической плотности. Наиболее распространёнными однолучевыми приборами являются спектроколориметры КФК-2, КФК-3 и «Спекол».

Колориметр однолучевой фотоэлектрический концентрационный КФК-2 (рис. 2) предназначен для измерения, пропускания и поглощения растворов

и твёрдых тел в отдельных участках диапазона длин волн 315-980 нм, выделяемых узкополосными светофильтрами, а также определения концентрации веществ в растворах методом построения градуировочных графиков. Позволяет вести измерения коэффициентов пропускания рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете. Прибор снабжён набором из 11 светофильтров, имеющих следующий максимум светопропускания ( $T_{\text{макс}}$ ) узкополосных светофильтров:

|                                             |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Номер светофильтра                          | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  |
| Маркировка светофильтра,<br>длина волны, нм | 315 | 364 | 400 | 440 | 490 | 540 | 590 | 670 | 750 | 870 | 980 |

Принцип измерения коэффициента пропускания состоит в том, что на фотоприёмник направляют поочерёдно световые потоки: полный –  $P_0$  и прошедший через исследуемую среду –  $P_4$ , а затем определяют отношение вызываемых ими фототоков, которое представляет собой величину пропускания раствора, которое определяют следующим образом:

- 1) в световой пучок помещают кювету с растворителем или контрольным раствором;
- 2) изменяя чувствительность колориметра, добиваются, чтобы отсчёт по шкале пропускания колориметра был равен 100 делениям;
- 3) полный световой поток  $P_0$  условно принимают за 100%;
- 4) в световой пучок помещают кювету с исследуемым раствором;
- 5) полученный отсчёт по шкале пропускания колориметра будет соответствовать  $P_4$ ;
- 6) пропускание исследуемого раствора в процентах будет равно второму отсчёту.

Измерения на колориметре выполняют при температуре окружающего воздуха 10-35°C.



Рис. 2. Общий вид фотоэлектроколориметра КФК-2

Колориметр КФК-2 предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315-750 нм коэффициентов пропускания и оптической плотности растворов и для изучения дисперсных систем методом абсорбциометрии (см. рис. 2). Он позволяет определять коэффициенты пропускания в пределах от 100 до 5% (оптическую плотность от 0 до 1,3) с погрешностью измерения коэффициентов пропускания не более 1%. Основу прибора КФК-2 составляет монохроматор, выделяющий спектральную полосу шириной 12 нм. Источником света служит лампа накаливания, а также ртутная лампа высокого давления. В зависимости от модификации приборы отличаются измерительными ячейками, фотоэлементами, возможностью автоматической смены кювет, наличием микрокомпьютера и печатающего устройства.

Оптическая схема фотоэлектроколориметра КФК-2 (рис. 3) включает:

источник света 1 (малогабаритную галогенную лампу КГМ 6,3-15), конденсор 2, диафрагму 3, объектив 4, тепловой фильтр для работы в видимой области 5, нейтральный светофильтр 6 для ослабления светового потока в диапазоне 400-540 нм, сменный светофильтр 7, защитные стекла 8 и 10, между которыми помещена кювета 9, разделительное полупрозрачное



зеркало 11, пропускающее основную часть светового потока на фотоэлемент 12 (измеряющий интенсивность прошедшего света в диапазоне 315-540 нм) и отражающее меньшую часть светового потока через дополнительный светофильтр 13 на фотодиод 14 (для измерения в диапазоне выше 590 нм).

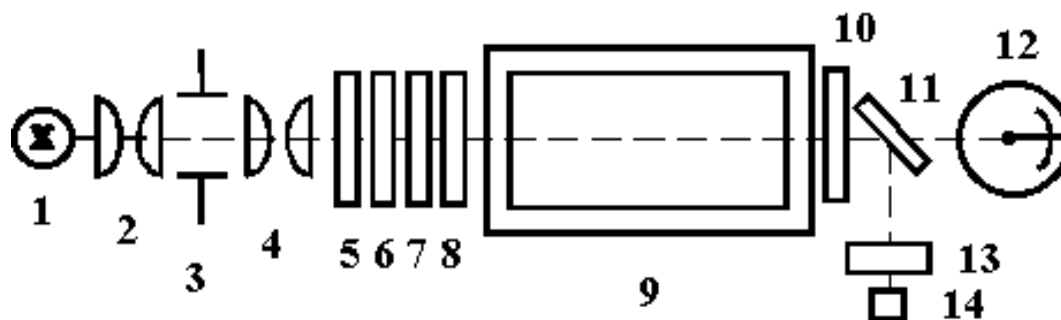


Рис. 3. Оптическая схема работы фотоэлектроколориметра КФК-2

Сигналы от фотоэлемента или фотодиода после усиления поступают на микроамперметр, шкала которого проградуирована в величинах коэффициента светопропускания  $T$  и оптической плотности  $D$ . Схема усилителя имеет дискретный переключатель типа фотоприёмника и чувствительности (рукоятка ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ на передней панели прибора), а также плавные регуляторы чувствительности (рукоятка УСТАНОВКА 100 ГРУБО и ТОЧНО на передней панели прибора). На переднюю панель также выведены ручка смены кюветы и рукоятка переключения светофильтров. При работе с прибором следует иметь в виду, что цвет диапазона переключателя ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ должен соответствовать цвету цифр переключателя светофильтров.

Фотометр фотоэлектрический КФК-3, оптическая схема которого представлена на рис. 4, имеет более широкий спектральный диапазон (от 315 до 990 нм) и возможность плавного регулирования длины волны, что обусловлено использованием дифракционной решётки вместо светофильтров, а также микропроцессорную систему, позволяющую представлять данные на цифровом табло в виде коэффициента пропускания, оптической плотности, скорости её изменения во времени или концентрации

раствора. Свет от лампы 1 проходит через конденсор 2, диафрагму Д, светофильтр 3 (используется только в ультрафиолетовом диапазоне) и, отразившись от сферической дифракционной решётки 4 и зеркал 5 и 6, проходит объектив 7, 8, кювету 9 и линзой 10 фокусируется на фотоприёмнике 11.

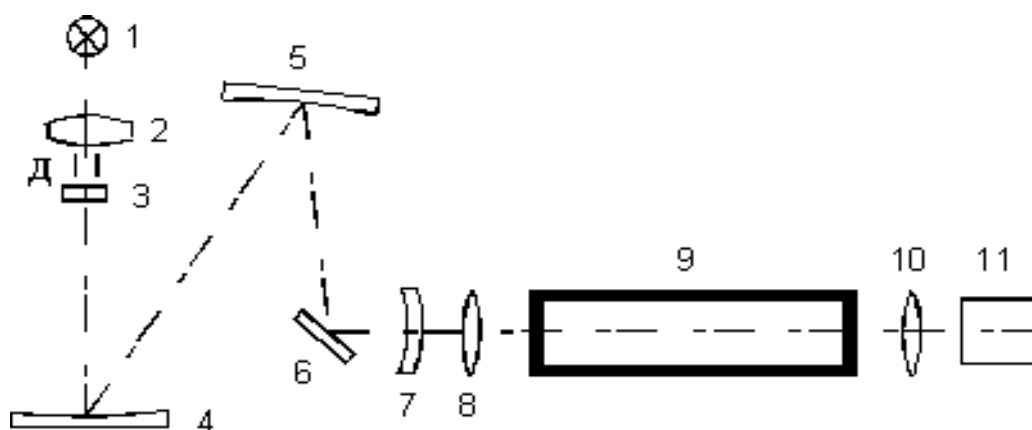


Рис. 4. Оптическая схема фотоэлектроколориметра КФК-3

Спектрофотометрический метод широко используется для определения тяжёлых металлов в почве и растениях. В основе этого метода лежит способность некоторых органических реактивов образовывать прочные окрашенные комплексы с ионами металлов IV – VI периодов таблицы Д.И. Менделеева. Наиболее широко применяемым реактивом в этом методе является **дитизон**. На реакциях образования окрашенных внутрикомплексных соединений – **дитизонатов** основаны методы определения 18 различных ионов тяжёлых металлов.

**Использование результатов анализов.** Абсорбционная спектрофотометрия наиболее широко применяется в практике агрохимических исследований почв и растений. Этот метод позволяет определять макроэлементы (азот, фосфор, углерод, железо, алюминий, кальций, магний, кремний) и микроэлементы (или биомикроэлементы – медь, марганец, кобальт, цинк, бор, молибден), а также тяжёлые металлы с выраженным токсическим действием (кадмий, хром, ртуть, мышьяк и др.).

Кроме того, на основании данного анализа можно выявить некоторые биохимические и физиологические показатели состояния растений.

Полученные результаты анализов необходимы для оценки обеспеченности агроэкосистем элементами питания, а также для контроля за получением экологически безопасной сельскохозяйственной продукции.

### ***Контрольные вопросы***

1. В чём состоит значение и принцип метода спектрометрии?
2. Какие задачи должны выполнять приборы для измерения светопоглощения? Приборы, применяемые в спектрометрии, и их составные части.
3. В чём заключаются различия между фотоэлектроколориметрами и спектрофотометрами?
4. Использование результатов анализа почв и растений с помощью спектрометрии.

## **1. 2. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ААС)**

**Теория вопроса, значение и принцип метода.** Данный метод основан на явлении селективного (избирательного) поглощения (абсорбции) резонансного излучения определяемого элемента атомным паром исследуемого вещества.

Превращение анализируемой пробы из жидкого (или твёрдого) состояния в атомный пар происходит в анализаторе. Пар вводится в аналитическую зону анализатора, просвечиваемую источником излучения с линейчатым спектром изучаемого элемента. Закон атомного поглощения аналогичен закону светопоглощения, о котором мы говорили ранее. Он является практической основой *атомно-абсорбционного метода* анализа.

Рассмотрим отдельные узлы атомно-абсорбционного спектрофотометра и их роль в формировании аналитического сигнала (рис. 5).

**Источник излучения (1).** Наиболее распространённым источником излучения является лампа с полым катодом, изготовленным из определённого металла и его сплава. Кроме лампы с полым катодом применяют ещё высокочастотные безэлектродные лампы, представляющие собой кварцевый или стеклянный баллон (шарик), в который введены соответствующий металл и инертный газ, поддерживающий разряд в лампе.

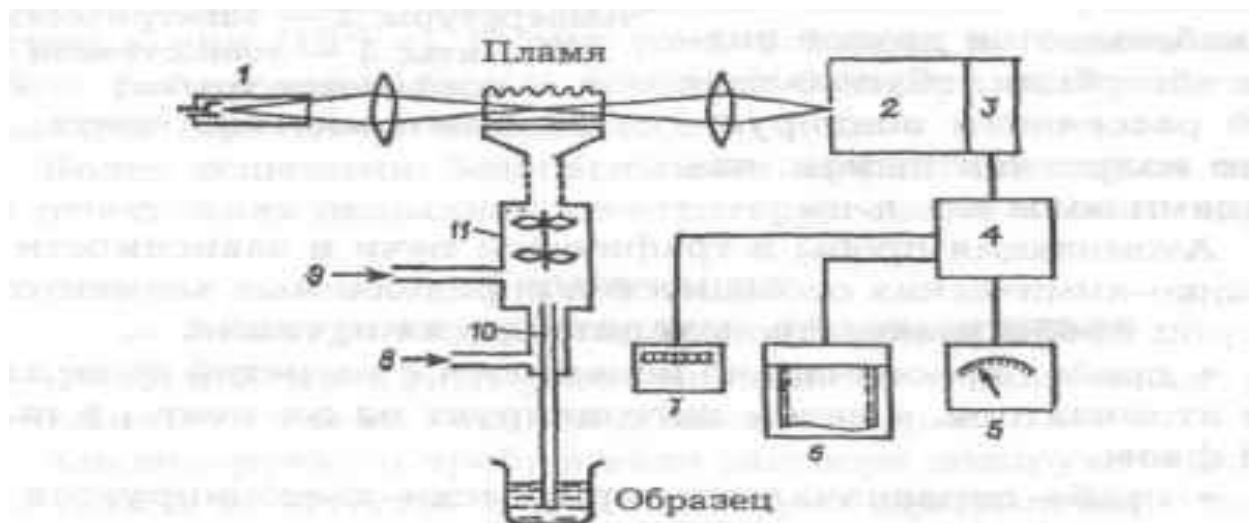


Рис. 5. Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра: 1 – линейчатый источник резонансного излучения; 2 – монохроматор; 3 – детектор излучения; 4 – усилитель; 5 – стрелочный прибор; 6 – самописец; 7 – цифropечатное устройство; 8 – ввод окислителя; 9 – ввод топлива; 10 – распылитель; 11 – распылительная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

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

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

Электротермическими атомизаторами служат печи сопротивления – трубки, тигли, стержни из тугоплавкого материала. Во всех типах печей происходит полное импульсное испарение анализируемых микропроб. Это позволяет повысить чувствительность и предел обнаружения элементов на 1 – 2 порядка по сравнению с пламенными атомизаторами.

**Монохроматор (2)** в ААС выделяет резонансную аналитическую линию и в большей степени отделяет её от молекулярных спектров и сплошного фона, излучаемых атомизаторами.

**Приёмное и регистрирующее устройство.** В качестве детектора излучения 3 используют *фотоэлектронные умножители (ФЭУ)*. Фототок поступает на регистрирующее устройство, которое в настоящее время оснащается цифровой индукцией 5, 6 и цифроречью 7. Кроме того, к регистрирующему устройству можно подключать ЭВМ, что позволяет получать результаты в единицах концентрации, интегрировать аналитический сигнал за определенный промежуток времени и выдавать его среднее значение, проводить статистическую обработку (рис 6, 7).

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

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

После окончания градуировки прибора в пламя распыляют испытуемые растворы и измеряют величину абсорбции. В современных приборах предусмотрен режим автоматического построения градуировочного графика, что позволяет получить результаты как в величине абсорбции, так и в единицах концентрации. Измерение каждого раствора проводят не менее двух раз. Для проверки стабильности работы прибора через каждые 10-15 измерений исследуемых проб в пламя вводят нулевой стандарт и один из стандартных растворов сравнения. Если обнаружено отклонение от первоначально полученных значений, то градуировку прибора проводят заново и повторно измеряют последние 10-15 проб.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение двух параллельных измерений.



Рис. 6. Атомно-абсорбционный спектрометр с пламенной атомизацией «Квант-2»



Рис. 7. Атомно-абсорбционный спектрометр Spectr AA-110

### ***Контрольные вопросы***

1. В чём состоит принцип метода атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС)?
2. Из каких узлов состоят атомно-абсорбционные спектрофотометры и их значение в формировании аналитического сигнала.
3. Способы подготовки и хранения стандартных растворов.
4. Как определить величину абсорбции испытываемых растворов и каковы единицы её измерения?

### **1.3. Спектроскопия в ближней ИК-области**

**Теория вопроса, значение и принцип метода.** Происхождение ИК-спектров связано с колебательными движениями атомов внутри молекул. При поглощении фотона с энергией меньше 80 кДж/моль электронного перехода не происходит, т.к. энергии хватает только на изменение колебаний атомов, которые вызывают переход молекул из одного колебательного

состояния в другое. Из всех колебательных переходов наиболее вероятным является переход на ближний колебательный подуровень. Менее вероятным переходом на более высокие колебательные подуровни отвечают спектральные линии, которые называются *обертонами*. Их частоты кратны частоте основной линии, но интенсивность значительно ниже. Анализ изучаемого вещества в ближней (обертонной) ИК-области проводится именно с использованием обертонов и составных частот. ИК-спектры изображают в виде графиков, откладывая по оси ординат пропускание, а по оси абсцисс – частоту или длину волны. Количественная характеристика спектров поглощения, как и для видимой области, даётся на основе закона Бугера – Бера.

Большой набор возможных колебаний обуславливает соответственно большое число полос в ИК-спектрах даже относительно простых молекул. ИК-спектры множества соединений собраны и зарегистрированы в специальные атласы, которыми пользуются при идентификации соединений и анализе вещества.

ИК-спектроскопия поглощения в ближней и средней областях спектра применяется при изучении органических и минеральных компонентов почвы, выявлении в них важнейших атомных групп и типов связей, определении структуры молекул. Кроме того, ИК-спектроскопия позволяет получать и исследовать не только спектры поглощения, но и спектры отражения в инфракрасной области.

Принцип метода отражательной ИК-спектроскопии основан на существовании зависимости между количеством отдельных компонентов в сложных по составу пробах и интенсивностью диффузного отражения света в ближней ИК-области. Отражательная ИК-спектроскопия позволяет определять в различных объектах такие показатели, как влажность, в растениях – жиры, клетчатку, золу, белок, крахмал. Внешний вид ИК-спектрометров представлен на рис. 8.



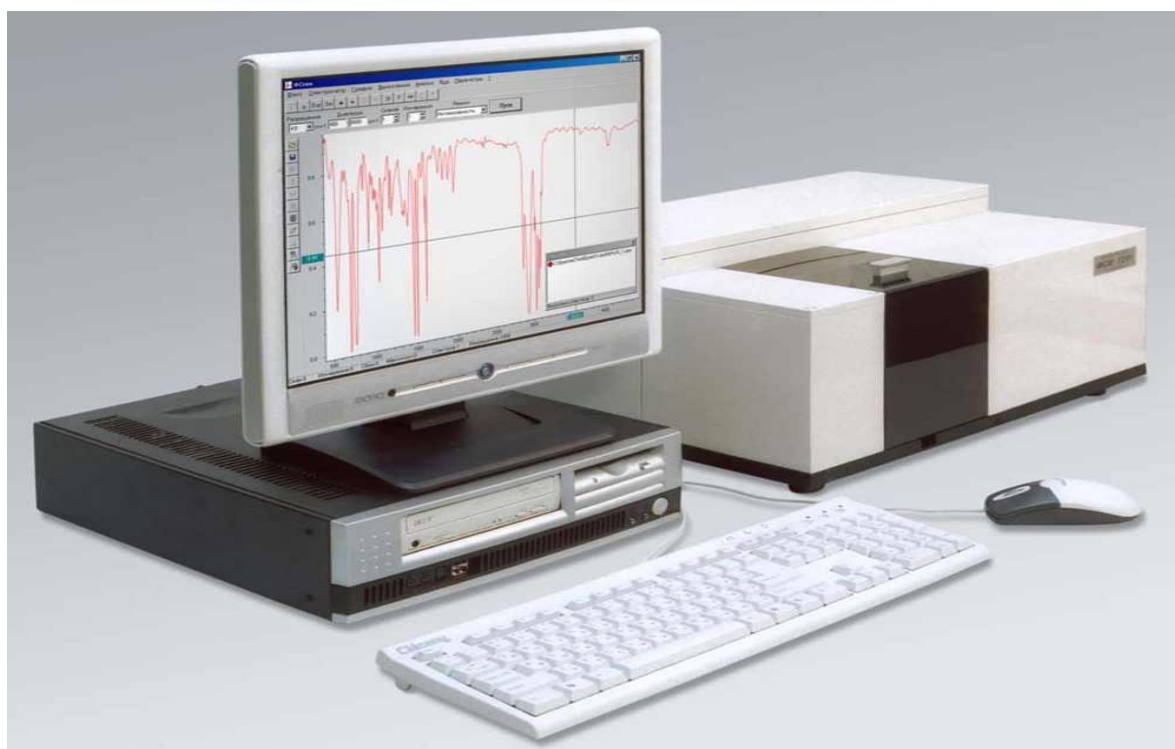


Рис. 8. Внешний вид ИК-спектрометров

**Аппаратура.** Рассмотрим устройство и отдельные узлы ИК-спектрометров (рис. 9).

**Источники излучения (света).** Для этих целей в ближней области используются лампы накаливания. Для других диапазонов ИК-частот применяют штифты Нернста и другие излучатели, разогреваемые при прохождении тока до 1100 – 1300 °С.

**Монохроматоры.** В ИК-спектрометрах системы монохроматоров могут быть двух типов – призмные и дифракционные. В первых в качестве диспергируемого элемента используют призмы, изготовленные из прозрачных в ИК-области материалов. Для разных диапазонов частот это могут быть призмы из специального стекла, стекловидного кварца, LiF, CaF<sub>2</sub>, NaCl, KBr, CsBr. В дифракционных ИК-спектрометрах в качестве диспергирующего вещества используют дифракционные решётки.

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

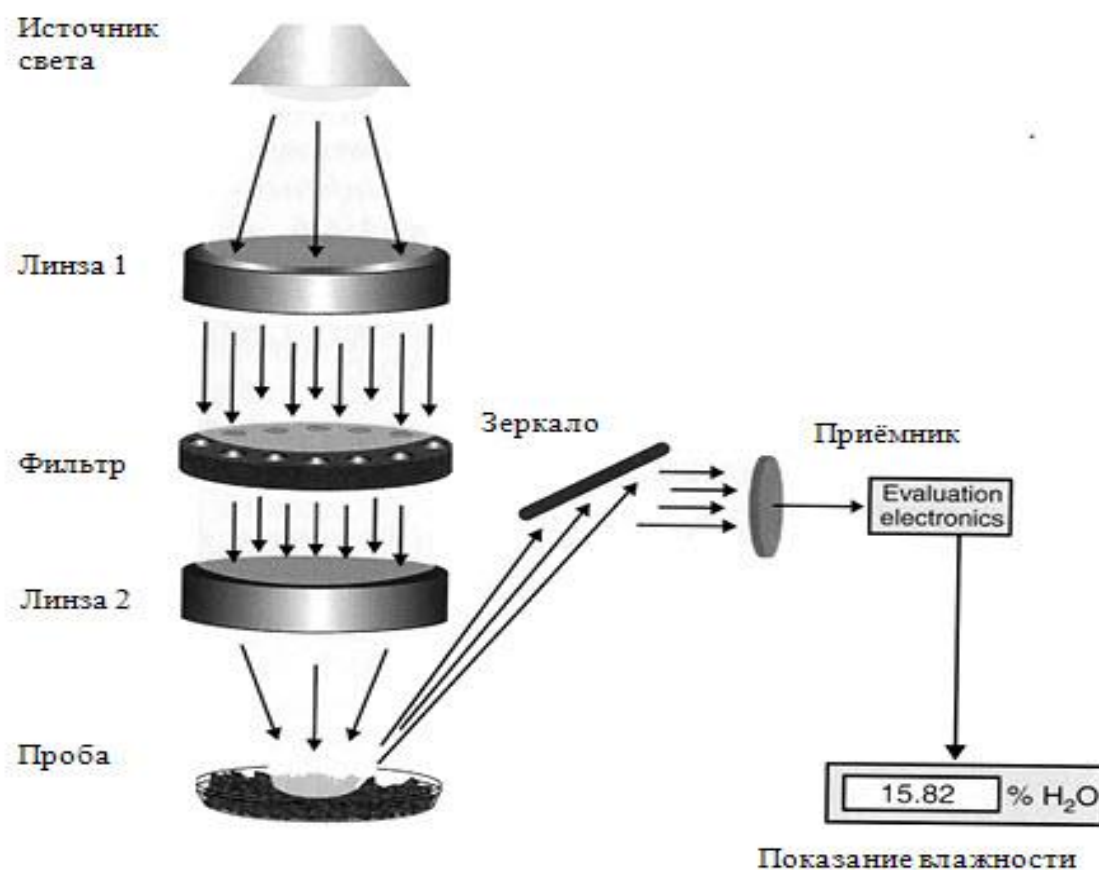


Рис. 9. Принципиальная схема работы ИК-спектрофотометра

**Приёмное и регистрирующее устройство.** Детектирование сигнала в ИК-области основано на выделении тепла при возвращении молекул из возбужденного колебательного состояния в основное. Для этого тепловую энергию преобразуют в электрический сигнал с помощью, например, термопары. На многих современных приборах после детектирования отраженного или поглощенного излучения сигнал датчика подаётся через аналого-цифровой преобразователь в микро-ЭВМ (компьютер), и к аналитику результат анализа поступает уже в обработанном виде (рис. 10).

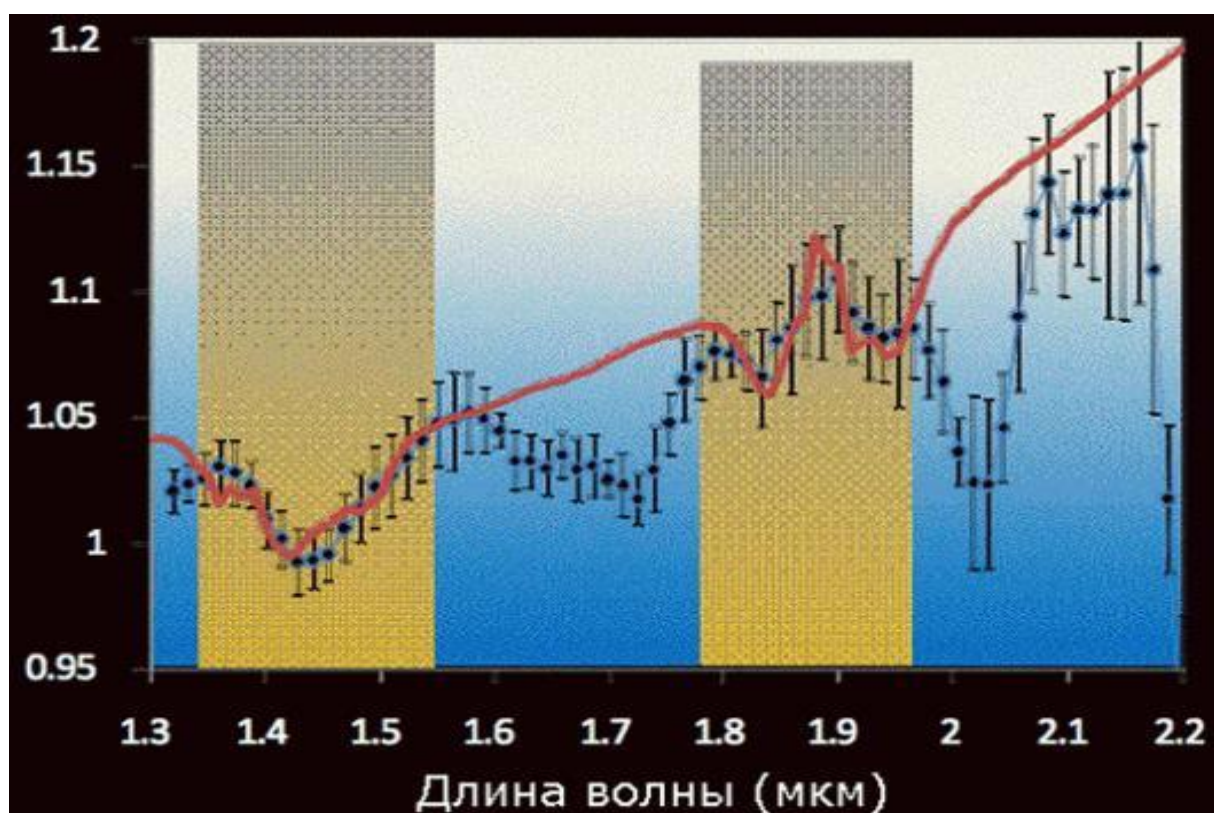


Рис. 10. Данные со спектрометра ближней ИК-области

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

### ***Контрольные вопросы***

1. В чём заключается принцип метода спектроскопии в ближней инфракрасной области?
2. Устройство и отдельные узлы ИК-спектрометров.
3. Какие показатели сельскохозяйственной продукции определяются с помощью спектроскопии?

## **2. ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

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

Электромагнитное излучение (свет) представляет собой бесконечный поток фотонов с хаотичной ориентацией их в плоскости колебания. Такой поток света называется *неполяризованным*. При пропускании его через изотропные (оптически неактивные) вещества разнонаправленность колебаний волн остается переменной. Однако существуют некоторые вещества, которые ориентируют плоскость колебания проходящего через него света. К ним относятся исландский шпат, турмалин, поляроидные плёнки и другие анизотропные тела.

При прохождении светового излучения через анизотропные тела (поляризаторы) оно разделяется на две поляризованные, но взаимно-перпендикулярные составляющие. Разработан целый ряд устройств, позволяющих получить поляризованный свет в одной плоскости (призма Николя и др.). Такие устройства называются *поляризаторами*.

Поляриметрический метод анализа основан на количественных зависимостях между концентрацией оптически активных веществ в растворах и направлением (или углом) вращения поляризованного света.

При работе поляриметра свет от источника излучения проходит через поляризатор (например, призму Николя), после чего он становится линейно поляризованным. Если на пути такого света поставить второй поляризатор, который называется *анализатором*, повернутый относительно первого на  $90^\circ$ , то свет через него не пройдет. Поместив между поляризатором и анализатором оптически активное вещество, например, раствор сахара, можно зарегистрировать прохождение света через анализатор. Для того, чтобы этот луч света погасить, анализатор поворачивают на дополнительный угол – *угол вращения плоскости поляризации оптически активным веществом*. Этот угол возрастает с увеличением оптического пути луча в веществе и концентрации оптически активного компонента.

Величину оптической активности измеряют в градусах на дециметр пути в активной среде (табл. 1).

Таблица 1. Величины удельных углов вращения ( $\alpha$ )  $20^\circ$  растворов некоторых сахаров (Практикум по агрохимии, 2001)

| Разновидность сахара | Химическая формула   | Удельное вращение ( $\alpha$ ) $20^\circ$ |
|----------------------|----------------------|-------------------------------------------|
| Тростниковый сахар   | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | + 66,5                                    |
| Мальтоза             | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | +135,5                                    |
| Глюкоза              | $C_6H_{12}O_6$       | +52,8                                     |
| Фруктоза             | $C_6H_{12}O_6$       | -93,3 ... -97,2                           |

В агрохимической практике применяют как различные поляриметры простых типов (сахариметр СУ-3, поляриметр-глюкозиметр ПГ и др.), так и автоматические поляриметры универсального типа назначения (рис. 11-14).



Рис. 11. Сахариметр универсальный СУ-4



Рис.12. Сахариметр универсальный СУ-5





Рис. 13. Внешний вид сахариметра СУ-3



Рис. 14. Цифровой поляриметр серии P8000

### **Порядок работы сахариметра СУ-3.**

1. Прибор включают и прогревают 5-10 мин (рис. 15).
2. Кювету заполняют дистиллированной водой и устанавливают нулевую точку. Затем кювету заполняют изучаемым раствором и индикацию измеряемой величины производят путём проекции делительного круга на

проекционное окошко, которое находится под кюветным отделением. Все измерения ведут при температуре 20°C, толщине слоя 2 дм и длине волны 546,1 нм. Концентрацию вещества вычисляют по формуле

$$C = 100\alpha/I(\alpha)D,$$

где  $C$  – концентрация вещества;

$I$  – длина трубки, дм;

$\alpha$  – угол вращения исследуемого вещества;

$(\alpha)D$  – удельный угол вращения вещества.

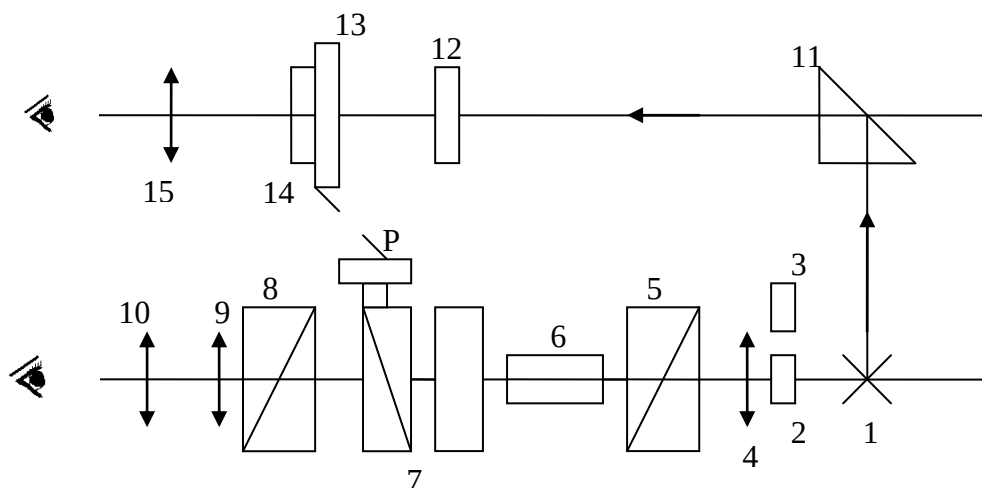


Рис. 15. Оптическая схема сахариметра СУ-3:

1 – источник света (электрическая лампочка); 2 – светофильтр; 3 – матовое стекло; 4 – конденсорная линза; 5 – полутеневого кварцевый компенсатор; 6 – кювета с исследуемым раствором; 7 – кварцевый компенсатор; 8 – анализатор; 9 – объектив зрительной трубы; 10 – окуляр зрительной трубы; 11 – отражательная призма; 12 – светофильтр; 13 – шкала; 14 – нониус; 15 – лупа для наблюдения шкалы и нониуса; P – рукоятка для перемещения подвижного кварцевого клина и связанной с ним шкалы

Световой поток от лампочки накаливания 1 проходит через светофильтр 2 или матовое стекло 3, конденсор 4 и полутеневую призму-поляризатор 5, которая преобразует его в поляризованный поток света и разделяет на две половины линией раздела. Поляризатор устанавливают таким образом, чтобы плоскости поляризации обеих половин светового



потока составляли одинаковые углы с плоскостью поляризации анализатора 8. Если кювета с раствором отсутствует, а толщина право- и левовращающих пластин кварцевого компенсатора 7 одинакова, в окуляре 10 зрительной трубы наблюдаются две равноосвещённые половины поля, разделённые тонкой линией.

Оптически активный раствор 6 нарушает равенство освещённостей. Равенство освещённостей восстанавливается компенсатором 7, при изменении толщины П1-П2 с помощью рукоятки *P*, которая перемещает подвижный кварцевый клин и связанную с ним шкалу 13.

Шкала сахариметра градуирована в градусах °S Международной сахарной шкалы. 100°S соответствуют 34,62° угловым. Сахариметр показывает 100°S, когда при 20°С в 200-миллиметровой кювете находится водный раствор, содержащий в 100 см<sup>3</sup> 26 г химически чистой сухой сахарозы (взвешенной в воздухе латунными гирями).

Измерения и расчёты содержания сахара проводят следующим образом.

1. Вращая оправы окуляра 10 зрительной трубы и лупы 15 шкалы, устанавливают максимальную резкость изображения таким образом, чтобы чётко были видны: вертикальная линия, разделяющая поле зрения на две половины; штрихи и цифры шкалы и нониуса.

2. В отсутствие в камере кюветы устанавливают однородность поля зрения, вращая рукоятку *P*. При этом нулевые деления шкалы и нониуса должны совпадать.

3. Вкладывают в камеру поляриметрическую кювету с исследуемым раствором. Вращая рукоятку *P*, добиваются однородности поля зрения. При малых поворотах рукоятки в одну и другую сторону должна наблюдаться смена освещённости половин зрения:



4. Производят отсчёт ( $\alpha_x$ ) по шкале при помощи нониуса 14 с точностью до  $0,1^\circ\text{S}$ .

Измерения повторяют пять раз, результаты – усредняют, вычисляют  $\Delta\alpha_x$ .

5. Концентрацию сахара ( $C_x$ ) в исследуемом растворе определяют из формулы по результатам измерений:

$$\alpha_x = [\alpha] l C_x$$

(единицы измерений:  $\alpha - ^\circ\text{S}$ ;  $l - \text{дм}$ ;  $C_x - \text{г/см}^3$ ).

6. Удельное вращение  $[\alpha]$  определяется из условия:

$$100^\circ\text{S} = [\alpha] \cdot 2\text{дм} \cdot \frac{26\text{ г}}{100\text{ см}^3}.$$

7. Погрешность измерения вычисляют по формуле

$$\Delta C_x = C_x \frac{\Delta\alpha_x}{\alpha_x}.$$

**Использование результатов анализа.** Поляриметрический анализ широко используется для определения содержания сахара в сахарной свёкле. Метод экономичен, отличается простотой выполнения, быстротой и высокой точностью. Он имеет большое значение для теоретических исследований, т.к. позволяет получить представление о химическом строении и пространственной конфигурации органических соединений, о механизме реакций, продукты которых имеют асимметрический атом углерода.

### ***Контрольные вопросы***

1. В чём заключается сущность поляриметрического метода анализа?
2. Какие вещества определяют на поляриметрах?
3. Порядок работы поляриметра и использование результатов анализа.

### 3. ИОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

**Теория вопроса, значение и принцип метода.** Область потенциометрии, в которой используют ионоселективные электроды называют *ионометрией*. В основе ионометрических методов анализа лежит зависимость потенциала электрода от концентрации ионов в растворе, описываемая уравнением Нернста:

$$E = E_0 \pm R \cdot T / n \cdot F \cdot \ln a_i,$$

где  $E_0$  – стандартный электродный потенциал (потенциал электрода в среде с активностью поля  $a = 1$ );

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$F$  – постоянная Фарадея;

$a_i$  – активность иона;

$T$  – абсолютная температура.

Электрод, потенциал которого зависит от активности определённых ионов, называется *индикаторным*. Потенциал одного взятого индикаторного электрода измерить нельзя. Его всегда определяют по отношению к электроду сравнения. Оба электрода вместе составляют гальваническую пару с определённой, зависящей от концентрации раствора и типа электродов ЭДС, которую легко измерить.

**Электроды сравнения.** Чаще всего используют в качестве электрода сравнения хлорсеребряный электрод. Он представляет собой серебряную проволоку, на которую электрическим путём нанесён слой хлорида серебра ( $\text{AgCl}_2$ ), погружённую в насыщенный раствор хлорида калия. Раствор  $\text{KCl}$  солевым мостиком связан с анализируемым раствором. Асбестовая нить служит для затруднения диффузии внешнего раствора внутрь электрода. Кроме хлорсеребряного электрода сравнения используют также каломельный электрод.

**Индикаторные электроды.** Для потенциометрических измерений используют индикаторные электроды двух типов – металлические и мембранные (ионоселективные).

Для металлических электродов характерна электронная проводимость, для мембранных – ионная. Металлические электроды используются для определения окислительно-восстановительного потенциала раствора или почвенного раствора (неактивные индикаторные электроды из благородных металлов, например, платины), а также для измерения концентрации отдельных ионов (активные электроды).

Более чувствительные ионоселективные электроды в зависимости от мембранных бывают *твёрдофазными*, *жидкостными* и *пластифицированными*. Наиболее распространённым твёрдофазным электродом является классический стеклянный электрод для измерения величины pH.

Для измерения потенциалов электродов используют высокоомные потенциометры специальной конструкции – pH-метры, шкала которых градуирована в единицах pH. (рис. 16).



Рис. 16. Прибор для pH-метрии-ионометрии-ОВП и буферные растворы для градуировки pH-метров и иономеров

Для измерения потенциалов электродов используют и ионометры, например, универсальный иономер ЭВ-74 (рис. 17), шкала которого градуирована в милливольтх (мВ). С помощью иономеров можно определять не только концентрацию катионов (как на рН-метрах), но и анионов, например, ионов  $\text{NO}_3^-$ .



Рис. 17. Иономер ЭВ-74 для измерения концентрации нитрат-ионов

В настоящее время широко используются лёгкие портативные приборы, включающие функции иономеров, кондуктометров и термометров

(рис.18).



Рис. 18. Портативные приборы для рН-метрии-ионометрии-ОВП

Они имеют ряд преимуществ перед старыми приборами. Наличие измерительного блока и комбинированного питания (от сети, батарей или аккумуляторов) позволяет использовать их в полевых условиях. Такие приборы позволяют применять любые стандартные ионоселективные электроды, причём одновременно можно использовать несколько ионоселективных электродов. Наличие микропроцессорного управления и электронной памяти позволяет вводить до 6 точек градуировок по каждому ионометрическому и кондуктометрическому каналам.

Наиболее распространён иономер марки «Анион-410» (рис. 19). Он обладает возможностью автоматически вычислять и представлять на индикаторе молярную и массовую концентрации ионов. При подключении такого прибора к компьютеру появляется возможность проводить параллельно и статистическую обработку полученных данных.





Рис. 19. Внешний вид pH-метра «Анион -4100»

**Подготовка электродов к работе и их хранение.** *Стеклянный электрод* для измерения активности водородных ионов перед использованием (новый) погружают на сутки в 0,1 М раствор HCl, а затем промывают дистиллированной водой. Определяют линейность показаний электрода по измерению величины pH нескольких буферных растворов (с pH 1,65; 3,56; 4,01; 6,86 и 9,18). Хранить электрод следует в 0,001 М растворе HCl. Стеклянный электрод для определения активности ионов  $\text{Na}^+$  перед применением на сутки погружают в раствор NaCl, промывают дистиллированной водой и хранят в 0,01 М растворе NaCl.

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

*Сравнительный хлорсеребряный электрод.* Промывают дистиллированной водой и заливают при температуре 20°C раствором KCl. Отверстие для заливки электрода раствором KCl закрывают пробкой и

выдерживают электрод сначала в кипящей, а затем в воде комнатной температуры по 15 мин (в три цикла) на глубине 60-70 мм. Хранят электрод, надевая колпачок, заполненный дистиллированной водой и закрывая отверстие для заливки KCl. В рабочем состоянии это отверстие должно быть открытым.

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

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

#### ***Контрольные вопросы***

1. В чем состоит сущность ионометрического метода анализа?
2. Какие электроды применяются в ионометрическом методе анализа? Их характеристика и особенности.
3. Градуировка ионоселективных электродов.
4. Использование результатов ионометрического метода анализа.



#### 4. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА (РФА)

**Теория вопроса, значение и принцип метода.** Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФА) является физическим методом.

Он основан на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элемента в образце. При облучении образца мощным потоком излучения рентгеновской трубки возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, которое пропорционально их концентрации в образце. Излучение разлагается в спектр при помощи кристалл-анализаторов, далее с помощью детекторов и счётной электроники измеряется его интенсивность. Математическая обработка спектра позволяет проводить количественный и качественный анализ.

Наличие характерных спектральных линий свидетельствует об элементном составе исследуемого образца. Интенсивность линий связана с уровнями содержания соответствующих элементов.

**Приборы для рентгенофлуоресцентного анализа.** Как правило, они полностью автоматизированы и состоят из трёх основных частей: 1) физический блок, включающий рентгеновскую трубку и детектор возбуждённого излучения; 2) многоканальный спектрометр; 3) ЭВМ, которая управляет ходом анализа и обрабатывает полученные данные (рис. 20). В физическом блоке прибора тормозное излучение (10-50 кВ) с антикатада рентгеновской трубки (из вольфрама или молибдена) попадает на поверхность анализируемого образца под строго постоянным углом. Вторичное излучение от образца регистрируется, преобразуется и обрабатывается.

По принципу диспергирования излучения, поступающего от образца, рентгенофлуорисцентные анализаторы делятся на две группы: *волновые* и *энергодисперсионные*.



Рис. 20. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL QUANT'X

К первой группе относятся кристалл-спектрометрические приборы со сканирующими или фиксированными каналами для регистрации вторичного излучения, которое исследуется в нём кристаллом-анализатором (из фторида лития или германия) и пропорциональным детектором, которые в процессе измерения перемещаются с помощью прецизионного *гониометра*. Каждому фиксированному положению гониометра соответствует определенная длина волны излучения. Содержание элементов рассчитывается с помощью микропроцессора. Диапазон определяемых элементов – от кальция до урана.

Ко второй группе приборов относятся анализаторы с полупроводниковым детектором. Детектор диспергирует по энергии одновременно всё падающее излучение и с помощью многоканального анализатора формирует спектр рентгеновской флуоресценции образца. Примером второй группы приборов может быть энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор ТЕФА-6111 фирмы «Ортек» (США). Диапазон определения – от натрия до урана.

Широкий диапазон проникающей способности рентгеновского первичного и вторичного излучения позволяет получить излучающие слои толщиной от целой до тысячных долей миллиметра. Основным недостатком метода является сильное влияние матрицы исследуемого образца на интенсивность линий вторичного рентгеновского спектра определяемого элемента.

Основные преимущества РФА перед другими аналитическими методами заключаются в возможности автоматизированного экспрессионного одновременного определения большого числа химических элементов – от натрия до урана в широком диапазоне их концентрации – от 0,000п до п %, в высокой воспроизводимости определений как большого, так и низкого содержания элементов.

Рентгеновские лучи возникают при сильном ускорении заряженных частиц (тормозное излучение) либо при высокоэнергетических переходах в электронных оболочках атомов (характеристическое излучение). Оба эффекта используются в рентгеновских трубках (рис. 21).



Рис. 21. Внешний вид рентгеновских трубок

Основными конструктивными элементами таких трубок являются металлические катод (К) и анод (А) (ранее называвшийся также антикатодом). В рентгеновских трубках электроны, испущенные катодом, ускоряются под действием разности электрических потенциалов между анодом и катодом (при этом рентгеновские лучи не выпускаются, так как ускорение слишком мало) и ударяются об анод, где происходит их резкое торможение (рис. 22). При этом за счёт тормозного излучения происходит генерация излучения рентгеновского диапазона и одновременно выбиваются электроны из внутренних электронных оболочек атомов анода. Пустые места в оболочках занимают другими электронами атома. При этом испускается рентгеновское излучение с характерным для материала анода спектром энергий. В настоящее время аноды изготавливают главным образом из керамики, а ту их часть, куда ударяют электроны, – из молибдена или меди.

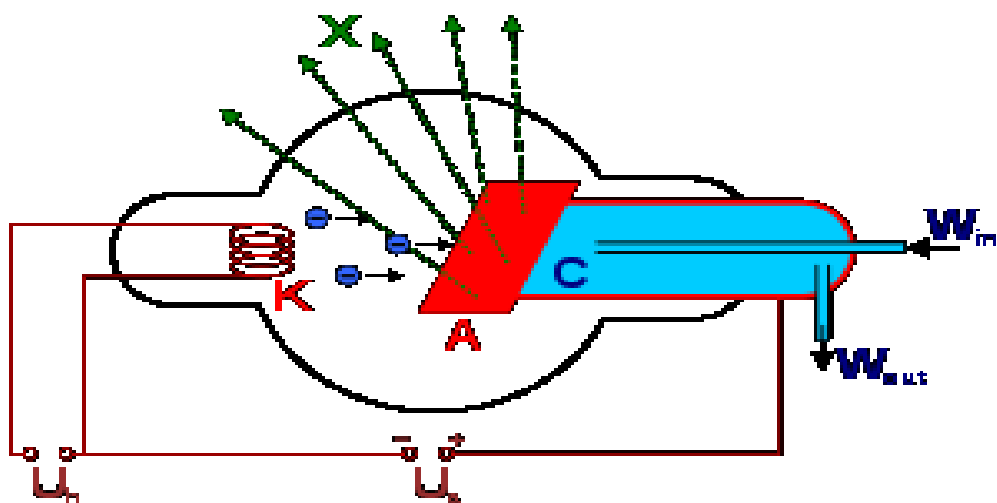


Рис. 22. Схематическое изображение рентгеновской трубки: X – рентгеновские лучи; К – катод; А – анод (иногда называемый антикатодом); С – теплоотвод,  $U_h$  – напряжение накала катода;  $U_a$  – ускоряющее напряжение;  $W_{in}$  – впуск водяного охлаждения;  $W_{out}$  – выпуск водяного охлаждения

В процессе ускорения-торможения лишь около 1% кинетической энергии электрона идёт на рентгеновское излучение, 99% энергии превращается в тепло. Чтобы предотвратить перегрев анода, в мощных рентгеновских трубках применяют водное охлаждение и вращающийся анод.

Энергия генерируемых фотонов лежит в области рентгеновского диапазона (длина волны  $0,05 \div 0,2$  нм).

**Тормозное излучение.** Источником первичного излучения в методе РФА, как правило, служит рентгеновская трубка. Электроны, испускаемые накалимым катодом, ускоряются электрическим полем с напряжением  $U$  (напряжение трубки) и бомбардируют массивный металлический анод (рис. 23).

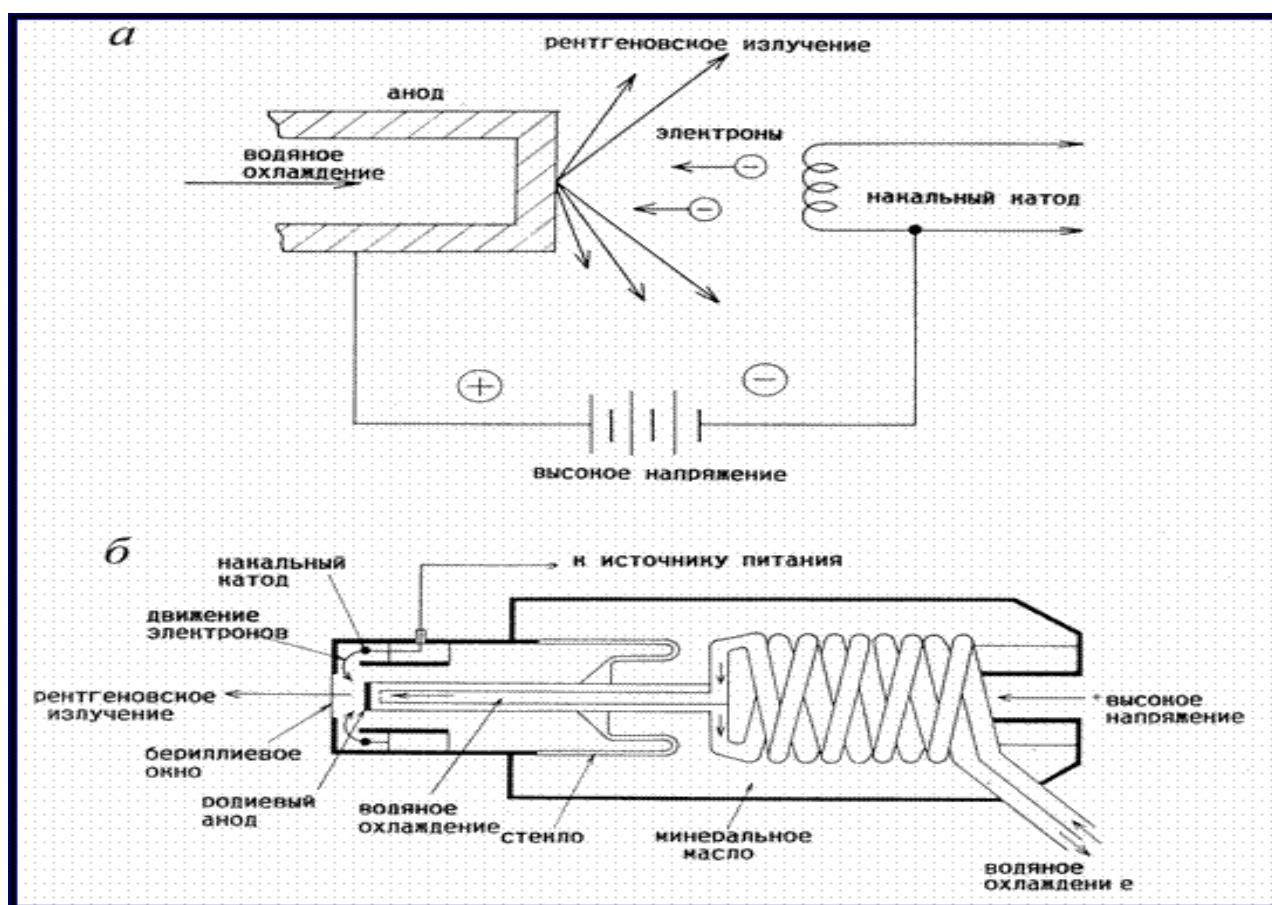


Рис. 23. Схема генерации рентгеновского излучения (а) и конструкция рентгеновской трубки с торцевым окном (б)

Вследствие торможения электронов в материале анода возникает непрерывный (тормозной) спектр рентгеновского излучения (рис. 24). Его основными параметрами являются:

*коротковолновая граница:*

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU} = \frac{12,35}{U}, \text{ \AA};$$

длина волны, соответствующая максимуму кривой распределения интенсивности тормозного излучения:

$$\lambda_{\max} \approx 1,5 \lambda_{\min}.$$

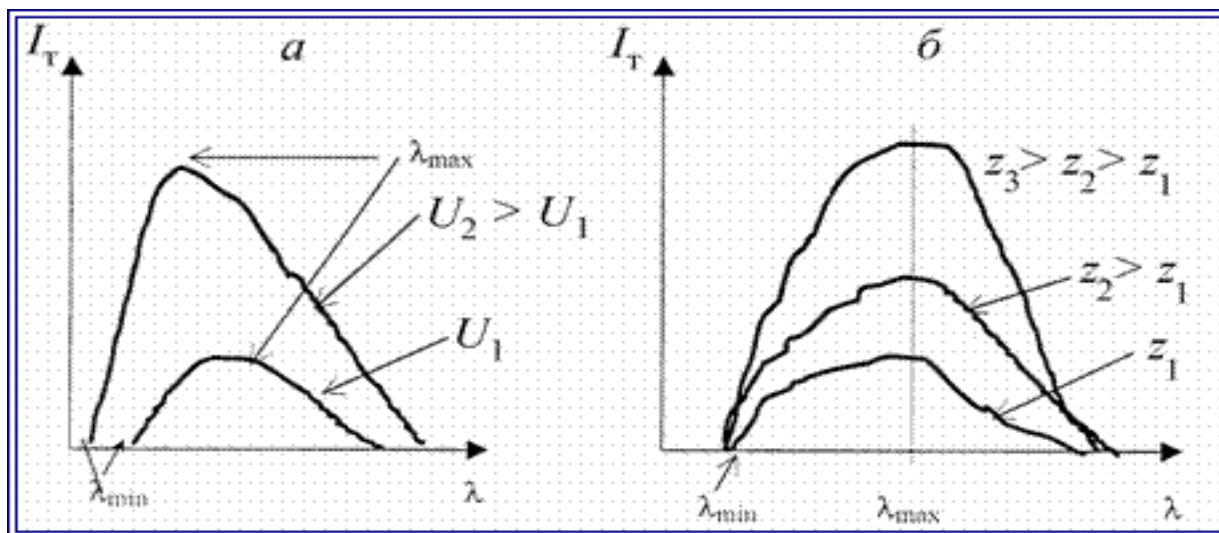


Рис. 24. Интенсивность тормозного спектра

С увеличением напряжения  $U$  интенсивность тормозного излучения растёт, а максимум спектральной кривой и её коротковолновая граница смещаются в сторону малых длин волн (см. рис. 23, а). Для того, чтобы наиболее интенсивная часть тормозного излучения приходилась на нужный спектральный интервал, электроны необходимо разгонять достаточно высоким ускоряющим напряжением. Например, для достижения  $\lambda_{\min} = 1 \text{ \AA}$  напряжение на трубке должно быть равно 12,4 кВ, а для достижения  $\lambda_{\min} = 0,2 \text{ \AA}$  – 62 кВ.

В рентгеновское излучение преобразуется меньше 1 % кинетической энергии электронов. Например, в случае трубки с медным анодом, работающей при 40 кВ, непосредственно в рентгеновское излучение превращается всего 0,2 % от потребляемой энергии. Остальная энергия тратится на разогрев анода, поэтому трубки нуждаются в принудительном охлаждении, а поток электронов (ток между катодом и анодом) ограничивают до приемлемой величины. Вывод рентгеновского излучения осуществляется через тонкое бериллиевое окно (см. рис. 23, б).

Интенсивность тормозного спектра возрастает с увеличением атомного числа материала анода (рис. 24), при этом коротковолновая граница и положение максимума интенсивности остаются неизменными. Например, для трубки с вольфрамовым анодом ( $z = 74$ ) испускаемое тормозное излучение в 3 раза интенсивнее, чем для трубки с анодом из хрома ( $z = 24$ ), при прочих равных условиях.

При бомбардировке анода потоком ускоренных электронов одновременно с тормозным возникает *характеристическое рентгеновское излучение*, обусловленное переходами орбитальных электронов при заполнении вакансий, образовавшихся за счёт удаления электронов с внутренних оболочек атомов вещества анода (рис. 25).

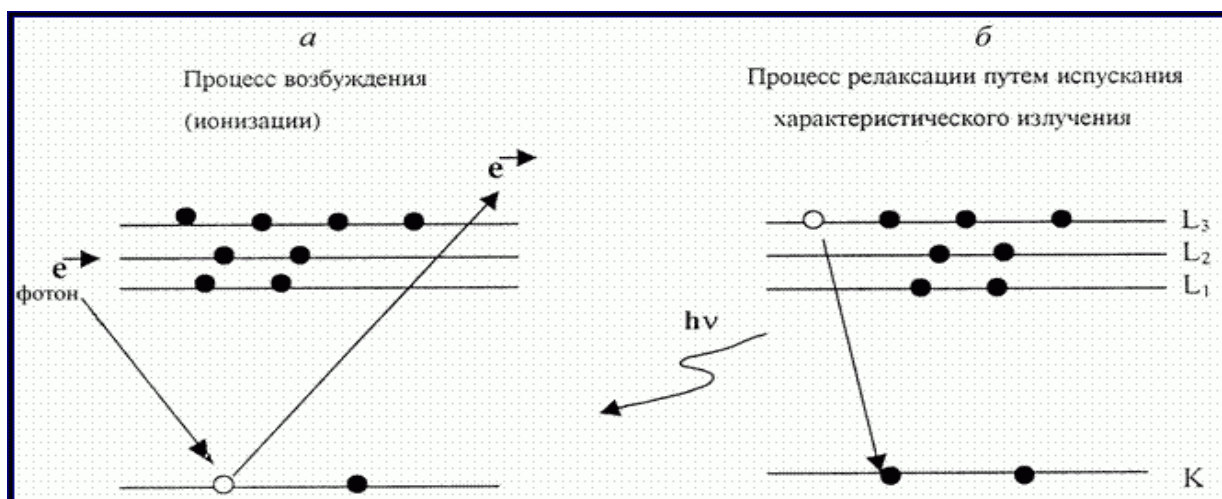


Рис. 25. Схема возникновения характеристического рентгеновского излучения: а) в результате выбивания электрона на K-уровне образуется вакансия; б) дырка на K-уровне заполняется электроном с L<sub>3</sub>-подуровня, что приводит к выделению энергии ( $E_K - E_{L_3}$ ), которая уносится рентгеновским квантом.

**Интенсивность рентгеновской флуоресценции.** Общепринятая, но идеализированная схема возбуждения рентгеновской флуоресценции показана на рис. 26.



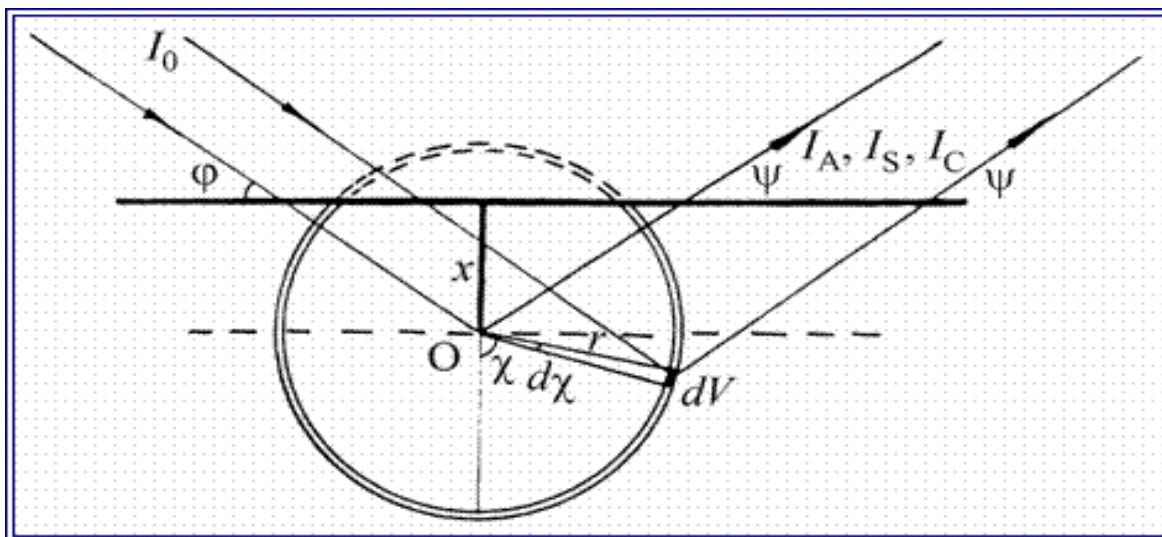


Рис. 26. Схема возбуждения рентгеновской флуоресценции

Однородный пучок первичного излучения, выходящий из окна рентгеновской трубки и состоящий из характеристического и тормозного компонентов, падает под углом  $j$  на плоскую и идеально ровную поверхность полубесконечного гомогенного анализируемого образца и поглощается в нём. В результате атомы образца, участвующие в поглощении, ионизируются, вакансия во внутренней оболочке заполняется электроном с внешних оболочек, а энергия этого перехода выделяется в виде фотона характеристического флуоресцентного излучения.

Флуоресцентное излучение при выходе из образца частично поглощается, а частично – выходит наружу, и определённая его доля отбирается (под углом  $\psi$ ) коллиматором спектрометра, разлагается в спектр и регистрируется детектором спектрометра.

Слой образца, через который проходит флуоресцентное излучение, можно рассматривать как своеобразный фильтр, ослабляющее действие которого на каждой длине волны определяется величинами массовых коэффициентов ослабления элементов. При изменении состава образца меняется поглощательная способность фильтра, а, следовательно, и интенсивность выходящего флуоресцентного излучения. Речь идёт о так называемом эффекте матричного ослабления.



Флуоресцентное излучение элементов, энергия квантов которых превосходит энергию возбуждения аналитической линии ( $\lambda J < \lambda KA$ , где  $\lambda KA$  – длина волны края поглощения элемента  $A$ ), способно дополнительно возбуждать флуоресценцию элемента  $A$ . Из схемы (см. рис. 26) видно, что излучение элемента  $S$ , возбуждённое в объёме  $dV$  шарового слоя  $r, r + dr$ , распространяясь во всех направлениях, возбуждает излучение атомов  $A$  в центре гипотетической сферы  $O$ . Общий эффект избирательного возбуждения получается суммированием отдельных вкладов по всему объёму образца. Приращение интенсивности, обусловленное эффектом избирательного возбуждения, может достигать в некоторых случаях 30–50 %.

Способы приготовления образцов-излучателей различны, но все они сводятся к получению однородного и представительного по химическому составу образца с минимальной неоднородностью и высоким качеством поверхности. Излучатели обычно готовят под высоким давлением, для прочности вводят, как правило, определенное количество связующего вещества (крахмал, полиэтилен и т.д.). В настоящее время в качестве излучателей разработаны специальные фильтры, которые позволяют снизить матричные эффекты, улучшить чувствительность определения за счёт концентрирования пробы.

**Методы рентгенофлуоресцентного анализа.** Данный анализ проводят методами внешнего стандарта, внутреннего стандарта и стандарта-фона.

**Метод внешнего стандарта** заключается в том, что рентгенофлуоресцентный анализатор градуируют аттестованными по химическому составу образцами, близкими по своим характеристикам к исследуемому образцу. Затем сравнивают интенсивности линий определяемых элементов исследуемых образцов с интенсивностью линий тех же элементов в стандартных образцах (рис. 27).

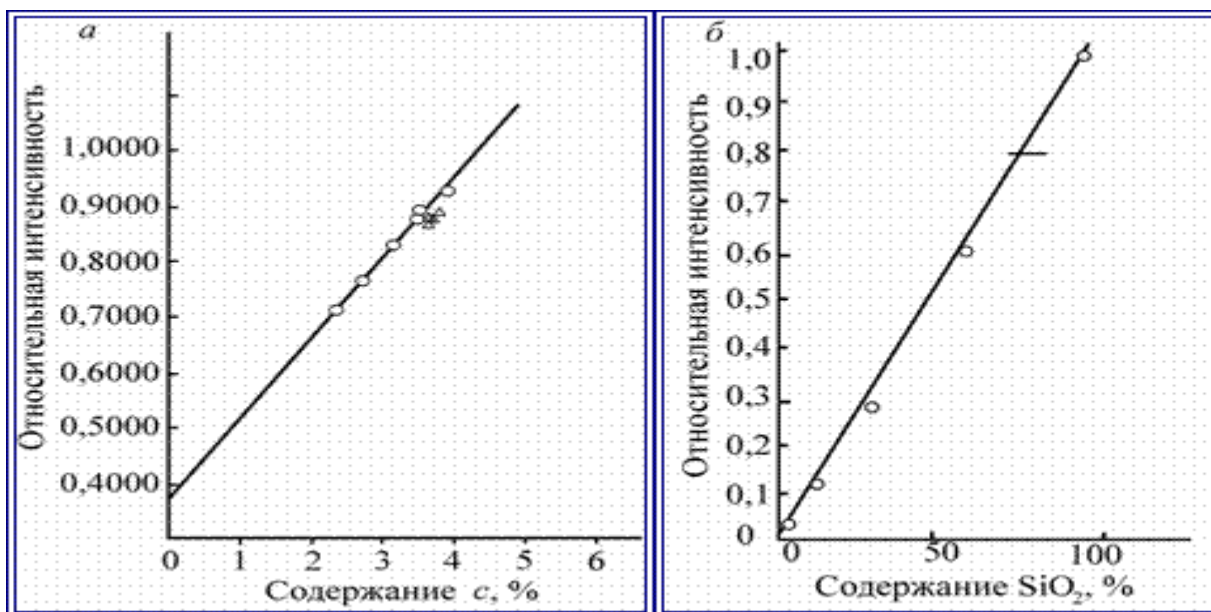


Рис. 27. Примеры градуировочных графиков для определения содержания С в чугунах (а) и  $\text{SiO}_2$  в керамических материалах (б) по способу внешнего стандарта

График в зависимости от режима и условий эксплуатации рентгеновского спектрометра со временем может менять свои параметры. Для устранения дрейфа принято измерять интенсивности аналитических линий в пробах относительно интенсивностей тех же линий в некотором реперном образце. Измерения пробы и реперного образца выполняются одновременно или непосредственно друг за другом.

Прямой способ внешнего стандарта самодостаточен, если изменение химического состава наполнителя обусловлено соответствующим изменением концентрации определяемого элемента. В этом случае влияние химического состава наполнителя автоматически учитывается самим градуировочным графиком (рис. 28).

Сравнение интенсивности аналитической линии определяемого элемента с интенсивностью линии какого-либо другого элемента называют **методом внутреннего стандарта**.

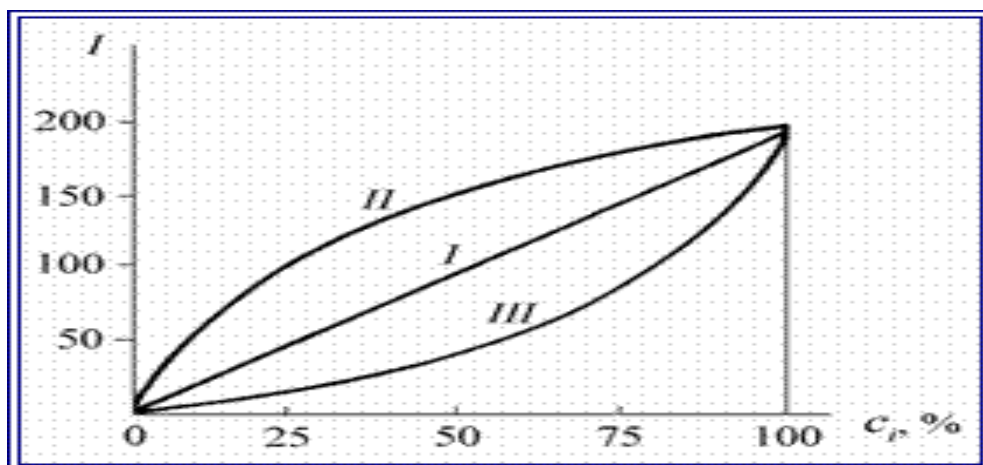


Рис. 28. Зависимость интенсивности аналитической линии от содержания элемента  $C_i$  в разных наполнителях.

**Метод стандарта-фона** основан на том, что с помощью стандартных образцов снимают зависимости отношения интенсивности вторичного излучения определяемого элемента к интенсивности рассеянного первичного излучения. Сравнивая затем при анализе неизвестных проб эти отношения с полученными отношениями интенсивностей при градуировке, находят содержание определяемого элемента. Сходимость результатов рентгенофлуоресцентного и химического анализа проб почв и растений достаточно высока.

**Подготовка проб почв к анализу.** Навеску воздушно-сухой почвы массой 4-5 г растирают и гомогенизируют на мельнице в циркониевых посудах в течение 20-40 мин в зависимости от гранулометрического состава (глинистые почвы – 20 мин, суглинистые – 30, супесчаные – 40 мин). Из растёртой почвы берут навеску (масса навески зависит от типа аппаратуры) и с помощью специального пресса с усилием  $5 \text{ т/см}^3$  готовят таблетки.

**Подготовка растительных проб.** Тонко измельчённые растительные пробы спрессовывают в таблетки при усилии  $5 \text{ т/см}^3$ . Таблетированные растительные пробы высушивают в термостате при температуре  $105^\circ\text{C}$  в течение 1,5 – 2 ч.

**Использование результатов анализа.** Рентгенофлуоресцентный метод всё чаще применяют для анализа агрохимических и биологических

объектов. Изучение химического состава почв, растений, удобрений необходимо в целях производства безопасной и высококачественной сельскохозяйственной продукции.

Данный метод позволяет определять одновременно большинство макро- и микроэлементов, включая такие важные в агрохимии элементы, как S, P, Cl, K, Ca, Mg, Si, Al, Fe, Mn, Cu, Zn. Это один из самых экспрессных методов анализа. Его производительность достигает 100 – 120 образцов за один рабочий день.

Метод используется в агрохимии, биологии, медицине, экологии и криминалистике для анализа почв, аэрозолей из воздуха, растений, пищевых продуктов, крови, биологических тканей.

В почвах рентгенофлуоресцентным методом определяют содержание Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr, Pb. Применяется техника анализа порошковых проб.

Для анализа воды и водных растворов жидкие пробы высушивают на лавсановой подложке. При анализе проб воздуха аэрозоли отфильтровывают и остаток на фильтре используют для анализа. В растениях определяют содержание Ca, K, Cl, Br, Cu, Fe, Ni, Pb, Sr, Ti, Na, Mg, V, Co, Sn, Cd, Se, Hg. При подготовке проб используется низкотемпературный способ карбонизации (при температуре 300 °С в течение 1–2 ч.). При этом потери элементов не превышают 5 %. Растительные материалы также могут анализироваться после высушивания, измельчения и прессования таблеток. Эффекты гетерогенности при анализе материала растений проявляются редко: как правило, определяемые элементы рассеяны в матрице равномерно, хотя некоторые элементы могут концентрироваться на стенках клеток, например, фосфор – в зёрнах пшеницы.

Метод РФА применяется для анализа пищевых продуктов (молока, овощей и др.), для определения ртути в крови, моче, почках, для определения цинка и меди в сыворотке.

### ***Контрольные вопросы***

1. Принцип и значение рентгенофлуоресцентного метода анализа. Преимущество РФА перед другими аналитическими методами.
2. В чём заключается сущность методов внешнего и внутреннего стандартов?
3. Особенности подготовки почвенных и растительных проб к анализу.
4. Значение и использование результатов рентгенофлуоресцентного анализа.

### **5. АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОМЕТРА С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ АРГОНОВОЙ ПЛАЗМОЙ**

**Теория вопроса, значение и принцип метода.** Атомно-эмисионный метод анализа с индуктивно связанной аргоновой плазмой (ИСП) основан на возбуждении элементов средой высокотемпературного ионизированного аргона с последующей регистрацией их характеристических спектров эмиссии. Элементный состав пробы определяют, измеряя спектральный состав и интенсивность возбуждённого излучения.

Анализ ИСП позволяет проводить качественный и количественный параллельный и последовательный элементный анализ до 70 элементов в любых пробах (рис. 29-31).



Рис. 29. Атомно-эмисионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой Optima-5300

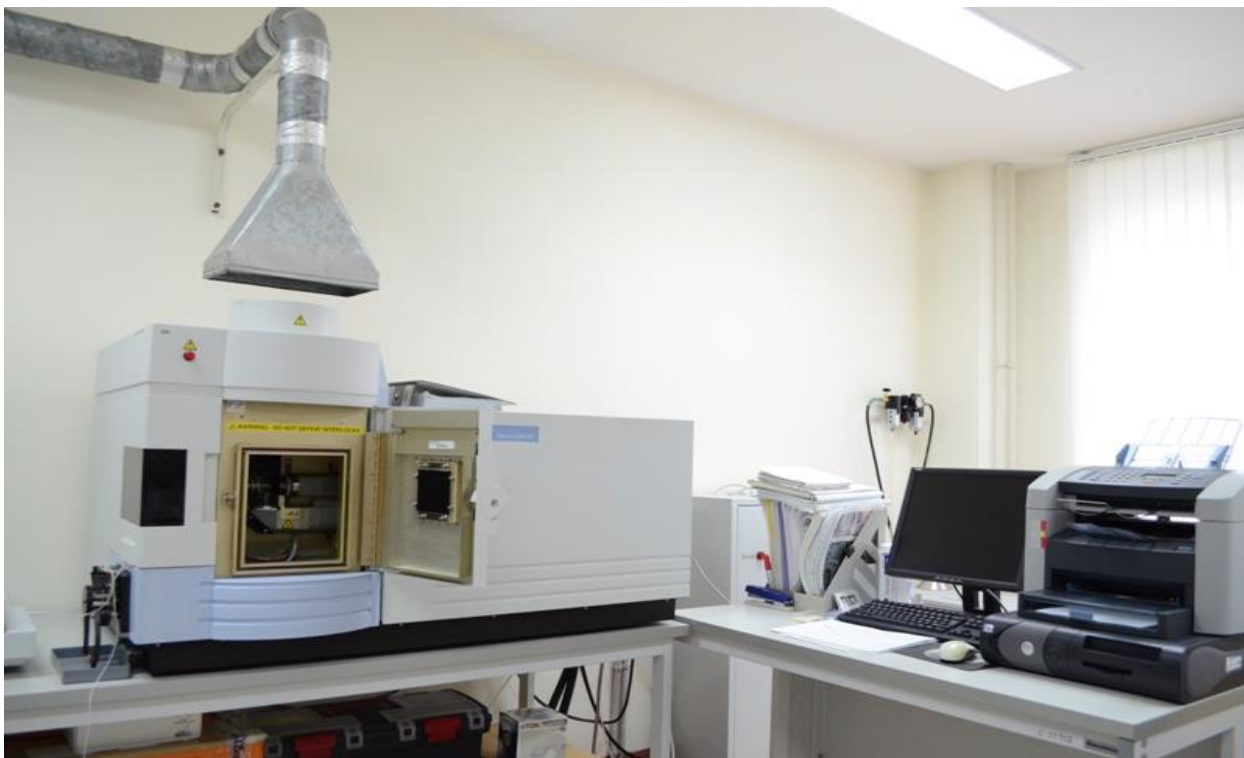


Рис. 30. Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой ИСП-АЭ



Рис. 31. Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой ICP-MS

Схема ИСП включает: высокочастотный генератор; питаемую от него водоохлаждаемую спираль (индуктор), внутри которой помещена кварцевая горелка, охлаждаемая потоком газа или воды, устройство для подачи пробы в плазменный факел – распылитель (рис. 32).

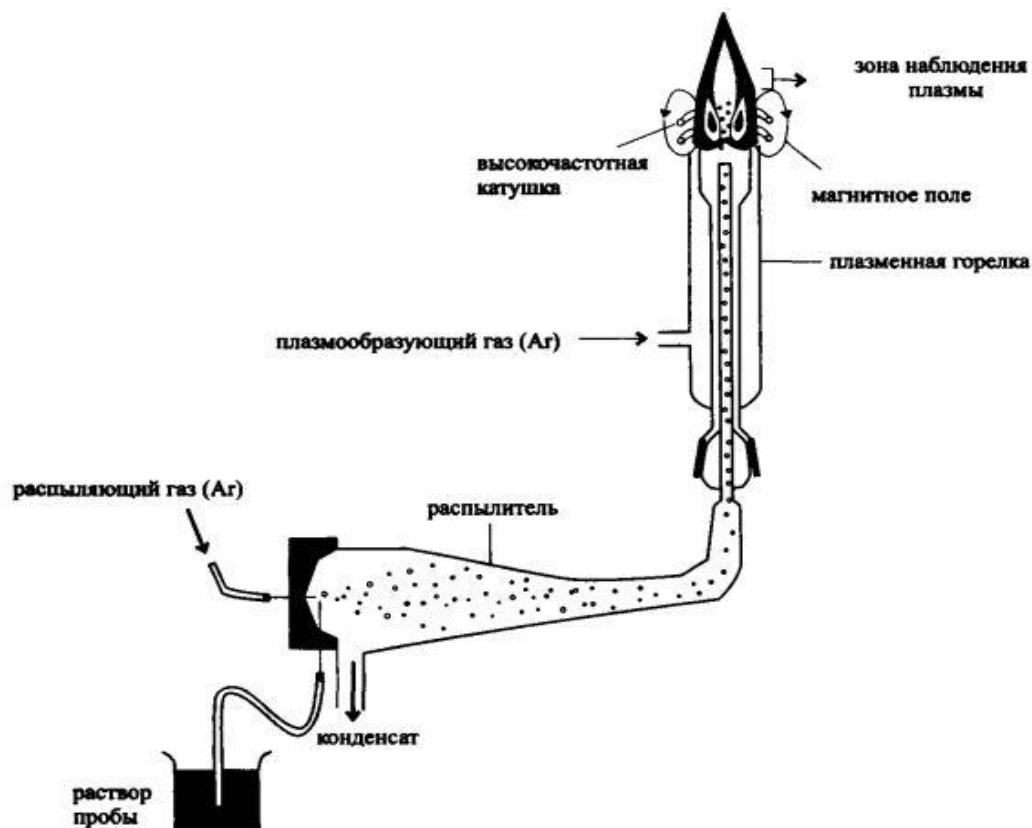


Рис. 32. Схема атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Электрический ток высокой частоты, текущий через индуктор, возбуждает высокочастотное магнитное поле, которое, в свою очередь, индуцирует высокочастотный электрический разряд в потоке рабочего газа внутри горелки в области аргона. Аргон нагревается до очень высокой температуры, образуется газовый плазменный факел, в котором и осуществляется испарение и возбуждение оптического излучения. Оптическое излучение пробы регистрируется фотоэлектрическим способом (рис. 33).

Данный способ определения имеет ряд достоинств. К ним относятся высокая стабильность, узкие спектральные линии без самопоглощения,



большая эффективность возбуждения. Всё это приводит к уникальным аналитическим возможностям – высокой сходимости результатов, широкому интервалу линейности градуировки, большому интервалу определяемых концентраций – от  $0,000000\text{н}$  до  $100\text{ мг/см}^3$ , слабовыраженным матричным эффектам.

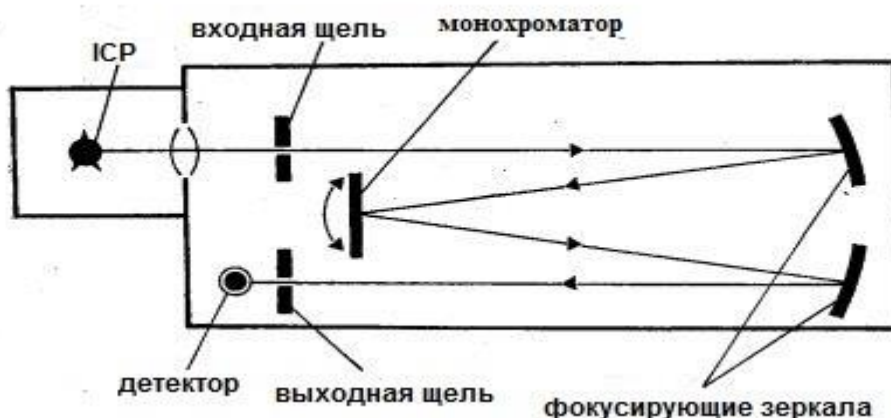


Рис. 33. Устройство оптической системы масс-спектрометра

Несмотря на несомненные достоинства метода, он имеет и недостатки, которые следует учитывать в ходе анализа. Основным из них является наличие спектральных помех, выраженных сильнее, чем в других приборах. Наиболее надежный способ их устранения – использование для градуировки приборов стандартных растворов, приближенных по составу к анализируемому.

Атомно-эмиссионным методом с ИСП можно анализировать практически любые жидкие пробы. Это могут быть вытяжки из почв, природные воды, а также разложенные и переведённые в раствор пробы почв, растений, горных пород. Система распыления и плазменный факел выдерживают любые агрессивные кислые среды, высокое содержание солей, органические растворители. Существуют методы, позволяющие выделять из тех или иных сред интересные химические элементы. При анализе почв и растений атомно-эмиссионным методом с ИСП используют традиционные способы подготовки проб – методы кислотного разложения проб и



сплавления, при определении подвижных форм элементов – соответствующие разнообразные вытяжки. Растения анализируют после сухого озоления или кислотного разложения.

**Использование результатов анализа.** Данный метод позволяет определять в почвах и растениях макро- и микроэлементы. На основании результатов можно судить об обеспеченности элементами питания и микроэлементами почв, о состоянии растений в процессе развития, о пищевой ценности сельскохозяйственной продукции. Полученные сведения о содержании тяжёлых металлов в почвах и растениях могут быть использованы при систематическом контроле за оценкой состояния (загрязнения) почв агроландшафтов и продукции растениеводства. При этом следует пользоваться данными о предельно допустимых концентрациях (ПДК) тех или иных элементов.

### ***Контрольные вопросы***

1. Каково значение и принцип атомно-эмиссионного метода анализа с использованием индуктивно связанной аргоновой плазмы?
2. Что представляет собой аргоновая плазма?
3. Достоинства и недостатки метода анализа с использованием индуктивно связанной аргоновой плазмы.
4. Где можно использовать результаты исследований атомно-эмиссионного метода анализа с использованием индуктивно связанной аргоновой плазмы?

## **6. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА РАСТЕНИЙ**

**Теория вопроса, значение и принцип метода.** Нейтронно-активационный метод (НАА) определения некоторых элементов (азот, фосфор, калий, магний, хлор и кремний) в растениях основан на спектрометрии гамма-излучения наведённой радиоактивности, возникающей

при облучении проб потоком быстрых нейтронов, источником которых является портативный генератор. В результате взаимодействия потока нейтронов с ядрами элементов, составляющих растительную пробу, возможно протекание различных процессов, которые приводят к изменению состояния облучаемых ядер. Данное состояние неустойчивое, при этом происходит радиоактивный распад образовавшихся ядер, который сопровождается гамма-излучением. Энергия испускаемых гамма-квантов различна и характерна для каждого типа ядер, а интенсивность моноэнергетического излучения пропорциональна количеству содержащихся в образце однотипных ядер.

Гамма-кванты с помощью специальных детекторов преобразуются в электрические импульсы. Специальные многоканальные анализаторы сортируют импульсы по амплитуде. Результаты такой сортировки представляются в виде гамма-спектра, в котором отдельные линии характеризуют наличие в пробе того или иного химического элемента, а их величина пропорциональна его количественному содержанию. Процесс распада образовавшихся радионуклеидов происходит постепенно, и данное время используется для повышения избирательной способности метода.

На основании полученной спектрограммы можно рассчитать количество определяемых элементов. Такой подход называется *абсолютным*. Однако на практике применяется *относительный метод*, который позволяет исключить ряд серьезных погрешностей и ограничений абсолютного метода.

В состав комплекса аппаратуры и оборудования автоматической установки НАА растений входят: генератор нейтронов, пневмотранспортное устройство, сцинтилляционные блоки детектирования для измерения наведённой активности проб, стойка спектрометрических устройств, пульт управления, ЭВМ с телетайпом (рис. 34).



Рис. 34. Импульсный нейтронный генератор на газонаполненной трубке для аппаратуры активационного анализа ИНГ – 07: 1 – излучатель нейтронов; 2 – устройство питания; 3 – комплект соединительных кабелей; 4 – ЭВМ

**Реактивы и их приготовление.** Для выполнения НАА растений не требуется каких-либо химических реактивов, воздействующих на пробу, но перед началом анализа необходимо снять спектры химических элементов, определение которых предполагается выполнить. Экспериментальными исследованиями установлено, что в преобладающем большинстве растений быстрыми нейтронами активизируются в достаточной степени ядра следующих элементов: азота, фосфора, калия, магния, хлора и кремния. Для получения гамма-спектров этих элементов используются следующие химически чистые соединения: мочевины, трифенилфосфат, щавелевокислый калий, оксид магния, двуоксид кремния, хлорированный парафин (табл. 2). Данные реактивы смешиваются с химически чистой целлюлозой.

Таблица 2. Реактивы для приготовления эталонов химических элементов

| Показатель                    | Наименование эталона       |                                             |                                   |      |                |                |
|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|------|----------------|----------------|
|                               | N                          | P                                           | K                                 | Mg   | Cl             | Si             |
| Масса химического реактива, г | 3,3                        | 9,3                                         | 14,0                              | 5,0  | 18,5           | 0,6            |
| Масса целлюлозы, г            | 21,8                       | 18,0                                        | 16,0                              | 22,1 | 12,0           | 25,8           |
| Наименование реактива         | $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$ | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ | Mg   | Хлорат парафин | $\text{SiO}_2$ |

Полученную смесь помещают в специальную предварительно взвешенную полиэтиленовую капсулу строго определённого объёма – 48 см<sup>3</sup>. Капсулу со смесью взвешивают и по разности масс определяют массу смеси в капсуле, а затем рассчитывают количество содержащихся химических элементов.

На рис. 35 показано вертикальное сечение реактора ИГР.

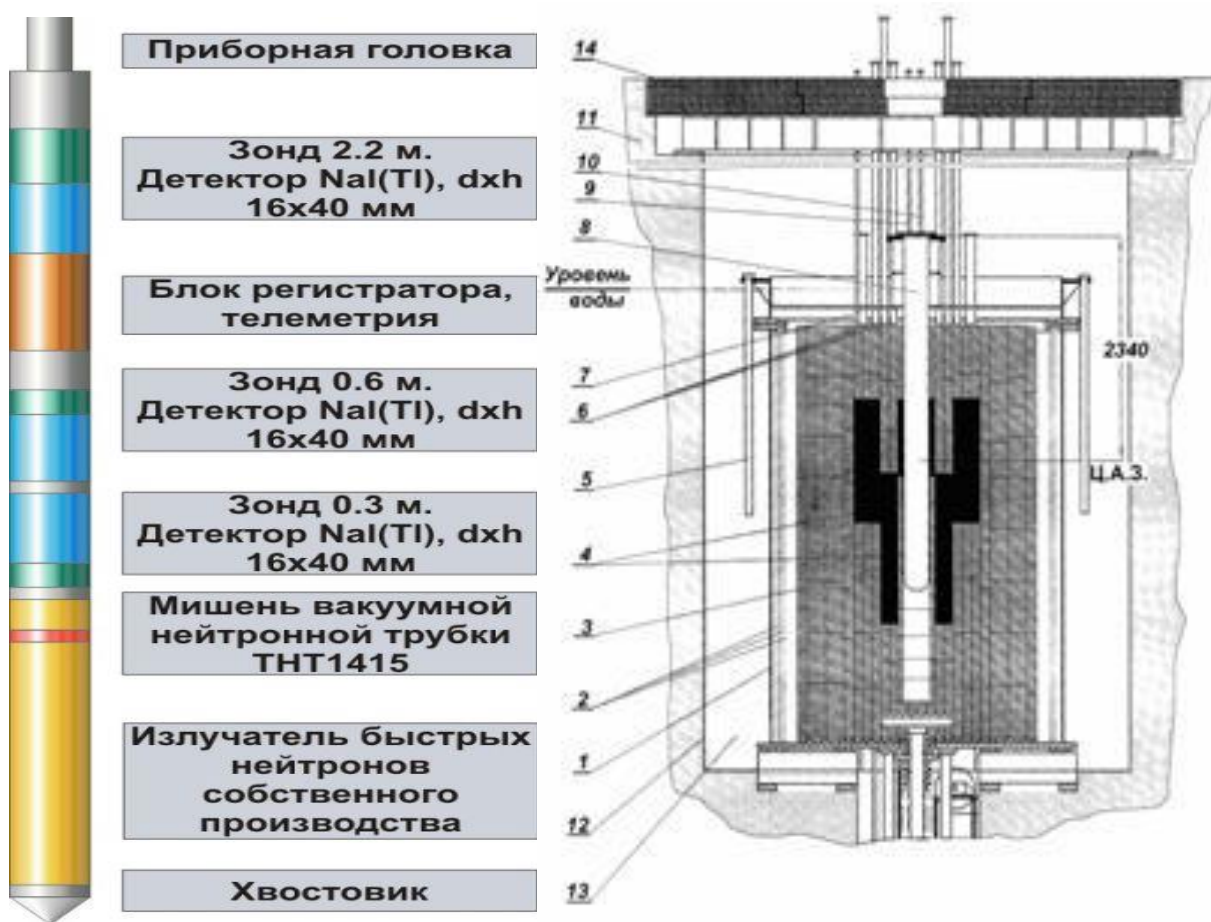


Рис. 35. Вертикальное сечение реактора ИГР: 1 – кожух; 2 – экран боковой; 3 – отражатель; 4 – активная зона (неподвижная и подвижная части); 5 – канал ионизационной камеры; 6 – канал органов регулирования; 7 – боковой экспериментальный канал; 8 – центральный экспериментальный канал; 9 – канал физических измерений; 10 – канал термоэлектрического преобразователя; 11 – биологическая защита; 12 – бак с водой; 13 – полость охлаждающей воды; 14 – перекрытие верхнее

**Подготовка растительных образцов к анализу.** Она проводится согласно ГОСТ 120036. Пробы предоставляют в виде зерна или

измельчённые. В них не должно присутствовать никаких примесей (соломы, почвы и т.д.). Пробы должны находиться в воздушно-сухом состоянии. В зависимости от массы пробы их можно анализировать в навесках малого и большого объёмов. Каждой сельскохозяйственной культуре соответствует свой малый и большой объём навески (табл. 3). Для культур, не указанных в таблице, минимальный объём должен быть 52 см<sup>3</sup> (большие навески) или 13 см<sup>3</sup> (малые навески).

При измерении проб по объёму необходимо одинаково набивать материал в измеряемом объёме, т. е. нужна одинаковая плотность набивки в полиэтиленовую капсулу. Эта процедура требует большого навыка.

Таблица 3. Минимальная масса образцов, предоставляемых для анализа на автоматической установке НАА

| Культура          | Вид обработки образца | Масса, г        |               |
|-------------------|-----------------------|-----------------|---------------|
|                   |                       | большие навески | малые навески |
| Пшеница, рожь     | Зерно                 | 48              | 12            |
|                   | Мука                  | 50              | 13            |
|                   | Солома                | 18              | -             |
| Овёс              | Зерно                 | 36              | 9             |
|                   | Мука                  | 40              | 10            |
|                   | Солома                | 16              | -             |
| Ячмень            | Зерно                 | 44              | 11            |
|                   | Мука                  | 48              | 12            |
|                   | Солома                | 16              | -             |
| Горох             | Зерно                 | 48              | 12            |
|                   | Мука                  | 52              | 13            |
|                   | Солома                | 16              | -             |
| Клевер            | Мука                  | 36              | 9             |
| Вика              | Мука                  | 24              | 6             |
| Картофель         | Ботва                 | 40              | 10            |
|                   | Корни                 | 48              | 12            |
|                   | Клубни                | 64              | 16            |
| Викоовсяная смесь | Мука                  | 24              | 6             |
| Кукуруза          | Зерно                 | 48              | 12            |
|                   | Мука                  | 50              | 13            |

Размолотый или измельчённый материал также насыпают до нужного объёма (52 см<sup>3</sup> или 13 см<sup>3</sup>), уплотняют с усилием 4-7 кг, а затем вновь доводят до нужного объёма. Подготовленные пробы перед анализом

взвешивают с точностью до 0,01 г, герметически упаковывают в полиэтиленовые цилиндрические капсулы, которые нумеруют.

**Ход анализа.** Перед началом анализа производят снятие спектров эталонов, как было сказано ранее, и фонового образца – целлюлозы (рис. 36).

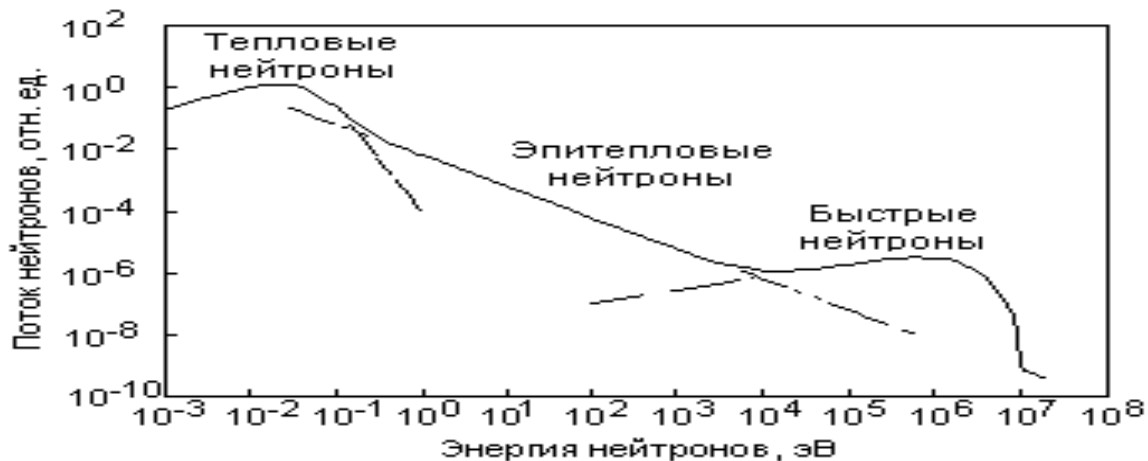


Рис. 36. Типичный спектр нейтронов реактора

Затем анализируемую пробу вводят в пневмотранспортную систему установки для осуществления всего цикла анализа. В процессе введения пробы в пневмотранспортную систему (вводится, как правило, 10 проб одновременно) оператор набирает порядковые номера, а далее прибор работает в автоматическом режиме (рис. 37).

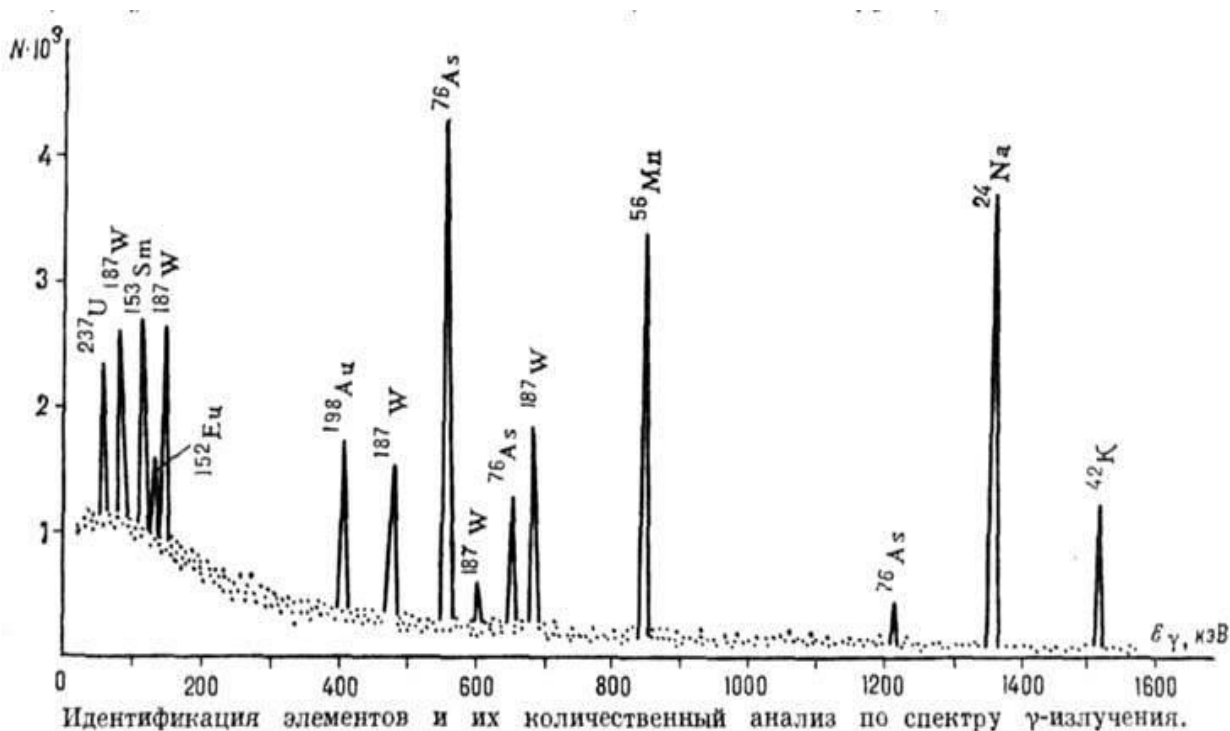


Рис. 37. Активационный анализ

Когда концентрация искомого элемента уменьшается, снижается связанная с ней активность и, следовательно, возрастает погрешность. При анализе зерна достигают следующую сходимость в определениях: N – до 3 %, P – до 10, K – до 10%. Производительность анализа при этом составляет 250 проб за 8 ч на 6 указанных элементов. Точность определения кремния, алюминия и железа достаточно высока (до 2 %), поэтому в почве целесообразно определять эти элементы именно на данном приборе.

Расчёт процентного содержания каждого из элементов в растительной пробе проводится в автоматическом режиме по специальной программе. Результаты анализа выводятся на печать в готовом виде.

**Метрологические характеристики метода.** НАА, как количественный метод, имеет следующие особенности. Это, прежде всего, косвенный метод, потому что непосредственно измеряется не сама масса элемента, а наведённая активность (скорость счёта). Наведённая активность обладает дискретным характером, для которого специфичны следующие погрешности: 1) изменение потоков нейтронов; 2) изменение активности (воспроизводимость геометрических условий, стабильность измерительной аппаратуры и т.д.); 3) статистическая погрешность определения активности (статистический характер измеряемой величины, влияние фона и мешающих активностей).

Указанные погрешности влияют на точность результатов. Как правило, погрешность метода составляет 1,5-2 %. Наибольшая погрешность приходится на статистический характер регистрируемой информации. Чем меньше число регистрируемых импульсов, тем больше относительная погрешность.

**Использование данных анализа.** НАА позволяет определить содержание питательных элементов в растениях для установления их выноса с урожаем и последующего восполнения их путём внесения тех или иных удобрений. Кроме того, он позволяет скорректировать питание растений в

процессе их развития. Особенно эффективна такая диагностика в отношении азотного питания. Определение азота в зерне является показателем его качества по белку. Высокоточные системы НАА позволяют эффективно производить селекцию перспективных по содержанию белка линий сельскохозяйственных культур.

Важным является определение состава минеральных удобрений как для экспериментальных полевых опытов, так и для производственной практики. Знание содержания основных химических элементов в почве – кремния, алюминия, железа и магния, и их молярных отношений, оксидов, позволяет выяснить генезис почв, наметить пути их рационального агропроизводственного использования.

Данный метод позволяет обеспечить сбалансированное приготовление кормовых рационов по минеральному составу. Это требует значительных объёмов анализов растительных образцов на содержание азота (белок), фосфора, калия и других элементов. Применение для этих целей НАА вполне оправданно как с теоретической, так и с экономической точки зрения.

### ***Контрольные вопросы***

1. Принцип нейтронно-активационного анализа и его значение.
2. Что представляет собой генератор нейтронов?
3. Как подготовить растительные образцы для нейтронно-активационного анализа?
4. Использование результатов нейтронно-активационного анализа.

## **7. МЕТОД СУХОГО СЖИГАНИЯ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЕЧИ**

Этот метод используют для определения органического и неорганического углерода, азота и серы в почвах. Метод основан на



сжигании пробы в токе кислорода и избирательной регистрации выделившихся оксидов углерода, азота и др. (рис. 38-41).



Рис. 38. Высокотемпературная пиролизная печь



Рис. 39. Анализатор общего органического углерода (VarioTOC cube)

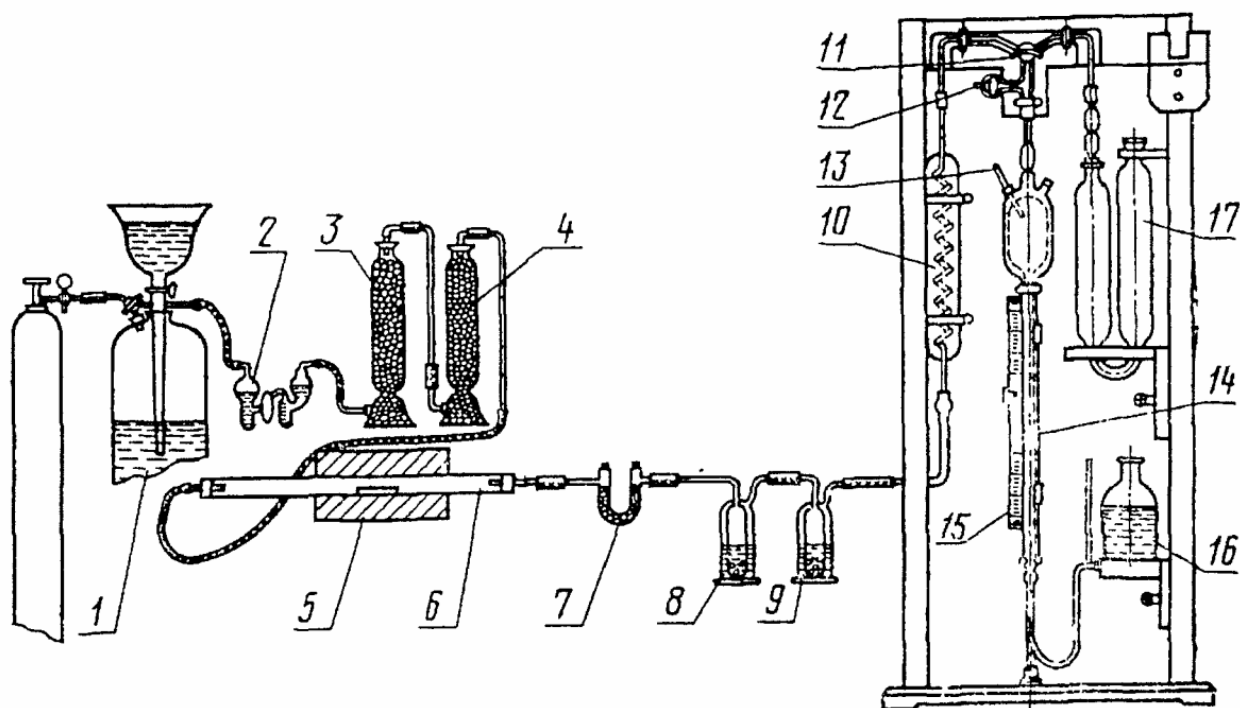


Рис. 40. Установка для определения углерода органических соединений сухим сжиганием: 1 – газометр с кислородом; 2 – калиаппарат с кали едким; 3 – колонка для сушки газов с аскаритом или натронной известью; 4 – колонка для сушки газов с хлористым кальцием; 5 – печь электрическая трубчатая горизонтальная; 6 – трубка фарфоровая или кварцевая; 7 – трубка U-образная со стеклянной ватой для удерживания механических примесей; 8 – сосуд поглотительный с раствором хромового ангидрида в серной кислоте для удержания окислов серы; 9 – сосуд поглотительный с раствором двуххромовокислого калия в серной кислоте для удержания окислов азота; 10 – холодильник; 11 – кран трехходовой; 12 – кран для соединения газоизмерительной бюретки с атмосферой; 13 – термометр; 14 – газоизмерительная бюретка № 2; 15 – подвижная шкала газоизмерительной бюретки; 16 – склянка уравнительная; 17 – сосуд, наполненный раствором едкого кали для поглощения углекислого газа



Рис. 41. Анализатор серы и углерода фирмы LECO

**Принцип метода.** Динамический анализатор углерода основан на сжигании пробы в токе кислорода при программированном изменении температуры до 1000 – 1100°C и регистрации выделившегося CO<sub>2</sub>.

**Ход анализа.** Для определения углерода берут навеску почвы массой от 0,01 до 1 г (в зависимости от целей исследования) в специальные тигли, которые помещают поочередно в приёмное устройство. Перед началом измерения необходимо провести калибровку прибора по пробам с известным содержанием углерода. Когда анализируемая проба находится в приёмнике, на приборе устанавливают её вес и запускают специальной кнопкой процесс анализа. Время определения органического и неорганического вещества составляет 4-8 мин, диапазон измерений – от 0,01 до 100%. Точность анализа 2 %.

Анализ азота в почве основан на модифицированном методе Дюма. Сжигание пробы проводится в присутствии окислителя – оксида меди при температуре 1000°C в высокочастотной индукционной печи. Оксиды азота восстанавливаются до N<sub>2</sub>, другие газы, мешающие определению N<sub>2</sub>, поглощаются, и количество N<sub>2</sub> измеряется детектором по теплопроводности в токе газоносителя – гелия. Навеска почвы составляет 0,1-0,3 г, время определения – около 6 мин, диапазон измеряемых концентраций – от 0,01 до 7%, погрешность – 3%.

При анализе содержания серы в почве проводят сжигание пробы почвы (1-2 г) в токе кислорода при температуре 1300-1400°C и измерение количества выделившегося SO<sub>2</sub> инфракрасным детектором (см. рис. 41). Время измерения – 2-6 мин в диапазоне концентраций от 0,01 до 10%, погрешность – 5%.

Никаких реактивов при анализе почв на содержание С, N и S не требуется. Почвы готовят по стандарту, анализ их проводится в сухом виде.

**Беспламенное сжигание (беспламенное окисление).** В последнее время получает распространение такая прогрессивная технология, как использование *рекуперативных* и *регенеративных* горелок в сочетании с

методами объёмного сжигания, обеспечивающими относительно однородное распределение температуры пламени (технология HiTAC – высокотемпературное сжигание в воздушной атмосфере, или беспламенное сжигание). Данная технология отличается отсутствием резких пиков температуры, характерных для традиционных методов сжигания, а также существенно увеличенным объёмом зоны горения.

Технология беспламенного сжигания представляет собой предельное развитие методов разнесения горения и обеспечения рециркуляции газов в камере сгорания. Принцип действия регенеративных горелок представлен на рис. 42.

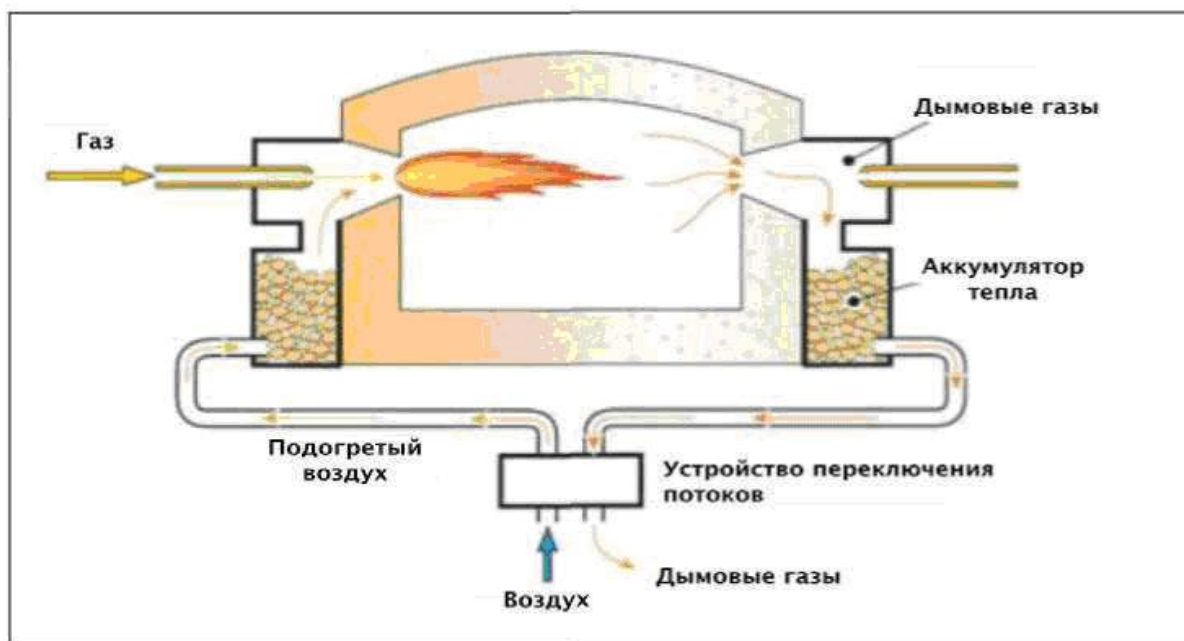


Рис. 42. Принцип действия регенеративных горелок при беспламенном сжигании

Содержание в почве органического и неорганического углерода, азота и серы характеризует гумусовое состояние почв, за которым необходим строгий контроль, особенно в интенсивном земледелии.

Данный метод анализа является одновременным экспресс-анализом, а высокая точность определения позволяет использовать его как тонкий исследовательский инструмент для детальной характеристики углеродосодержащих компонентов почвы.

### ***Контрольные вопросы***

1. Для определения каких элементов в почве используют метод сухого сжигания в высокотемпературной печи?
2. Принцип определения углерода, азота и серы в почве при её сухом сжигании в высокотемпературной печи.
3. Каковы навески почвы, время определения, диапазон измеряемых концентраций и погрешности при определении углерода, азота и серы в почве методом сухого сжигания?
4. Что представляет собой беспламенное сжигание вещества и каковы его особенности?

## **8. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

**Теория вопроса, значение и принцип метода.** Хроматография – метод разделения, обнаружения и определения веществ на основе различного их поведения в системе из двух несмешивающихся фаз – подвижной и неподвижной. Это наиболее распространённый, надёжный и универсальный метод разделения самых разнообразных смесей.

Наиболее широко хроматографию используют при разделении сложных смесей веществ (нефть, лекарственные препараты, вещества растительного происхождения, кровь и т.д.).

Сущность метода состоит в перемещении подвижной фазы, содержащей компоненты разделяемой смеси, относительно неподвижной. Подвижной фазой может быть жидкость (раствор анализируемой смеси веществ) или газ (смесь газов или паров веществ), неподвижной фазой – твёрдое вещество или жидкость, адсорбированная на твёрдом веществе, которое называют *носителем*. При движении подвижной фазы вдоль неподвижной компоненты смеси сорбируются на сорбенте к материалу неподвижной фазы. Поэтому неподвижную фазу называют также *сорбентом*. Захваченные сорбентом молекулы могут перейти в подвижное

состояние и передвигаются с ней дальше, затем снова сорбируются. Таким образом, происходит распределение молекул компонента между двумя фазами. Чем сильнее сродство компонента к неподвижной фазе, тем сильнее он сорбируется и дольше задерживается на сорбенте, тем медленнее его продвижение вместе с подвижной фазой. Компоненты смеси обладают разным сродством к сорбенту, поэтому при перемещении смеси вдоль сорбента происходит разделение: одни компоненты задерживаются в начале пути, другие продвинулись дальше и т.д. Таким образом, в хроматографическом процессе сочетаются *термодинамический* (установление равновесия между фазами) и *кинетический* (движение компонента с разной скоростью) аспект.

**Способы хроматографии.** По способу хроматографирования различают *колоночную* и *плоскостную* хроматографию. Наиболее широко распространена колоночная.

На колонках существует несколько приёмов разделения вещества. Чаще всего используется *элюентная* колоночная хроматография. При таком способе хроматографирования в колонку вводится порция смеси, а затем колонку промывают растворителем, который называют *элюент*. По мере продвижения элюента через колонку вещества продвигаются с различной с ним скоростью, которая зависит от сродства веществ к сорбенту. В результате на выходе из колонки сначала появляется наименее сорбированное вещество, затем другие – в зависимости от силы сорбции. Фиксируя аналитический сигнал на выходе, получают *элюентную хроматограмму*, которая представляет собой ряд пиков, каждый из которых соответствует отдельным компонентам смеси (рис. 43).

Наиболее широко применяемые виды хроматографии – *жидкостная* ионообменная, распределительная, высокоэффективная жидкостная (рис. 44, 45) и *газовая*. Для определения биологической активности почв, активности денитрификации, несимбиотической азотфиксации, скорости эмиссии CO<sub>2</sub> в почве чаще всего используется *высокоэффективная газовая хроматография*.

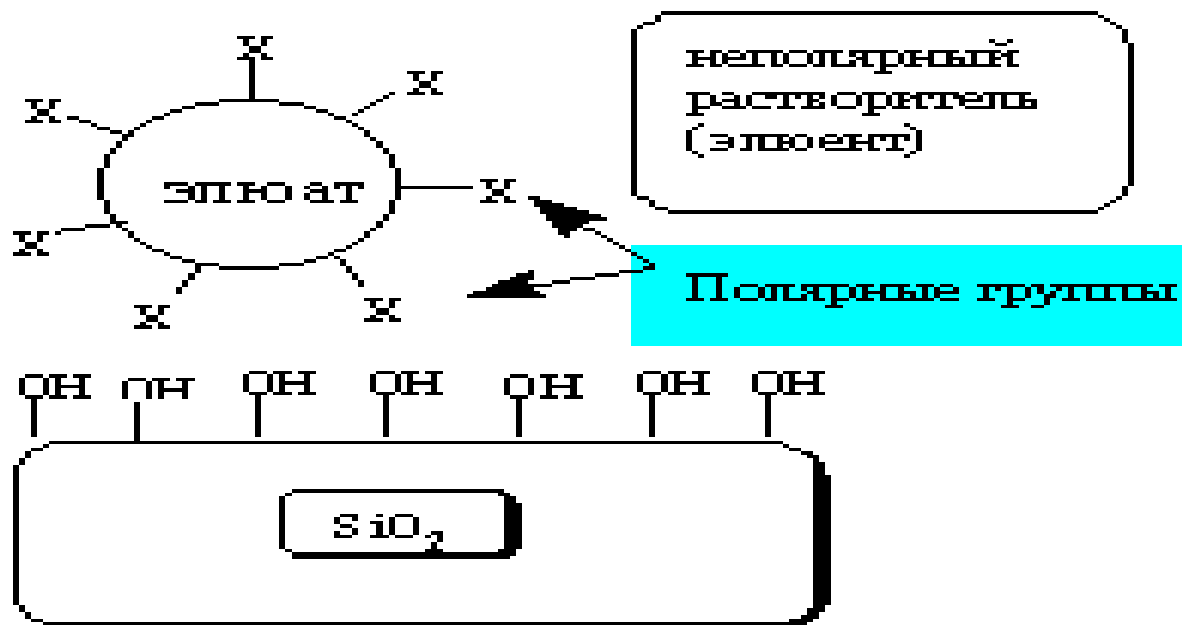


Рис. 43. Адсорбционная жидкостная хроматография

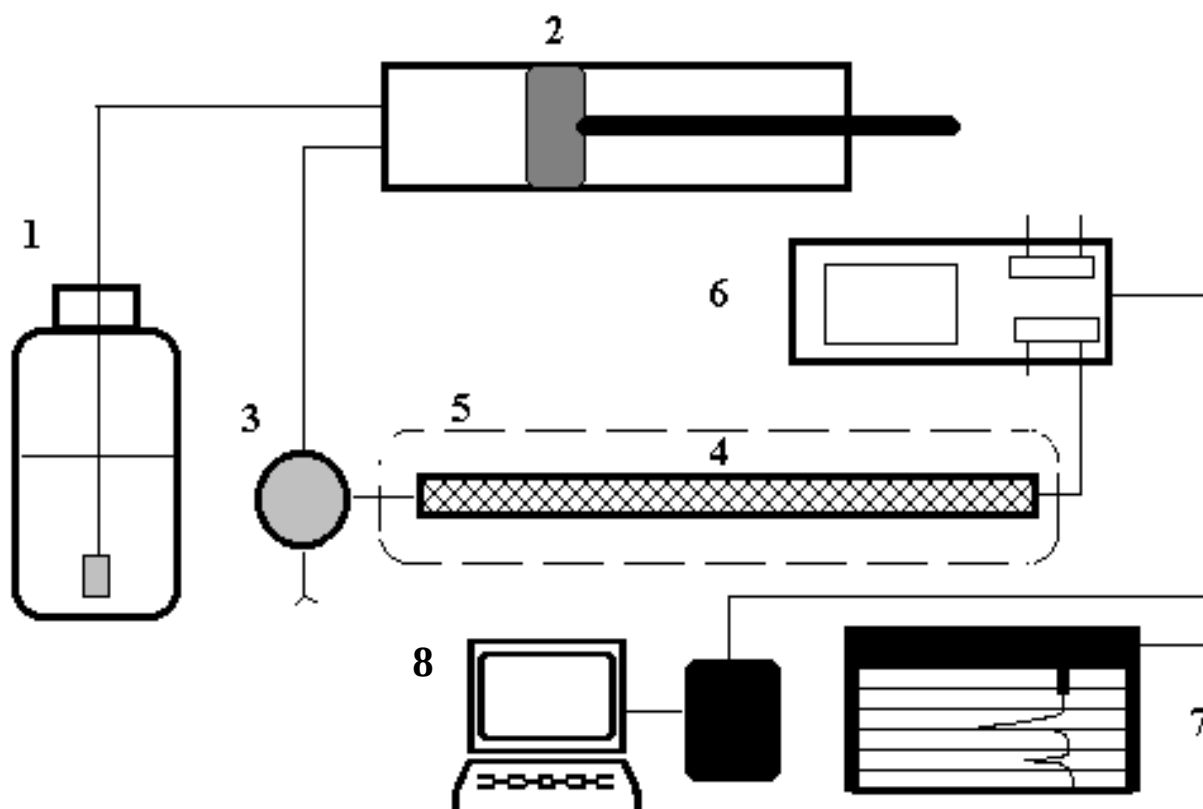


Рис. 44. Блок-схема жидкостного хроматографа: 1 – приёмник анализируемого вещества; 2 – насос; 3 – инжектор; 4 – хроматографические колонки; 5 – термостат; 6 – детекторы; 7 – регистрирующая система (дифференциальный усилитель, самописец); 8 – компьютер.

Насос 2 (см. рис. 44) предназначен для создания постоянного потока растворителя. Его конструкция определяется, прежде всего, рабочим давлением в системе. Для работы в диапазоне 10-500 МПа используются насосы плунжерного (шприцевого) либо поршневого типов. Недостатком первых является необходимость периодических остановок для заполнения элюентом, а вторых – большая сложность конструкции и, как следствие, высокая цена. Для простых систем с невысокими рабочими давлениями (1-5 МПа) с успехом применяют недорогие перистальтические насосы, но так как при этом трудно добиться постоянства давления и скорости потока, их использование ограничено препаративными задачами.

Инжектор 3 обеспечивает ввод пробы смеси разделяемых компонентов в колонку с достаточно высокой воспроизводимостью. Простые системы ввода пробы – stop-flow требуют остановки насоса и поэтому менее удобны, чем петлевые дозаторы, разработанные фирмой Reodyne.

Колонки 4 для ВЭЖХ представляют собой толстостенные трубки из нержавеющей стали, способные выдержать высокое давление. Большую роль играет плотность и равномерность набивки колонки сорбентом. Для жидкостной хроматографии низкого давления с успехом используют толстостенные стеклянные колонки. Постоянство температуры обеспечивается термостатом 5.

Детекторы 6 для жидкостной хроматографии имеют проточную кювету, в которой происходит непрерывное измерение какого-либо свойства протекающего элюента. Наиболее популярными типами детекторов общего назначения являются рефрактометры, измеряющие показатель преломления, и спектрофотометрические детекторы, определяющие оптическую плотность растворителя на фиксированной длине волны (как правило, в ультрафиолетовой области). К достоинствам рефрактометров (и недостаткам спектрофотометров) следует отнести низкую чувствительность к типу определяемого соединения, которое может и не содержать хромофорных



групп. С другой стороны, применение рефрактометров ограничено изократическими системами (с постоянным составом элюента), так что использование градиента растворителей в этом случае невозможно.

Регистрирующая система 7 в простейшем случае состоит из дифференциального усилителя и самописца. Желательно также наличие интегратора, позволяющего рассчитывать относительные площади получаемых пиков. В сложных хроматографических системах используется блок интерфейса, соединяющий хроматограф с персональным компьютером 8, который осуществляет не только сбор и обработку информации, но и управляет прибором.

Для непрерывной регистрации концентрации компонентов, выходящих из колонки, используют специальное устройство – детектор. Для регистрации можно использовать измерение любого аналитического сигнала, идущего от подвижной фазы и связанного с природой и количеством компонентов смеси.

В жидкостной хроматографии используют такие аналитические сигналы, как светопоглощение выходящего раствора (фотометрические детекторы), показатель преломления (рефрактометрические детекторы) и электрическая проводимость (электрохимические детекторы).



Рис. 45. Усовершенствованная серия приборов для жидкостной хроматографии System GOLD Nouveau (комплектуется из отдельных модулей)

В газовой хроматографии подвижной фазой является инертный газ – азот, гелий, водород. Пробу подают в виде паров. Неподвижной фазой служит либо твёрдое вещество (газотвёрдофазная и газоадсорбционная хроматография), либо жидкость, нанесённая на твёрдый носитель (газожидкостная, газораспределительная). Чаще используют газораспределительную хроматографию. Выходные из колонки компоненты можно детектировать различными способами и получать хроматограммы в виде пиков (рис. 46). В основе количественного анализа лежит зависимость высоты пика ( $h$ ) и его площади ( $S$ ) от количества вещества. Для узких пиков предпочтительнее измерение высоты ( $h$ ), для широких, размытых – площади ( $S$ ). Раньше площадь пиков вычисляли планиметром. В современных хроматографах имеются специальные устройства (электрический или электронный интегратор), которые автоматически вычисляют площадь пиков. Для определения концентрации обычно используют метод градуировочного графика: строят графики зависимости  $h$  ( $S$ ) от концентрации  $C$  для каждого компонента смеси.

В газовой хроматографии применяют детекторы, действие которых основано либо на зависимости аналитического сигнала от концентрации компонента, либо от скорости движения компонента. К первой группе относятся детекторы по теплопроводности и детекторы электронного захвата; ко второй – пламенно-ионизационный и пламенно-фотометрический детекторы.

Преимущество такого подхода заключается в том, что для решения конкретной аналитической задачи выбираются только необходимые модули, а при изменении задачи есть возможность доукомплектовать прибор недостающими модулями.

В фотометрических детекторах излучение от источника (видимое или ультрафиолетовое) разделяется на два потока. Один из них проходит через кювету, в которую подается *элюат*. Другой поток проходит через кювету

сравнения. Затем оба потока попадают на два фотозлемента. Для обработки информации к хроматографу подключается компьютер.

Действие пламенно-ионизационного детектора основано на возникновении ионов при сгорании органических соединений газов. Ионы объединяют в направленный пучок и измеряют получившийся ток ионизации. Для сгорания в элюат вводят водород.

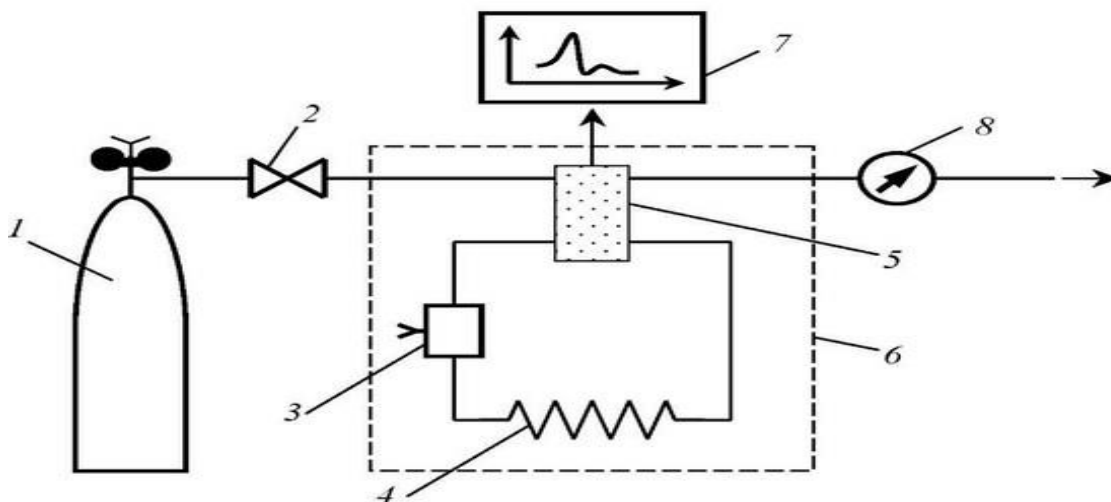


Рис. 2. Принципиальная схема газового хроматографа (1 – источник газа-носителя; 2 – вентиль тонкой регулировки скорости потока газа-носителя; 3 – устройство для ввода пробы; 4 – хроматографическая колонка; 5 – детектор; 6 – термостат колонки и термостат детектора; 7 – регистратор; 8 – измеритель скорости потока газа-носителя)

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое хроматография? Её применение.
2. Назовите способы хроматографирования, дайте их характеристику.
3. Жидкостная хроматография, её сущность и применение.
4. Газовая хроматография, её сущность и применение.
5. Приборы для хроматографических анализов, устройство и принципиальная схема работы.

## 9. ПРАВИЛА ОТБОРА И ХРАНЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

В зависимости от цели исследования почвенные образцы берут по-разному – по генетическим горизонтам или буром через каждые 5, 10 или 20 см до определённой глубины. Например, до 100 см или 40 см смешанные почвенные образцы берут из пахотного слоя. Смешанную почвенную пробу отбирают только в пределах почвенной разности. Если поле имеет комплексный почвенный покров, то смешанный образец отбирают с каждой почвенной разности отдельно.

Образцы почв берут буром или из прикопки, сделанной отвесно лопатой. Из вертикальной стенки ножом или лопатой вырезают прямоугольные пластины так, чтобы в каждый образец попало такое количество почвы верхнего и нижнего слоя, которое пропорционально их мощности. Взятый образец тщательно перемешивают на листе фанеры или плёнки. Затем из него меркой (стаканом или банкой) отбирают небольшой объём почвы и высыпают её в чистый почвенный мешочек. Эту операцию повторяют при взятии образцов из каждой точки. Из отдельных образцов формируют почвенную пробу. Масса среднего образца составляет 300-500 г.

Расположение точек взятия почвенных образцов зависит от конфигурации поля. На узком вытянутом участке их отбирают посередине поля. На широком, близком к квадрату, целесообразно шахматное расположение точек взятия образцов почвы. На очень больших полях – по одной или двум диагоналям. Среднюю почвенную пробу составляют из нескольких десятков первоначальных проб. Пробы отбирают при таком состоянии почвы, когда она не липнет к лопате и не мажется.

Смешанную пробу почвы, отобранную с участка, пересыпают в чистый почвенный мешочек, сверху кладут этикетку, подписанную простым мягким карандашом с указанием места и глубины взятия образца, даты отбора, типа почвы, севооборота. При агрохимическом обследовании отбор проб с пахотных земель, почв сенокосов, пастбищ, лесных питомников производят в соответствии с ГОСТ 28168.

*Основные положения этого стандарта:*

- Отбор проб проводится в течение всего вегетационного периода. Если на обследованных полях вносили удобрения, то пробы отбирают спустя 2 месяца после внесения.

- Картографической основой для отбора проб является план землепользования с нанесёнными на него границами полей севооборотов и границами почвенных контуров. Масштаб картографической основы должен соответствовать масштабу почвенных карт.

- После рекогносцировочного осмотра территории составляют сетку элементарных участков установленных размеров. Элементарный участок – это наименьшая площадь, которую можно охарактеризовать одной объединённой пробой почвы.

- Форма элементарного участка по возможности должна приближаться к прямоугольной с соотношением сторон 1:2.

Для лесных массивов элементарным участком является поле питомника. Каждому элементарному участку присваивается порядковый номер.

Подготовка растительных материалов к анализам состоит из следующих операций: 1) отбор сырой пробы в поле или хранилищах, сухой сыпучей продукции (зерно, семена, комбикорма и др.) во время перевозки к заготовительным пунктам и в период хранения; 2) высушивание образцов; 3) измельчение; 4) хранение анализируемого материала; 5) взятие аналитической навески для анализа.

При отборе проб в поле преследуют одну цель – учесть всю неоднородность растений и, чтобы все растения, попавшие в выборку (пробу), могли охарактеризовать общее состояние растений с достаточно высокой точностью и надёжностью.

Географической сетью опытов с удобрениями ВИУА разработана методика отбора растительных образцов в опытах применительно к каждой культуре в отдельности.

Химическому анализу растениеводческую продукцию подвергают во время транспортировки и хранения, перед реализацией потребителю на пищевые и кормовые цели, перед переработкой на муку, комбикорма, крахмал, сахар, спирт и т.д. Методики отбора проб носят индивидуальный характер в зависимости от вида продукции, её объёма и условий перевозки и хранения. Наиболее часто анализируют зерно, из которого получают не только хлебобулочные, но и макаронные изделия, спирт, комбикорма и др.

Сухие и свежие растительные образцы измельчают и подсушивают в термостате при температуре 70°C до такого состояния, при котором растения хорошо крошатся. Затем высушенную массу измельчают на мельнице до такой степени, чтобы она вся прошла через сито с диаметром отверстий 1 мм. Измельчённый материал хранят в стеклянных банках с притёртой или плотно закрывающейся крышкой. При хранении образцов их влажность может меняться, что может повлиять на точность определения содержания зольных элементов и азота. Поэтому перед проведением анализов образец высушивают в термостате при температуре 105°C до постоянной массы и определяют влажность растительного образца (содержание гигроскопической воды). Затем его охлаждают и берут навеску для анализа. Содержание зольных элементов и азота в растительных образцах пересчитывают на абсолютно сухую навеску с учётом их влажности, умножая результат на переводной коэффициент  $K$ , рассчитываемый по формуле

$$K = \frac{100}{100 - X},$$

где  $X$  – содержание гигроскопической воды в навеске растений, %.

### ***Контрольные вопросы***

1. Каковы правила отбора почвенных образцов в зависимости от конфигурации поля?
2. Отбор почвенных образцов по генетическим горизонтам и слоям.

3. Что такое смешанный образец почвы? Регистрация, хранение и подготовка почвы к анализам.

4. План землепользования хозяйства, его масштабы и значение при отборе образцов почвы.

5. Что такое элементарный участок?

6. Правила отбора растительных образцов и их подготовка к анализам.

## СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЙ

**Активность ионов** – величина, характеризующая состояние ионов в растворе, подстановка которой вместо концентрации в уравнения, определяющие фазовые или химические равновесия для идеальных растворов, делает эти уравнения применимыми к реальным растворам.

**Амплитуда** – максимальное значение смещения или изменения переменной величины от среднего значения при колебательном или волновом движении.

**Анализатор** – прибор, устройство для определения состава и свойств каких-либо веществ, физических явлений.

**Анизотропные тела (поляризаторы)** – двоякопреломляющие. Все кристаллические тела, кроме кристаллов правильной системы, обладают способностью разлагать каждый проходящий через них луч на два взаимно-перпендикулярно поляризованных луча. Это явление носит название двойного лучепреломления.

**Антикатод** – электрод рентгеновской трубки, испускающий лучи Рентгена под ударами катодных лучей.

**Аргон** – одноатомный газ с температурой кипения (при нормальном давлении)  $-185,9^{\circ}\text{C}$  (немного ниже, чем у кислорода, но немного выше, чем у азота). Аргон широко используют для создания инертной и защитной атмосферы, прежде всего, при термической обработке легкоокисляющихся металлов (аргоновая плавка, аргоновая сварка и др.).

**Атомизатор** – устройство, используемое для перевода определяемого элемента в атомный пар с возможно большей эффективностью. В атомно-абсорбционном анализе атомизация элемента достигается нагреванием пробы до  $2000 - 3000^{\circ}\text{C}$ .

**Адсорбция** (от лат. ad- на, при и sorbeo -поглощаю) – поглощение газов, паров или жидкостей поверхностным слоем твёрдого тела (адсорбента) или жидкости. Адсорбенты обычно имеют большую удельную поверхность – до нескольких сотен метров квадратных на 1 г. Физическая адсорбция –



результат действия дисперсионных или электростатических сил. Если адсорбция сопровождается химической реакцией поглощаемого вещества с адсорбентом, то она называется хемосорбцией. В промышленности адсорбцию осуществляют в специальных аппаратах – адсорберах; применяют для осушки газов, очистки органических жидкостей и воды, улавливания ценных или вредных отходов производства.

**Атомно-эмиссионная спектроскопия** – совокупность методов элементного анализа, основанных на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе. Обычно эмиссионные спектры регистрируют в наиболее удобной оптической области длин волн от ~200 до ~1000 нм. Самый распространённый экспрессный высокочувствительный метод идентификации и количественного определения элементов примесей в газообразных, жидких и твердых веществах, в том числе и в высокочистых. Он широко применяется в различных областях науки и техники для контроля промышленного производства, поисках и переработке полезных ископаемых, в биологических, медицинских и экологических исследованиях и т.д.

**Атомный пар** – получают распылением раствора анализируемого вещества в пламени. При этом небольшая часть атомов возбуждается пламенем, большая часть их остается в основном (невозбужденном) состоянии. Невозбужденные атомы элемента, находящиеся в плазме в свободном состоянии, поглощают характеристичное резонансное излучение определенной для каждого элемента длины волны.

**Аэрозоли** (от аэро- и золи) – дисперсные системы, состоящие из жидких или твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии в газообразной среде (обычно в воздухе). К аэрозолям относятся, например, думы, туманы, пыли, смог. В виде аэрозоля сжигают жидкое и порошкообразное топливо, наносят лакокрасочные покрытия, используют ядохимикаты, лекарственные препараты, парфюмерные изделия и др.

**Биомикроэлементы (микроэлементы)** – минеральные вещества, содержащиеся в пищевых продуктах и в тканях организма в крайне малых

количествах, но обладающие очень высокой биологической активностью. Микроэлементы входят в состав медиаторов, ферментов, витаминов, участвуют в их биосинтезе, усиливают или регулируют их активность. Биохимические и физиологические эффекты биомикроэлементов проявляются при их поступлении в организм в так называемых биотических дозах, отклонение от которых может сопровождаться нарушением здоровья (например, зоб при недостатке йода, кариес при недостатке фтора и флюороз при избытке фтора).

**Буферные растворы** (англ. buffer, от buff – смягчать удар) – растворы с определённой устойчивой концентрацией водородных ионов; смесь слабой кислоты и её соли (например,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) или слабого основания и его соли (например,  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Величина pH буферного раствора мало изменяется при добавлении небольших количеств свободной сильной кислоты или щёлочи, при разбавлении или концентрировании. Буферные растворы широко используют в различных химических исследованиях.

**Быстрые нейтроны** – нейтроны с энергией, большей  $\sim 100$  кэВ. Получаются в ядерных реакциях при бомбардировке различных ядер заряженными частицами или гамма-квантами большой энергии, а также при делении ядер. Имеют большое практическое значение в ядерных реакторах.

**Видимая область** – диапазон длин волн от 400 нм (фиолетовая граница) до 760 нм (красная граница), что составляет ничтожную часть полного электромагнитного спектра. Источниками видимого света в лаборатории обычно служат раскаленные твердые тела, электрический разряд и лазеры (обычно лазеры на красителях). Наиболее распространенными детекторами видимого излучения являются глаз человека, фотопластинки, фотоэлементы, фотоумножители. Видимые спектры связаны с квантовыми переходами внешних электронов атомов и молекул и содержат важнейшую информацию об их электронной структуре.

**Внешний стандарт (эталон)** – однородный образец с хорошо известным химическим составом и физическими свойствами, близкими к аналогичным характеристикам анализируемого материала. Стандартные образцы позволяют не только быстро и просто построить аналитический график, но и выбрать наиболее приемлемые условия для выполнения анализа.

**Внутренний стандарт** – введение в анализируемую смесь известного количества стандартного вещества. Стандартное вещество должно быть по своим свойствам близко к свойствам анализируемых соединений и полностью с ними разделяться.

**Возбуждение атомов** – квантовый переход атома с более низкого (например, основного) уровня энергии на более высокий при поглощении ими фотонов (фотовозбуждение) или при столкновениях с электронами и другими частицами (возбуждение ударом).

**Вращение плоскости поляризации света** – явление, происходящее с лучами поляризованного света, проходящими через некоторые кристаллы, жидкости и пары, находящиеся в естественном состоянии или же под влиянием магнетизма; наблюдается в средах, обладающих двойным круговым лучепреломлением.

**Высокочастотные безэлектродные лампы** – используются в качестве источников ионизации в газоанализаторах, газохроматографических детекторах, масс-спектрометрах и других устройствах.

**Газовая горелка** – устройство для образования смесей газообразного, жидкого или пылевидного топлива с воздухом или кислородом и подачи к месту сгорания.

**Газовая хроматография** – разновидность хроматографии, метод разделения летучих компонентов, при котором подвижной фазой служит инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу с большой поверхностью. В качестве подвижной фазы используют водород, гелий, азот, аргон, углекислый газ. Газ-носитель не реагирует с неподвижной

фазой и разделяемыми веществами. В газовой хроматографии используется преимущественно элюентный (проявительный) способ проведения процесса хроматографирования.

**Газ-носитель** – служит для элюирования компонентов пробы через колонку. Обычно в качестве газа-носителя используют гелий, азот, аргон, водород, двуокись углерода или воздух. Газ-носитель должен быть инертным по отношению к разделяемым веществам и сорбенту, взрывобезопасным и достаточно чистым. Выбор газа-носителя в каждом конкретном случае должен обеспечивать соответствие его физических свойств получению высокой эффективности колонки и достаточной чувствительности детектора.

**Газораспределитель** – узел, предназначенный для направления потока газовой смеси к газовым горелкам и для регулирования мощности этого потока; автоматически ограничивает расход газа, отбираемого для анализа, до величины, необходимой для устойчивой работы газоанализатора.

**Гальваническая пара (douple)** – два различных металла, соединенных электрически и помещенных в электропроводную среду.

**Гальванометр** (от гальвано- и -метр) – высокочувствительный электроизмерительный прибор, реагирующий на весьма малую силу тока или напряжение. Наиболее часто гальванометр используют в качестве нуля-индикаторов, т. е. устройств для индикации отсутствия тока или напряжения в электрической цепи.

**Гамма-излучение (гамма-лучи,  $\gamma$ -лучи)** – коротковолновое электромагнитное излучение (длина волны  $< 10^{-10}$  м), которое сопровождает распад радиоактивных ядер при их переходе из более возбуждённого энергетического состояния в менее возбуждённое или в основное. На шкале электромагнитных волн гамма-излучение соседствует с рентгеновскими лучами, но имеет более короткую длину волны.

**Генератор нейтронов** – предназначен для элементного и изотопного анализа состава веществ; радиационного воздействия на вещества с целью изменения их физических, химических свойств и изотопного состава;

исследования физических и химических свойств вещества; поиска, распознавания сред, веществ и материалов и устанавливает их типы, основные параметры.

**Градуировка (калибровка средств измерений)** (нем. Graduieren – градуировать, от лат. gradus – шаг, ступень, степень) – метрологическая операция, при помощи которой средство измерений (меру или измерительный прибор) снабжают шкалой или градуировочной таблицей (кривой). Градуировка производится с помощью более точных, чем градуируемые, средств измерений, по показаниям которых устанавливают действительные значения измеряемой величины.

**Датчик** – первичный преобразователь, элемент измерительного, сигнального, регулирующего или управляющего устройства системы, преобразующий контролируемую величину (давление, температуру, частоту, скорость, перемещение, напряжение, электрический ток и т.п.) в сигнал, удобный для измерения, передачи, преобразования, хранения и регистрации, а также для воздействия им на управляемые процессы.

**Двойное лучепреломление** – эффект расщепления в анизотропных средах луча света на две составляющие. Впервые обнаружено на кристалле исландского шпата. Если луч света падает перпендикулярно к поверхности кристалла, то на этой поверхности он расщепляется на два луча. Первый луч продолжает распространяться прямо и называется обыкновенным (o – ordinary), второй же отклоняется в сторону, нарушая обычный закон преломления света, и называется необыкновенным (e – extraordinary).

**Детектор** – приёмник света – преобразует падающую на него световую энергию в электрический сигнал. В атомно-абсорбционном анализе для этой цели используют фотоэлектронные умножители (ФЭУ). В них поглощение света приводит либо к отрыву электрона с облучаемой поверхности, либо к увеличению электрической проводимости под действием света. В ходе программируемого нагревания электротермического атомизатора происходит непрерывная регистрации атомно-абсорбционного сигнала во времени.

**Дискретный характер сигнала** – сигнал, параметры которого (частота, амплитуда либо фаза), в отличие от аналогового, имеет конечное число (обычно два-три) значений.

**Дитизон** (дифенилтиокарбазон, 2-фенилгидразид фенилазотиомуравьиной кислоты) – сокращённое обозначение  $H_2Dz$ , общая формула  $C_6H_5N=NC-S-NHNHC_6H_5$ ; чёрные, пурпурно-чёрные или синечёрные кристаллы; не растворимы в воде, очень мало растворимы в этаноле, диэтиловом эфире, растворим в хлороформе. Применяется как реагент для экстракционно-фотометрического определения и концентрирования в виде однозамещённых дитизонатов катионов металлов Ag, Au, Bi, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, а также катионов металлоорганических соединений.

**Дифракционная решётка** – оптический прибор, работающий по принципу дифракции света, представляет собой совокупность большого числа регулярно расположенных штрихов (щелей, выступов), нанесённых на некоторую поверхность. Первое описание явления сделал Джеймс Грегори, который использовал в качестве решётки птичьи перья.

**Диффузия** (от лат. diffusio – распространение, растекание) – взаимное проникновение соприкасающихся веществ друг в друга вследствие теплового движения частиц вещества. Диффузия происходит в направлении падения концентрации вещества и ведёт к равномерному распределению вещества по всему занимаемому им объёму (к выравниванию химического потенциала вещества). Диффузия имеет место в газах, жидкостях и твёрдых телах, причём диффундировать могут как находящиеся в них частицы посторонних веществ, так и собственные частицы (самодиффузия). Диффузия крупных частиц, взвешенных в газе или жидкости (например, частиц дыма или суспензии), осуществляется благодаря их броуновскому движению.

**Диффузное отражение** – при попадании световых лучей на неровную, шероховатую отражающую поверхность (размеры неровностей превышают длину световой волны) наблюдается диффузное отражение. В этом случае отраженные лучи направлены хаотично относительно друг друга. Именно

благодаря явлению диффузного (рассеянного) отражения мы можем различать предметы, которые сами не способны испускать свет.

**Длина волны** – расстояние между двумя ближайшими друг к другу точками, колеблющимися в одинаковых фазах, обычно длина волны обозначается греческой буквой. По аналогии с возникающими волнами в воде от брошенного в неё камня – расстояние между двумя соседними гребнями волны. Одна из основных характеристик колебаний. Измеряется в единицах расстояния (метры, сантиметры и т. п.).

**Жидкостная хроматография** – вид хроматографии, в которой подвижной фазой (элюентом) служит жидкость. Неподвижной фазой может быть твёрдый сорбент, твёрдый носитель с нанесённой на его поверхность жидкостью или гель. Различают *колоночную жидкостную хроматографию*, в которой через колонку, заполненную неподвижной фазой, пропускают порцию разделяемой смеси веществ в потоке элюента (под давлением или под действием силы тяжести), и *тонкослойную жидкостную хроматографию*, в которой элюент перемещается под действием капиллярных сил по плоскому слою сорбента, нанесённого на стеклянную пластинку или металлическую фольгу, вдоль пористой полимерной плёнки, по поверхности цилиндрической кварцевой или керамической палочки, по полоске хроматографической бумаги.

**Закон атомного поглощения** – аналогичен закону светопоглощения в молекулярной спектрофотометрии и характеризуется экспоненциальным убыванием интенсивности проходящего излучения (в зависимости от длины поглощающего слоя атомного пара (длины атомизатора)) и концентрации атомов определяемого элемента. В определенном интервале концентрации, зависящем от характера определяемого элемента и свойств источника резонансного излучения, поглощение излучения атомами подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера.

**Изотропия, изотропность** (из др.-греч. ἴσος – равный, одинаковый, подобный + τρόπος – оборот, поворот, характер) – одинаковость физических

свойств во всех направлениях, инвариантность, симметрия по отношению к выбору направления (в противоположность анизотропии).

**Изотропные вещества (среда)** – такая область пространства, физические свойства (электрические, оптические и др.) которой не зависят от направления. Например, показатель преломления оптически изотропной среды одинаков во всех направлениях.

**Индикаторный электрод** – это электрод, на котором протекает собственно электрохимическая реакция окисления или восстановления. Это легкополяризуемый электрод, он должен реагировать на изменение концентрации определяемого вещества.

**Индукционная печь (индукционный нагрев)** — нагрев тел в электромагнитном поле за счёт теплового действия вихревых электрических токов, протекающего по нагреваемому телу и возбуждаемого в нём благодаря явлению электромагнитной индукции. При этом ток в нагреваемом изделии называют индуцированным, или наведённым, током. Индукционная тигельная печь (ИТП), которую иначе называют индукционной печью без сердечника, представляет собой плавильный тигель, обычно цилиндрической формы, выполненный из огнеупорного материала и помещённый в полость индуктора, подключенного к источнику переменного тока. Металлическая шихта загружается в тигель, и, поглощая электромагнитную энергию, плавится.

**Индуктивно связанная аргоновая плазма (ИСП)** – высокотемпературный разряд, возбуждаемый в потоке аргона переменным вторичным электрическим полем, создаваемым первичным электромагнитным радиочастотным полем с помощью катушки индуктивности, окружающей трубку, через которую проходит газ.

**Инертный газ** – благородный газ (аргон, гелий, неон, радон, ксенон, криптон и др.), в обычных условиях не вступающий в химические реакции.

**Инфракрасная область (ИК-область) излучения** – электромагнитное излучение, занимающее спектральную область между красным концом



видимого света (с длиной волны  $\lambda = 0,74$  мкм) и микроволновым излучением ( $\lambda \sim 1 - 2$  мм).

**Ионоселективные электроды** – электрохимические электроды, равновесный потенциал которых в растворе электролита, содержащем определённые ионы, обратимо и избирательно зависит от концентрации этих ионов. Ионоселективные электроды используют для определения концентрации (активности) различных ионов в растворе, а также для анализа и контроля процессов, протекание которых сопровождается изменением их ионного состава.

#### **Источники излучения –**

- **естественные** – природные материальные объекты и явления, основным или вторичным свойством которых является способность испускать видимый свет: солнце, планеты, кометы, полярные сияния, атмосферные электрические разряды, биолюминесценция живых организмов, свет звёзд и иных космических объектов, свечение окисляющихся органических продуктов и минералов и др.;

- **искусственные** – технические устройства различной конструкции с различными способами преобразования энергии, основным назначением которых является получение светового излучения (как видимого, так и с различной длиной волны, например, инфракрасного). В источниках света используется в основном электроэнергия, но также иногда применяется химическая энергия и другие способы генерации света (лампы накаливания, галогенные лампы, люминесцентные лампы, прямые трубчатые люминесцентные лампы, компактные (энергосберегающие) люминесцентные лампы, газоразрядные лампы высокого давления, ртутные лампы, светодиодные лампы).

**Каломельный электрод** – электрод, использующийся в качестве электрода сравнения в гальванических элементах. Каломельный электрод состоит из платиновой проволоочки, погружённой в каплю ртути, помещённую в насыщенный каломелью раствор хлорида калия определённой

концентрации. Схематически его записывают следующим образом:  
 $\text{Pt}|\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$ .

**Кинетика химическая** – кинетика химических реакций, учение о химических процессах – о законах их протекания во времени, скоростях и механизмах.

**Колоночная хроматография** – способ препаративного разделения смесей жидких или твёрдых веществ, основанный на различном сродстве разделяемых веществ к неподвижной (сорбент) и подвижной (элюент) фазам. Как правило, чем лучше вещество сорбируется неподвижной фазой, тем медленнее вещество выходит с колонки.

**Компрессор** – устройство для сжатия и подачи воздуха или другого газа под давлением. Степень повышения давления в компрессоре более 3.

**Конденсорные линзы** – система линз, которая собирает и направляет на предмет световые лучи (способствует сгущению светового луча) и увеличивает освещённость объекта.

**Кондуктометр** – прибор для измерения электропроводности растворов, расплавов, коллоидных систем, твёрдых веществ.

**Коэффициент пропускания** – отношение светового потока, прошедшего через слой, к световому потоку, падающему на слой:  $\tau = F/F_0$ . Коэффициент пропускания является мерой прозрачности слоя, зависит от угла падения, спектрального состава и поляризации света. В зависимости от характера изменения пучка при прохождении через слой различают пропускание *направленное, рассеянное, направленно-рассеянное и смешанное*.

**Лампа с полым катодом (ЛСП)** – состоит из двух металлических электродов, которые впаяны в стеклянный баллон с кварцевым торцевым окном. Анодом служит вольфрамовая проволока. Катод представляет собой металлический полый цилиндр, открытый с одной стороны. Внутренние стенки катода покрыты слоем определяемого элемента. Лампа заполнена

инертным газом – аргоном или неоном, давление внутри лампы пониженное – около 3 мм рт. ст.

### **Лампы –**

- **водородные** – источник сплошного спектра для ультрафиолетовой области спектра до 110-115 нм. Для повышения яркости сплошного спектра водорода наполнение лампы дейтерируют, т. е. добавляют в водород дейтерий;

- **дейтериевые** – баллон, наполненный  $D_2$ , в котором расположены нагреваемый катод, металлический анод и ограничительная апертура между ними; при токе в несколько сот миллиампер газ возбуждается настолько, что испускает интенсивное излучение непрерывного спектра в диапазоне длин волн от 190 до 400 нм, в котором расположены резонансные линии большинства исследуемых элементов и наиболее выражены эффекты неселективного поглощения;

- **ксеноновые** – источник искусственного света, в котором светится электрическая дуга в колбе, заполненной ксеноном. Даёт яркий белый свет, близкий по спектру к дневному. Ксеноновые лампы бывают:

- 1) длительной работы с короткой дугой;
- 2) длительной работы с длинной дугой;
- 3) ксеноновая лампа-вспышка.

**Линзы** – устройства, предназначенные для формирования пучков электронов, их фокусировки и получения с их помощью электронно-оптических изображений объектов и деталей объектов.

**Миллиамперметр** – чувствительный амперметр, позволяющий измерять силу тока в миллиамперах.

**Монохроматор** – устройство для отсекаания лишних линий испускания лампы с полым катодом, молекулярных полос и постороннего внешнего излучения. Диапазон длин волн, представляющий интерес для атомно-абсорбционной спектроскопии, простирается от 193,7 нм (резонансная линия аргона) до 851 нм (линия, используемая для определения цезия).

**Наведённая радиоактивность (скорость счёта)** – радиоактивность веществ, возникающая под действием облучения их ионизирующим излучением, как правило, нейтронами. При облучении частицами (нейтронами, протонами, гамма-квантами) стабильные ядра могут превращаться в радиоактивные ядра с различным периодом полураспада, которые продолжают излучать длительное время после прекращения облучения.

**Нейтронно-активационный метод** – позволяет определять полный элементный состав содержащихся в пробе загрязнений. Для этого пробу облучают потоком нейтронов с целью наведения в механических загрязнениях искусственной радиоактивности и, измеряя энергию излучения, определяют число различных элементов, составляющих загрязнения, и концентрацию этих элементов.

**Обертон** (нем. oberton, от ober – верхний и ton – тон) – синусоидальная составляющая периодического колебания сложной формы с частотой, более высокой, чем основной тон. Любое периодическое колебание можно представить, как сумму основного тона и обертонов, причём частоты и амплитуды этих обертонов определяются как физическими свойствами колебательной системы, так и способом её возбуждения.

**Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП)** – мера химической активности элементов или их соединений в обратимых химических процессах, связанных с изменением заряда ионов в растворах, или называемый также редокс-потенциал (от английского RedOx – Reduction/Oxidation), характеризует степень активности электронов в окислительно-восстановительных реакциях, т.е. реакциях, связанных с присоединением или передачей электронов.

**Оптическая плотность** – мера поглощения света прозрачными объектами (такими, как фотоплёнка) или отражения света непрозрачными объектами (такими, как фотография). Вычисляется как десятичный логарифм отношения потока излучения, падающего на объект, к потоку излучения,

прошедшего через него (отразившегося), т. е. это есть логарифм от величины, обратной к коэффициенту пропускания (отражения).

**Освещённость** – физическая величина, характеризующая освещение поверхности, создаваемое световым потоком, падающим на поверхность. Единицей измерения освещённости в системе СИ служит люкс (1 люкс = 1 люмену на квадратный метр), в СГС — фот (один фот равен 10000 люксов).

Освещённость прямо пропорциональна силе света источника света. При удалении его от освещаемой поверхности её освещённость уменьшается обратно пропорционально квадрату расстояния.

**Плазма** (от греч. *πλάσμα* – вылепленное, оформленное) – в физике и химии полностью или частично ионизированный газ, который иногда называется четвёртым (после твёрдого, жидкого и газообразного) агрегатным состоянием вещества.

**Плоскостная хроматография** – включает в себя два вида: бумажную и тонкослойную. В бумажной хроматографии твёрдым носителем является специальная хроматографическая бумага, а методика, основанная на её применении, является распределительной, или осадочной, хроматографией. Бумажную хроматографию применяют в основном для разделения очень малых количеств веществ. Для идентификации и количественного определения веществ бумагу после окончания разделения обрабатывают подходящим реагентом, образующим с разделяемыми компонентами окрашенные соединения. Компоненты проявляются в виде пятен.

**Поглощение электромагнитного излучения** – процесс поглощения одного или нескольких фотонов другой частицей, в результате чего энергия фотонов переходит в энергию этой частицы. В макром мире это взаимодействие выглядит как переход электромагнитной энергии в другие виды энергии, например, в тепловую.

**Полихроматический свет** – содержит не только одну длину волны (как лазерное излучение), а достаточно широкий диапазон, включая видимый свет и часть инфракрасного диапазона. Длина волны света в данной системе

изменяется от 480 до 3400 нм. Данный электромагнитный спектр не содержит ультрафиолетового излучения.

**Полупроводниковый детектор** – прибор для регистрации частиц, основным элементом которого является кристалл полупроводника. Регистрируемая частица, проникая в кристалл, генерирует в нём дополнительные (неравновесные) электронно-дырочные пары. Носители заряда (электроны и дырки) под действием приложенного электрического поля «рассасываются», перемещаясь к электродам полупроводникового детектора. В результате в его внешней цепи возникает электрический импульс, который далее усиливается и регистрируется.

**Поляризатор** – устройство для получения полностью или (реже) частично поляризованного оптического излучения из излучения с произвольными поляризационными характеристиками.

**Поляриметрия** – методы физических исследований, основанные на измерении степени поляризации света и угла поворота плоскости поляризации света при прохождении его через оптически активные вещества. Угол поворота в растворах зависит от их концентрации, поэтому поляриметрия широко применяется для измерения концентрации оптически активных веществ (сахаров, крахмала и др.).

**Потенциал электрода** – разность электростатических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом. Возникновение электродного потенциала обусловлено пространственным разделением зарядов противоположного знака на границе раздела фаз и образованием двойного электрического слоя.

**Потенциометр** (от лат. *potentia*- сила и метр) – электроизмерительный компенсатор, прибор для определения электродвижущей силы (ЭДС) или напряжений компенсационным методом измерений. С использованием мер сопротивления он может применяться для измерения тока, мощности и других электрических величин, а с использованием соответствующих

измерительных преобразователей – для измерения различных неэлектрических величин (например, температуры, давления, состава газов).

**Потенциометрия** – электрохимический метод определения разнообразных физико-химических величин. Основан на измерении электродвижущих сил (или ЭДС) обратимых гальванических элементов. При этом используется зависимость электрического сигнала датчика (измерительный электрод) от состава анализируемого раствора.

**Предельно допустимая концентрация (ПДК)** – такая концентрация химических элементов и их соединений в окружающей среде, которая при повседневном влиянии в течение длительного времени на организм человека не вызывает патологических изменений или заболеваний, устанавливаемых современными методами исследований в любые сроки жизни настоящего и последующего поколений.

**Преломление света** – изменение направления распространения оптического излучения (света) при его прохождении через границу раздела двух сред.

**Призма Николя** – поляризационное устройство, в основе принципа действия которого лежат эффекты двойного лучепреломления и полного внутреннего отражения.

**Радиоактивный распад ядер** – испускание, выбрасывание с огромными скоростями из ядер атомов элементарных (атомных, субатомных) частиц, которые принято называть радиоактивными частицами или радиоактивным излучением. При этом ядро атома (а значит, и сам атом) одного химического элемента превращается в ядро атома (в атом) другого химического элемента; или один изотоп данного химического элемента превращается в другой изотоп того же элемента. Радиоактивный распад, как и все другие виды радиоактивных превращений, может быть естественным (самопроизвольным, спонтанным) и искусственным, вызванным попаданием в ядро стабильного атома какой-либо частицы извне.

**Радионуклиды** – радиоактивные атомы с данным массовым числом и атомным номером, а для изомерных атомов – и с определённым энергетическим состоянием атомного ядра. Радионуклиды широко применяются в народном хозяйстве, технике, науке и медицине. С их помощью изучают физиологические и биохимические процессы в норме и при патологии, а также закономерности миграции и обмена химических элементов в окружающей среде, организме животных и человека.

**Рассеивание** – изменение направления движения частиц в результате столкновений с другими частицами.

**Регистрирующее устройство** (регистратор) – прибор для автоматической записи на носитель информации данных, поступающих с датчиков или других технических средств. В измерительной технике – совокупность элементов средства измерений, которые регистрируют значение измеряемой или связанной с ней величины. В регистрирующих устройствах обычно предусматривается возможность привязки записываемых значений параметров к шкале реального времени. Кроме регистрирующих устройств, для записи данных существуют также устройства регистрации аудиовизуальной информации (магнитофоны, видеомагнитофоны, фото-, кино- и видеокамеры и т. д.).

**Резонанс** (фр. resonance, от лат. resono – откликаюсь) – явление резкого возрастания амплитуды вынужденных колебаний, которое наступает при приближении частоты внешнего воздействия к некоторым значениям (резонансным частотам), определяемым свойствами системы. Увеличение амплитуды – это лишь следствие резонанса, а причина – совпадение внешней (возбуждающей) частоты с внутренней (собственной) частотой колебательной системы. При помощи явления резонанса можно выделить и/или усилить даже весьма слабые периодические колебания.

**Резонансное излучение** – излучение, испускаемое системой связанных зарядов (например, атомом, атомным ядром), при котором частота излучения совпадает с частотой возбуждающего света. Резонансное излучение могут



испускать газы, жидкости и твёрдые тела, но наиболее чёткая картина наблюдается в атомных парах Hg, Cd, Na и др.

**Рентгеновская трубка** – электровакуумный прибор, служащий источником рентгеновского излучения. Такое излучение возникает при торможении электронов, испускаемых катодом, и их ударе об анод (антикатод); при этом энергия электронов, ускоренных сильным электрическим полем в пространстве между анодом и катодом, частично преобразуется в энергию рентгеновского излучения.

**Рентгеновское излучение** – электромагнитные волны, энергия фотонов которых лежит на шкале электромагнитных волн между ультрафиолетовым излучением и гамма-излучением, что соответствует длинам волн от  $10^{-2}$  до  $10^3$  Å (от  $10^{-12}$  до  $10^{-7}$  м).

**Светопоглощение** – уменьшение интенсивности оптического излучения при прохождении через какую-либо среду за счёт взаимодействия с ней, в результате которого световая энергия переходит в другие виды энергии или в оптическое излучение другого спектрального состава.

**Светопропускание** – отношение светового потока, проходящего сквозь стекло, к падающему световому потоку, выражаемое иллюминантом D65 со спектральной плотностью между 380 и 780 нм.

**Светофильтр** – устройство, меняющее спектральный состав и энергию падающего на него оптического излучения (света). Основной характеристикой светофильтра является спектральная зависимость его пропускания коэффициента  $t$  (или оптической плотности  $D = -\lg t$ ), т. е. зависимость  $t$  или  $D$  от частоты (длины волны) излучения.

**Сорбент** (от лат. *sorbens* – поглощающий) – твёрдые тела или жидкости, избирательно поглощающие (сорбирующие) из окружающей среды газы, пары или растворённые вещества. В зависимости от характера сорбции различают *абсорбенты* – тела, образующие с поглощённым веществом твёрдый или жидкий раствор, *адсорбенты* — тела, поглощающие (сгущающие) вещество на своей (обычно сильно развитой) поверхности, и

*химические поглотители*, которые связывают поглощаемое вещество, вступая с ним в химическое взаимодействие. Отдельную группу составляют *ионообменные сорбенты* (иониты), поглощающие из растворов ионы одного типа с выделением в раствор эквивалентного количества ионов другого типа. Широко используют активированный уголь, силикагель, оксид алюминия, диоксид кремния, различные ионообменные смолы, дибутилфталат и др.

**Спектр** (лат. Spectrum – призрак) – 1. Разноцветная полоса, получающаяся при прохождении светового луча через стеклянную призму или диффракционную решетку: солнечный спектр, или спектр солнца; спектр Сириуса; спектр водорода.

2. Распределение лучистой энергии, испускаемой каким-нибудь источником света, по длине волн.

**Спектр поглощения вещества** – зависимость интенсивности поглощённого веществом излучения (как электромагнитного, так и акустического) от частоты. Он связан с энергетическими переходами в веществе. Спектр поглощения характеризуется так называемым коэффициентом поглощения, который зависит от частоты и определяется как обратная величина к расстоянию, на котором интенсивность прошедшего потока излучения снижается в  $n$  раз. Для различных материалов коэффициент поглощения и его зависимость от длины волны различны.

**Спектральная чувствительность** – чувствительность фотоэлектрического приёмника, фотоматериала или какого-либо другого регистрирующего устройства или материала к монохроматическому излучению с заданной длиной волны.

**Спектральные линии** – линии в спектрах электромагнитного излучения атомов, молекул и других квантовых систем. Излучение, соответствующее данной спектральной линии, характеризуется определённой длиной волны (и, следовательно, частоты). Каждая спектральная линия отвечает определённому квантовому переходу. В

соответствии с направлением перехода различают спектральные линии поглощения и испускания.

**Спектральный состав** – оптическая область спектра электромагнитных излучений, состоящая из трёх участков: невидимых ультрафиолетовых излучений (длина волн 10 – 400 нм), видимых световых излучений (длина волн 400 – 750 нм), воспринимаемых глазом как свет, и невидимых инфракрасных излучений (длина волн 740 нм – 1-2 мм).

**Спектрограмма** – аналитический документ, характеризующий спектр излучения или спектр поглощения испытуемого вещества, полученный непосредственно на спектрографе (путём фоторегистрации или механической записи).

**Стандартные образцы** – образцы сравнения наивысшей теории: они тщательно приготовлены в относительно больших количествах, основательно проанализированы, получили официальное утверждение и включены в специальные реестры. Стандартные образцы бывают разного уровня; наиболее надёжны – *международные* (например, стандартные образцы, выпускаемые Евросоюзом); наиболее распространены – *национальные* (у нас это государственные стандартные образцы (ГСО)); бывают *отраслевые* (например, образцы, утвержденные Министерством здравоохранения и социального развития Российской Федерации); наименее надёжные – стандартные образцы, выпущенные и используемые на одном предприятии.

**Старение (фотоэлемента)** – необратимое уменьшение чувствительности с течением времени, происходящее в результате физико-химических изменений в сложном катоде.

**Стехиометрия** (от греч. stoicheion- первоначало, элемент и -метрия) – представление о количественных соотношениях между массами веществ, вступающих в химическую реакцию. Включает правила составления химических формул и уравнений. Основывается на законах Авогадро, Гей-Люссака, кратных отношений, сохранения массы, эквивалентов.

**Сухое сжигание (озоление)** – основано на нагревании органических веществ до высокой температуры при доступе воздуха. Сухое озоление производят в фарфоровых, кварцевых или платиновых тиглях.

**Термодинамика** – наука о наиболее общих свойствах макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и о процессах перехода между этими состояниями.

**Термопара** – это датчик температуры, состоящий из двух соединённых между собой разнородных электропроводящих элементов, обычно металлических проводников, реже полупроводников.

В сочетании с электроизмерительными приборами термопара образует термоэлектрический термометр, шкала которого градуируется непосредственно в градусах Кельвина или Цельсия.

**Тормозное излучение** – электромагнитное излучение, испускаемое заряженной частицей при её рассеянии (торможении) в электрическом поле.

**Угол вращения поляризованного света** – величина отклонения плоскости поляризации от начального положения, выраженная в угловых градусах. Величина угла зависит от природы оптически активного вещества, толщины слоя вещества, температуры и длины волны света. Величина угла вращения прямо пропорциональна толщине слоя.

**Ультрафиолетовая область (УФ-область) спектра** – примыкает к фиолетовому участку видимой области и продолжается в сторону коротких волн вплоть до рентгеновских лучей. В связи с некоторыми различиями в спектральных приборах и методах регистрации спектра её разделяют на три участка: область ближнего и среднего ультрафиолета ( $4000 - 2300 \text{ \AA}$ ), область дальнего ультрафиолета ( $2300 - 1850 \text{ \AA}$ ) и область вакуумного ультрафиолета ( $1850 - 50 \text{ \AA}$ ), излучение в которой поглощается воздухом.

**Утомляемость (фотоэлемента)** – резкое, но обратимое снижение его чувствительности при увеличении освещённости катода. Если фотоэлементу дать «отдохнуть» в темноте, его чувствительность восстановится.

**Флуоресценция** – спонтанное излучение вещества, возбуждённого за счёт любого вида энергии, кроме тепловой.

**Фотометрия** – 1) совокупность методов измерения энергетических характеристик электромагнитного излучения и световых величин: освещённости, силы света, светового потока, яркости и др.; 2) измерение интенсивности излучений и потоков заряженных частиц по величине почернения, вызываемого ими в светочувствительном слое.

**Фототок** – электрический ток, возникающий в фотоэлементе при воздействии света.

**Фотоэлектроколориметр (ФЭК)** – прибор для определения концентрации вещества в растворе по величине поглощения монохроматического света; в биологии и медицине используется, например, для качественного и количественного анализа биологически активных веществ и лекарственных средств.

**Фотоэлектронный умножитель (ФЭУ)** – электровакуумный прибор, в котором поток электронов, излучаемый фотокатодом под действием оптического излучения (фототок), усиливается в умножительной системе в результате вторичной электронной эмиссии; ток в цепи анода (коллектора вторичных электронов) значительно превышает первоначальный фототок (обычно в  $10^5$  раз и выше).

**Фотоэлемент** – прибор, в котором под действием падающего на него света возникает электродвижущая сила (фото-ЭДС). Различают фотоэлементы электровакуумные и полупроводниковые. Используют в автоматической контрольной и измерительной аппаратуре.

**Хроматография** (от греч. chroma, родительный падеж chromatós- цвет, краска и -графия) – физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении их компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную.

**Чувствительность** – способность объекта реагировать определённым образом на определённое малое воздействие, а также количественная характеристика этой способности.

**Штифт Нернста** – температурный излучатель для исследований и опытов в области инфракрасных лучей до 15 мкм. Для него характерны: стабильность работы, отсутствие продуктов сгорания, способных портить аппаратуру, простота использования и интенсивное излучение в рассматриваемой области. Он представляет собой тонкий стержень из различных металлических окислов, накаливаемый с помощью электрического тока. Используя для питания штифта аккумуляторы, можно достигнуть постоянного излучения. В состав стержня входят окислы, обладающие значительным избирательным инфракрасным излучением, например, окиси церия, тория, циркония и др.

**Щелевая диафрагма** – оптический прибор, непрозрачная преграда, ограничивающая поперечное сечение световых пучков в оптических системах (микроскоп, фотоаппарат, телескоп, дальномер и др.).

**ЭДС (электродвижущая сила)** – величина, характеризующая источник энергии неэлектростатической природы в электрической цепи, необходимый для поддержания в ней электрического тока. ЭДС численно равна работе по перемещению единичного положительного заряда вдоль замкнутой цепи. Полная ЭДС в цепи постоянного тока равна разности потенциалов на концах разомкнутой цепи. ЭДС индукции создаётся вихревым электрическим полем, порождаемым переменным магнитным полем. В системе СИ измеряется в вольтах.

**Электрический импульс** – кратковременный всплеск электрического напряжения или силы тока в определённом, конечном временном промежутке. Различают *видеоимпульсы* – единичные колебания какой-либо формы и *радиоимпульсы* – всплески высокочастотных колебаний. Видеоимпульсы бывают однополярные (отклонение только в одну сторону от нулевого потенциала) и двухполярные.

**Электрод** (от электро- и греч. hodos – путь) – конструктивный элемент электронного или электротехнического прибора (установки, устройства), служащий для гальванической связи участка электрической цепи, приходящегося на рабочую среду прибора (вакуум, газ, полупроводник, жидкость), с внешней цепью. Разновидности электродов: катод, фотокатод, анод, сетка, диод, сварочный, печной (в дуговых печах) и др.

**Электрод сравнения** – электрохимические системы, предназначенные для измерения электродных потенциалов. В качестве электрода сравнения может служить любой электрод в термодинамически равновесном состоянии, удовлетворяющий требованиям воспроизводимости, постоянства во времени всех характеристик и относительной простоты изготовления. Для водных электролитов наиболее часто применяют в качестве электродов сравнения водородный, каломельный, галогеносеребряный, оксидно-ртутный и хингидронный электроды.

**Электромагнитное излучение** (электромагнитные волны) – распространяющееся в пространстве возмущение (изменение состояния) электромагнитного поля (т.е. взаимодействующих друг с другом электрического и магнитного полей – радиоволны, начиная со сверхдлинных; инфракрасное излучение, видимый свет, ультрафиолетовое излучение, рентгеновское излучение и жесткое (гамма-излучение).

**Элюат** – раствор, выходящий из хроматографической колонки.

**Элюент** (газ-носитель) – газ (как правило, инертный, в основном используются водород, гелий, азот и аргон) в газовой хроматографии; в жидкостной хроматографии носителем является жидкость (как правило, органические растворители, вода и водные растворы используются в особых видах хроматографии).

**Элюентная хроматография** – динамический сорбционный метод разделения и анализа смесей веществ, а также изучения физико-химических свойств веществ. Метод основан на распределении веществ между двумя

фазами — неподвижной (твёрдая фаза или жидкость, связанная на инертном носителе) и подвижной (газовая или жидкая фаза, элюент).



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. – 489 с.
2. *Практикум по агрохимии* / под ред. Акад. РАСХН В.Г. Минеева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. – 687 с.
3. *Агрохимические* методы исследования почв / под ред. А.В. Соколова. – М., 1975.
4. *Гриндель Н.М.* Фотометрические методы в почвенном анализе. – М.: Изд-во МГУ, 1982. – 247 с.
5. *Русин Г.Г.* Физико-химические методы анализа в агрохимии. – М.: Агропромиздат, 1990. – 302 с.
6. *Спектральный* анализ чистых веществ. – СПб.: Химия, 1994. – 333 с.
7. *Энергодисперсионный* рентгенофлуоресцентный метод анализа растений: метод. рекомендации / ВАСХНИЛ. Почв. ин-т им. В.В. Докучаева. – М.: Наука, 1983. – 54 с.
8. *Юдин Ф.А.* Методика агрохимических исследований. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Колос, 1980. – 368 с.
9. *Роде А.А.* Система методов исследования в почвоведении. – Новосибирск: Наука, 1971. – 92 с.
10. *Хёфс Й.* Геохимия стабильных изотопов. – М.: Мир, 1983.
11. *Драго Р.* Физические методы в химии. – М.: Мир, 1981. – Т. 2.
12. *Гончаров Н.* Спектроскопические методы в геохимии: учеб. пособие / Н. Гончаров, М.Л. Зорина, С.М. Сухаржевский; под ред. В.Ф. Балабанова. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1982. – 292 с.
13. *Чичагова О.А.* Радиоуглеродное датирование гумуса почв. – М.: Наука, 1985. – 157 с.
14. *Воробьева Л.А.* Химический анализ почв. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 272 с.

15. Воробьёва Л.А. Теория и методы химического анализа почв. – М.: МГУ, 1995.
16. Орлов Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, Н.И. Суханова. – М.: Высш. шк., 2005. – 558 с.
17. Орлов Д.С. Практикум по химии гумуса / Д.С. Орлов, Л.А. Гришина. – М.: МГУ, 1981.
18. Вадюнина А.Ф. Методы исследования физических свойств почв / А.Ф. Вадюнина, З.А. Корчагина. – 3-е изд. – М.: Агропромиздат, 1986.
19. Горбунов Н.И. Минералогия и коллоидная химия почв. – М.: Изд-во АН СССР, 1974.
20. Зырин Н.Г. Физико-химические методы исследования почв / Н.Г. Зырин, Д.С. Орлов. – М.: МГУ, 1980.
21. Карпухин А.И. Применение гелевой хроматографии в почвенных исследованиях. – М.: МСХА, 1984.
22. Кончиц В.А. Применение ИК-спектроскопии для исследования органического вещества почв / В.А. Кончиц, В.А. Черников. – М.: МСХА, 1990.
23. Практикум по почвоведению / под ред. И.С. Кауричева. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Агропромиздат, 1986. – 336 с.
24. Ревут И.Б. Физика почв. – Изд. 2-е. – Л.: Колос, 1972. – 368 с.
25. Пискунов А.С. Методы агрохимических исследований. – М.: КолосС, 2004. – 312 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение.....                                                                                         | 3  |
| 1. Спектроскопические (оптические) методы анализа.....                                                | 4  |
| 1.1. Спектрофотометрия.....                                                                           | 5  |
| 1.1.1. Двухлучевые приборы.....                                                                       | 7  |
| 1.1.2. Однолучевые приборы.....                                                                       | 10 |
| 1.2. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ААС).....                                                | 14 |
| 1.3. Спектроскопия в ближней ИК-области.....                                                          | 17 |
| Контрольные вопросы и задания.....                                                                    | 20 |
| 2. Поляриметрические методы анализа.....                                                              | 20 |
| 3. Ионометрические методы анализа.....                                                                | 26 |
| 4. Рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА).....                                                    | 30 |
| 5. Атомно-эмиссионный метод анализа с использованием спектрометра с индуктивно связанной плазмой..... | 40 |
| 6. Нейтронно-активационный метод анализа растений.....                                                | 44 |
| 7. Метод сухого сжигания в высокотемпературной печи.....                                              | 49 |
| 8. Хроматографические методы анализа.....                                                             | 53 |
| 9. Правила отбора и хранения образцов.....                                                            | 59 |
| Словарь терминов и определений.....                                                                   | 62 |
| Библиографический список.....                                                                         | 78 |

Составители: Семендяева Нина Вячеславовна  
Галеева Любовь Павловна  
Мармулев Алексей Николаевич

## ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЧВ И РАСТЕНИЙ

Учебно-методическое пособие

Редактор Т.К. Коробкова

Подписано в печать 2022 г. Формат 60x84 1/16  
Объём 6,8 уч.-изд. л., усл. печ. л.  
Тираж 50 экз. Изд. № 131 Заказ №

---

Отпечатано в издательстве  
Новосибирского государственного аграрного университета  
630039, Новосибирск, ул. Добролюбова, 160, кааб. 106.  
Тел./факс (383) 267-09-10. E-mail: 2134539@mail.ru