

ЗМІНИ ГРАНУЛОМЕТРИЧНОГО СКЛАДУ ҐРУНТУ ВНАСЛІДОК ПІДКИСЛЕННЯ ПІД ЧАС ВИГОТОВЛЕННЯ СТАНДАРТНИХ ЗРАЗКІВ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ-МЕТАЛІВ

СЕМЕНЦОВА К.О. – провідний інженер

orcid.org/0000-0002-4898-0314

Навчально-науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О.Н. Соколовського»

Постановка проблеми. Стандартний зразок ґрунту, з відомим вмістом мікроелементів-металів, необхідний для рутинної роботи в лабораторіях. Використання таких зразків забезпечує якість виконання аналітичних робіт.

Виготовлення стандартних зразків ґрунту потребує особливої уваги, що до ґрунтового матеріалу. Ґрунт – складний об'єкт дослідження, це обумовлено особливостями його фізико-хімічних властивостей та вмістом мікроелементів. При визначенні в ґрунтах доступної для рослин форм мікроелементів необхідно враховувати, те що їх вміст в ґрунтах досить невеликий, а якість результатів аналізу ґрунту характеризується точністю отриманих результатів.

Існує проблема більш точного визначення вмісту мікроелементів-металів, концентрація яких відповідає фоновому рівню. Використання таких стандартних зразків дозволяє визначати концентрацію мікроелементів-металів без додаткового концентрування, що зменшує похибку визначення і дає можливість працювати з маленькими наважками.

В деяких випадках стандартний зразок ґрунту, атестований на вміст мікроелементів-металів може бути штучно створений методом добавок за ДСТУ-Н ISO Guide 35 [1]. Особливості застосування методу введення добавок полягає в необхідності досягнення комутабельності (термін «*комутабельності (commutability)*» означає властивість матеріалу, що забезпечує правильність одержуваних результатів на будь-якому етапі дослідження), достатньої однорідності і стабільності ґрунтового матеріалу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Останнім часом необхідність підтвердження технічної компетентності вимірювальних лабораторій набуває все більшого значення в зв'язку з прийняттям цілого ряду нормативних документів, направлених на гармонізацію національного законодавства з міжнародним. Для реалізації на практиці принципів, закладених в законах України «Про технічні регламенти та процедури оцінки відповідності» від 05.06.2014 року, «Про метрологію та метрологічну діяльність» від 05.06.2014 року, «Про державний контроль за використанням та охороною земель» від 19.06.2003 року, перш за все, необхідно, щоб використовувана інформація була достовірною.

Складовою частиною забезпечення якості аналітичних робіт є використання стандартних зразків складу речовин. В світі такі зразки називають сертифікованими референтними матеріалами (certified reference material – CRM). CRM – матеріал, достатньо однорідний та стабільний щодо певних властивостей для того, щоб

використовувати його під час вимірювання або оцінювання якісних властивостей у відповідності з передбачуваним призначенням.

У провідних країнах, наприклад, у США (NIST (the National Institute of Standards and Technology) – Національний інститут еталонів та технологій); Німеччині (BAM (Federal Institute for Materials Research and Testing) – Федеральний інститут дослідження матеріалів та випробувань), Великобританії, Бельгії (Спільний дослідницький центр європейської комісії в будинку науки сервісу), Італії, Китаї протягом 20 років розробляються стандартні зразки ґрунтів атестовані на вміст мікроелементів-металів. В Україні такі стандартні зразки було виготовлено ДУ «Інститут охорони ґрунтів» але їхнє використання обмежується значеннями похибок атестованих метрологічних характеристик, що, згідно з технічною документацією, перевищують 20%. Використання закордонних стандартних зразків, атестованих на вміст мікроелементів-металів у наукових дослідженнях в Україні та у повсякденній практиці вимірювальних лабораторій ускладнюється необхідністю проходження процедури визнання таких стандартних зразків як національних та надзвичайно високою ринковою вартістю.

Кожен стандартний зразок має конкретну сферу застосування, яка визначає вимоги до його якості. В країнах Євросоюзу та США СЗ складу речовин і матеріалів виготовляють з природних матеріалів, аналогічних потенційним об'єктам випробувань, виконуючи їх метрологічну атестацію за показниками якості та токсикологічними показниками. Існує також проблема більш точного визначення вмісту мікроелементів-металів, концентрація яких відповідає фоновому рівню. Використання таких стандартних зразків дозволяє визначати концентрацію мікроелементів-металів без додаткового концентрування, що зменшує похибку визначення і дає можливість працювати з маленькими наважками.

Мета статті. Створити методичний підхід щодо процедури приготування стандартних зразків ґрунту з відомим вмістом мікроелементів-металів методом добавки. Та дослідити вплив нітратних солей на гранулометричний склад під час цієї процедури.

Об'єкти та методи. Об'єктом дослідження було обрано ґрунтовий матеріал чорнозему типового важкосуглинкового (поверхневий шар 0–30 см) відібраного з однієї з контрольних ділянок дослідного поля ДП «ДГ «Граківське»» ННЦ «ІГА імені О.Н. Соколовського».

Процедура виготовлення стандартних зразків з відомим вмістом мікроелементів-металів передбачає: відбір ґрунтового матеріалу, внесення мікроелементів в ґрун-

товий матеріал методом «добавки», висушування та подрібнення.

Ґрунтовий матеріал пройшов такі етапи підготовки за ДСТУ ISO 10381-1:2004 [9], а саме сушіння, подрібнення, просіювання.

Висушування ґрунтового матеріалу проводили у спеціально відведеному приміщенні. Обов'язковою вимогою до приміщення у цьому випадку є низька вологість повітря та якісна примусова вентиляція [10].

Лабораторний дослід полягав у тому що у відібраний ґрунтовий зразок додаються елементи-метали у вигляді молярних розчинів нітратів таких солей: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ із розрахованим вмістом елементів, який більше від їх фонового значення у 2,5 разів. Дослід проводився протягом року з підтримання постійної вологи [2]. Оскільки, вологість ґрунту впливає на розчинність, переміщення та ефективне накопичення мікроелементів-металів.

На рисунку 1 процес приготування розчинів для внесення мікроелементів.



Рис. 1. Реактиви та їх розчини



Рис. 2. Розфасування ґрунтового зразка



Рис. 3. Внесення мікроелементів металів в ґрунтовий зразок



Рис. 4. Перенесення ґрунту з відомим вмістом мікроелементів в контейнер



Рис. 5. Загальний вид зразків ґрунту

Наступним етапом було внесення розчинів нітратів мікроелементів металів в ґрунтові проби. Ґрунт було розфасовано по 2 кг (Рис. 2).

Ретельно перемішавши, внесли необхідну кількість мікроелементів (Рис. 3). Після чого помістили підготовлений ґрунт в пластикові контейнери для подальшого компостування (Рис. 4, Рис. 5).

Після року компостування було проведено відбір зразків. З кожного варіанту дослідів відібрано приблизно 100 г ґрунту. Після цього визначено вміст в ґрунті рухомих форм мікроелементів за: [4; 3; 5; 6], та визначено гранулометричний склад ґрунту методом піпетки за модифікації А.Н. Качинського [7].

Результати та обговорення. На малюнках 6 та 7 наведено дані до та після року компостування вмісту мікроелементів-металів в ацетат-амонійній буферній витяжці і гранулометричного складу.

Аналізуючи отримані дані (табл. 1 та рис. 6), бачимо що Co збільшився 1,6 разів, Cu – 7,9 разів, Mn – 2,22 разів, Zn 100,4 разів. Все це можна пояснити тим, що основна частина мікроелементів легких мінералів в більшості ґрунтів входить не в решітки легких мінералів, а в плівки, котрі їх покривають, що мікроелементи накопичуються в глинистих мінералах ґрунту так, що частка мікроелементів у мулистій фракції досягає половини і більше від їх загального вмісту, і концентрація, наприклад, Mn у складі плівок легких мінералів в 4–15 разів, а Cu в оксидних залізистих плівках майже вдвічі більша, ніж концентрація елементів в ґрунтах в цілому. А такий елемент як Zn присутній у силікатах, заміщуючи магній, і при кислому середовищі він стає найбільш рухомих [2]. Істотна частка мікро-

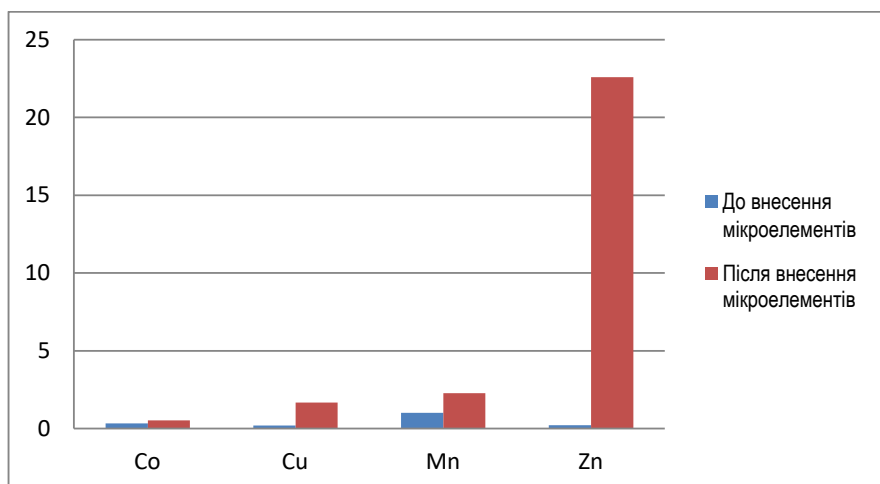


Рис. 6. Вміст мікроелементів-металів за ДСТУ 4770.1,2,5,6:2007, мг/кг

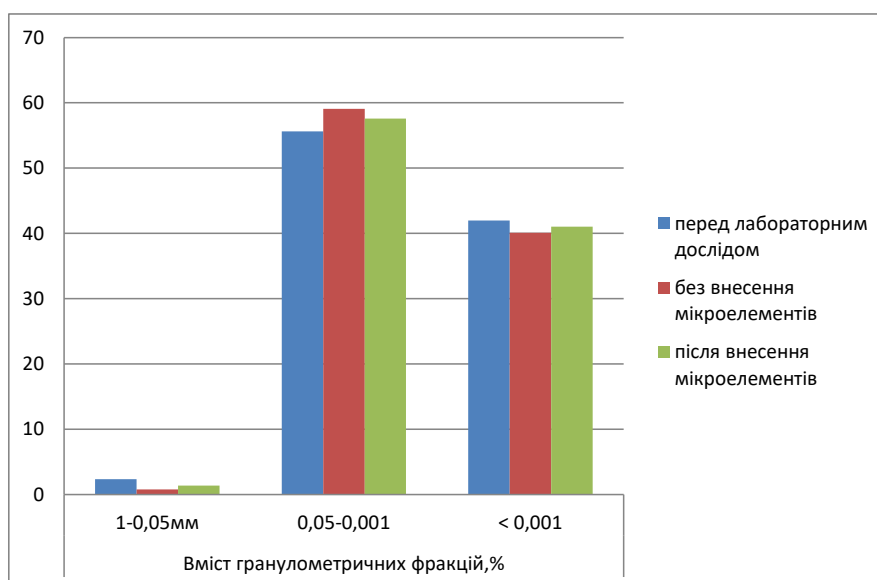


Рис. 7. Гранулометричний склад ґрунту за ДСТУ 4730:2007, %

елементів в ґрунтах – 30–60% від загального запасу в ґрунті – утримується його дрібними, тонкодисперсними фракціями.

Тобто після внесення розчинів солей ми підкислили ґрунтовий зразок, і тим самим зруйнували тонкодисперсні фракції. На основі цих досліджень було прийнято рішення дослідити чи змінився гранулометричний склад ґрунту під час проведення аналізу. На рисунку 7 представлені отримані результати.

З отриманих результатів ми бачимо що фракції 1–0,05 мм зменшилися від 67% – 41%, фракції 0,05–0,001 збільшилися 6,2% – 3,5%, фракції < 0,001 зменшилися 4,5% – 2,3%.

Отже, внесення в ґрунтовий матеріал нітратних солей таких мікроелементів як кобальт, купрум, марганець та цинк впливає на гранулометричний склад, зменшивши його тонкодисперсні фракції (<0,001 мм) та зменшивши фракції фізичного піску (1–0,05 мм). Це дає

нам можливість стверджувати що, під впливом солей зруйнувалися легкі та глинисті мінерали ґрунту, і частка мікроелементів у ґрунтовому матеріалі збільшився у 7,9 разів – Cu, та 100,4 разів – Zn.

Висновки.

Встановлено, що можна використовувати нітратні солі при приготуванні ґрунтового матеріалу для виготовлення стандартних зразків, з відомим вмістом мікроелементів-металів методом добавок. Це підтверджено збільшенням Co – 1,6 разів, Cu – 7,9 разів, Mn – 2,22 разів, Zn – 100,4 разів.

Створено методичний підхід щодо процедури приготування стандартних зразків ґрунту з відомим вмістом мікроелементів-металів методом добавки.

Встановлено, що використання солей впливає на зміну гранулометричного складу під час процедури приготування стандартного зразку ґрунту з відомим вмістом мікроелементів-металів методом добавки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. ДСТУ-Н ISO Guide 35:2018 Референтні матеріали. Рекомендації з характеризування та оцінювання однорідності та стабільності (ISO Guide 35:2017, IDT). [НА ЗАМІНУ ДСТУ-Н ISO Guide 35:2006, чинний від 2020-01-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2018. 96 с.
2. В.В. Медведев, Т.Н. Лактионова, Л.В. Донцова. Водные свойства почв Украины и влагообеспеченность сельскохозяйственных культур. Харьков, 2011.
3. Кабата – Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М. : Мир, 1989. 438 с.
4. ДСТУ 4770.5:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук кобальту в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектروفотометрії. [Чинний від 2009-01-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2007. 14 с.
5. ДСТУ 4770.1:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук марганцю в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектروفотометрії. [Чинний від 2009-01-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2007. 14 с.
6. ДСТУ 4770.6:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук міді в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектروفотометрії. [Чинний від 2009-01-01/ Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2007. 14 с.
7. ДСТУ 4770.2:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук цинку в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектروفотометрії. [Чинний від 2009-01-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2007. 14 с.
8. ДСТУ 4730:2007 Якість ґрунту. Визначення гранулометричного складу методом піпетки за модифікації А.Н. Качинського. [Чинний від 2008-01-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2007. 14 с.
9. ДСТУ ISO 10381-1:2004 Якість ґрунту. Відбирання проб. Частина 1. Настанови щодо складання програм відбирання проб (ISO 10381-1:2002, IDT) [Чинний від 2006-04-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2003. 31 с.
10. Розробка наукових і прикладних основ створення і впровадження стандартних зразків складу та властивостей ґрунтів: звіт про НДР (заключний) / ННЦ «ІГА імені О.Н. Соколовського»; керів. Балюк С.А.; викон.: Бородіна Я.В. [та ін.]. Харків. 2010. 34 с.
3. Kabata – Pendyas A., Pendyas Kh. (1989). Mikroelementy v pochvah i rasteniyah [Microelements in soils and plants]. Moscow : Mir [in Russian].
4. Yakist gruntu. Vyznachennia vmistu rukhomykh spoluk kobaltu v grunti v bufernii amoniino-atsetatnii vytiashztsi z pH 4,8 metodom atomno-absorbtsiinoi spektrofotometrii [Soil quality. Determination of the content of mobile cobalt compounds in the soil in a buffer ammonium acetate extract with pH 4.8 by the method of atomic absorption spectrophotometry]. (2007). DSTU 4770.5:2007 from 01 January 2009. Kyiv : Derzhspozhyvstandart Ukrainy [in Ukrainian].
5. Yakist gruntu. Vyznachennia vmistu rukhomykh spoluk marhantsiu v grunti v bufernii amoniino-atsetatnii vytiashztsi z pH 4,8 metodom atomno-absorbtsiinoi spektrofotometrii [Soil quality. Determination of the content of mobile manganese compounds in the soil in a buffer ammonium acetate extract with pH 4.8 by the method of atomic absorption spectrophotometry]. (2007). DSTU 4770.1:2007 from 01 January 2009. Kyiv : Derzhspozhyvstandart Ukrainy [in Ukrainian].
6. Yakist gruntu. Vyznachennia vmistu rukhomykh spoluk midi v grunti v bufernii amoniino-atsetatnii vytiashztsi z pH 4,8 metodom atomno-absorbtsiinoi spektrofotometrii [Soil quality. Determination of the content of mobile copper compounds in the soil in a buffer ammonium acetate extract with pH 4.8 by the method of atomic absorption spectrophotometry]. (2007). DSTU 4770.6:2007 from 01 January 2009. Kyiv : Derzhspozhyvstandart Ukrainy [in Ukrainian].
7. Yakist gruntu. Vyznachennia vmistu rukhomykh spoluk tsynku v grunti v bufernii amoniino-atsetatnii vytiashztsi z pH 4,8 metodom atomno-absorbtsiinoi spektrofotometrii [Soil quality. Determination of the content of mobile zinc compounds in the soil in a buffer ammonium acetate extract with pH 4.8 by the method of atomic absorption spectrophotometry]. (2007). DSTU 4770.2:2007 from 01 January 2009. Kyiv : Derzhspozhyvstandart Ukrainy [in Ukrainian].
8. Yakist gruntu. Vyznachennia hranulometrychnoho skladu metodom pipetky za modyfikatsii A.N. Kachynskoho [Soil quality. Determination of the granulometric composition by the pipette method with the modifications of A.N. Kaczynski]. (2007). DSTU 4730:2007 from 01 January 2008. Kyiv : Derzhspozhyvstandart Ukrainy [in Ukrainian].
9. Yakist gruntu. Vidbyrannia prob. Chastyna 1. Nastanovy shchodo skladannia prohram vidbyrannia prob [Soil quality. Sampling of samples. Part 1. Guidelines for drawing up sampling programs]. (2003). DSTU ISO 10381-1:2004 (ISO 10381-1:2002, IDT) from 01 April 2006. Kyiv : Derzhspozhyvstandart Ukrainy [in Ukrainian].
10. Baliuk S.A.; vykon.: Borodina Ya.V. [ta in.]. (2010). Rozrobka naukovykh i prykladnykh osnov stvorenia i vprovadzhenia standartnykh zrazkiv skladu ta vlastyvostei gruntiv: zvit pro NDR (zakliuchnyi) [Development of scientific and applied foundations for the creation and implementation of standard samples of soil composition and properties: report on the NDR (final)] Kharkiv : NSC "Institute for Soil Science and Agrochemistry Research named after O.N. Sokolovsky" [in Ukrainian].

REFERENCES:

1. Referentni materialy. Rekomendatsii z kharakteryzuvannia ta otsiniuvannia odnoridnosti ta stabilnosti [Reference materials. Recommendations for characterizing and evaluating homogeneity and stability]. (2018). DSTU-N ISO Guide 35:2018 (ISO Guide 35:2017, IDT) from 01 January 2020. Kyiv : Derzhspozhyvstandart Ukrainy [in Ukrainian].
2. Medvedev V.V., Laktyonova T.N., Dontsova L.V. (2011). Vodnyie svoystva pochv Ukrainy i valagoobespechenost selskohozyaystvennykh kultur [Water properties of soils in Ukraine and moisture supply of agricultural crops]. Kharkiv [in Russian].

Семенцова К.О. Зміни гранулометричного складу ґрунту внаслідок підкислення під час виготовлення стандартних зразків мікроелементів-металів

Мета роботи. Дослідити вплив нітратних солей, таких елементів як кобальт, мідь, марганець та цинк на накопичення цих елементів-металів в ґрунті та чи змінюється його гранулометричний склад під час процедури приготування стандартного зразку ґрунту з відомим вмістом мікроелементів-металів методом добавки.

Об'єкт дослідження. Ґрунтовий матеріал для виготовлення стандартного зразка складу (вміст мікроелементів-металів) чорноземі типового важкосуглинкового (поверхневий шар 0–30 см) відібраного з однієї з контрольних ділянок дослідного поля ДП «ДГ «Граківське»» ННЦ «ІГА імені О.Н. Соколовського».

Методи дослідження. Лабораторні методи досліджень. Підготовка ґрунтового зразка за ДСТУ-Н ISO Guide 35:2018 методом добавок. Для визначення гранулометричного складу ґрунту використовувався метод піпетки за модифікації А.Н. Качинського ДСТУ 4730:2007. Для визначення вмісту мікроелементів-металів був використаний метод атомно-абсорбційної спектrophотометрії на приладі САТУРН-4 (виробник Україна) за ДСТУ 4770.1,2,5,6:2007.

Результати. Встановлено, що підкислення ґрунту нітратними солями, таких елементів як кобальт, мідь, марганець та цинк впливає на накопичення цих елементів-металів в ґрунті. Спостерігається зміна його гранулометричного складу під час процедури приготування стандартного зразку ґрунту з відомим вмістом мікроелементів-металів методом добавки.

Висновки. Встановлено, що можна використовувати нітратні солі при приготуванні ґрунтового матеріалу для виготовлення стандартних зразків, з відомим вмістом мікроелементів-металів методом добавок. Це підтверджено збільшенням Co – 1,6 разів, Cu – 7,9 разів, Mn – 2,22 разів, Zn – 100,4 разів.

Створено методичний підхід щодо процедури приготування стандартних зразків ґрунту з відомим вмістом мікроелементів-металів методом добавки.

Встановлено, що використання солей впливає на зміну гранулометричного складу під час процедури приготування стандартного зразку ґрунту з відомим вмістом мікроелементів-металів методом добавки.

Ключові слова: стандартний зразок, мікроелементи-метали, процедура приготування ґрунтового матеріалу.

Sementsova K.O. Changes in the granulometric composition of the soil due to acidification during the production of reference materials of microelements-metals

Purpose. To investigate the influence of nitrate salts, elements such as cobalt, copper, manganese and zinc on the accumulation of these elements-metals in the soil and whether its granulometric composition changes during the procedure of preparing a standard soil sample with a known content of trace elements-metals by the additive method.

Object. Soil material for the production of reference materials of the composition (content of trace elements-metals) of a typical heavy loamy chernozem (surface layer 0–30 cm) selected from one of the control plots of the experimental field of the SE "DG "Grakivske"" National Scientific Centre "Institute for Soil Science and Agriculture Researches n. a. O.N. Sokolovsky".

Methods. Laboratory research methods. Preparation reference materials of a soil according to DSTU-N ISO Guide 35:2018 by the method of additives. To determine the granulometric composition of the soil, the pipette method was used as modified by A.N. Kachynsky DSTU 4730:2007. To determine the content of trace elements-metals, the method of atomic absorption spectrophotometry was used on the SATURN-4 device (manufactured by Ukraine) according to DSTU 4770.1,2,5,6:2007.

Results. It has been established that acidification of the soil with nitrate salts, such elements as cobalt, copper, manganese and zinc affects the accumulation of these metal elements in the soil. A change in its granulometric composition is observed during the procedure of preparation of reference materials of soil with a known content of microelements-metals by the additive method.

Findings. It has been established that it is possible to use nitrate salts in the preparation of soil material for the production of reference materials with a known content of trace metal elements by the additive method. This is confirmed by the increase of Co – 1.6 times, Cu – 7.9 times, Mn – 2.22 times, Zn – 100.4 times.

A methodical approach has been created regarding the procedure for preparing reference materials of soil with a known content of microelements-metals by the addition method.

It was established that the use of salts affects the change in particle size composition during the procedure of preparing a reference materials with a known content of trace elements-metals by the additive method.

Key words: reference materials, minerals, metals, soil preparation procedure material.