
**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА**

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



КАРПУХИНА ЕВГЕНИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К АНАЛИЗУ
АГРОХИМИКАТОВ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ БУРОГО УГЛЯ МЕТОДАМИ
ИК- И ОПТИЧЕСКОЙ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность – 1.4.2 Аналитическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н, доц., проф. РАН

Проскурнин М.А.

Москва 2025

Оглавление

Оглавление	2
Список обозначений и сокращений.....	5
Введение	8
Глава 1. Современное состояние исследований состава гуминовых веществ и методов их определения (обзор литературы)	15
1.1 Происхождение и терминология ГВ.....	15
1.2 Классификация ГВ.....	19
1.3 Методы анализа ГВ	21
1.3.1. Экстракция и гравиметрия.....	22
1.3.2. Колориметрия.....	23
1.3.3. УФ и видимая спектроскопия.....	23
1.3.4. Хемилюминесцентная спектроскопия	24
1.3.5. ИК-спектроскопия	24
Глава 2. Методы анализа агрохимикатов на основе ГВ (обзор литературы)	27
2.1. Агрохимикаты на основе ГВ.....	27
2.2. Определение лигносульфонатов в гуматных агрохимикатах.....	30
2.3. Определение мочевины в гуматных агрохимикатах	35
2.4. Определение тяжёлых металлов в гуматных агрохимикатах.....	37
2.5. Подходы к анализу биологически активных добавок на основе ГВ. Минеральный состав ГВ как компонентов БАД и лекарственных средств.....	39
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ РАБОТЫ	42
Глава 3. Объекты, оборудование и методики анализа	44
3.1. Объекты	44
3.2. Реактивы, растворы	44
3.3. Оборудование.....	46
3.3.1. ИК, НПВО-ИК	46
3.3.2. Анализатор влажности.....	46
3.3.3. Анализ общего углерода.....	47
3.3.4. ИСП-АЭС	47
3.3.5. Другое оборудование	48
3.4. Методики	50
3.4.1. Общая методика приготовления растворов.....	50
3.4.2. Приготовление водных растворов индивидуальных гуматов	50

3.4.3.	Выбор условий центрифугирования растворов гуматов для количественного определения лигносульфонатов в присутствии гумата	51
3.4.4.	Градуировочные и модельные растворы гумата и лигносульфоната	51
3.4.5.	Градуировочные и модельные растворы гумата и мочевины	51
3.4.6.	Определение общего углерода.....	51
3.4.7.	Методики разложения гуматов для элементного анализа	52
3.5.	Обработка данных	54
3.5.1.	Общие моменты обработки ИК-спектров.....	54
3.5.2.	Обработка ИК-спектров в смесях с лигносульфонатами.....	54
3.5.3.	Варианты обработки спектров в смесях с мочевиной.....	55
3.5.4.	Обработка данных элементного анализа	55
3.5.5.	Статистическая обработка данных	56
Глава 4.	Определение солей гуминовых кислот.....	61
4.1.	Идентификация полос солей ГК в ИК-спектрах.....	61
4.2.	Количественное определение, выбор полос и оценка чувствительности	66
4.3.	Определение силикатов из ИК-спектров солей ГК	72
	Заключение из главы 4	76
Глава 5.	Определение лигносульфонатов и солей ГК в агрохимикатах на основе солей гуминовых кислот методами ИК-спектроскопии.....	78
5.1.	Идентификация полос ИК-спектров гуматов и лигносульфоната.....	79
5.2.	Выбор условий количественного определения.....	82
5.3.	Обработка ИК-полос.....	85
5.4.	Определение лигносульфоната в индивидуальных растворах.....	86
5.5.	Количественное определение лигносульфонатов в смесях с гуматами	86
5.6.	Количественное определение гуматов в смесях лигносульфонатов	90
	Заключение из главы 5	91
Глава 6.	Определение мочевины и солей ГК в агрохимикатах на основе солей гуминовых кислот методом ИК-спектроскопии	93
6.1.	Спектры индивидуальных соединений и выбор условий анализа.....	93
6.2.	Определение мочевины и гуматов в агрохимикатах.....	97
6.2.1.	Построение градуировочных графиков.....	97
6.2.2.	Определение мочевины в присутствии гумата.....	99
6.2.3.	Определение гумата в присутствии мочевины.....	100
6.2.4.	Определение мочевины и гумата методом Фирордта	101

6.2.5. Определение мочевины и гумата в коммерческих удобрениях методом Фирордта.....	102
Заключение из главы 6	105
Глава 7. Определение металлов в гуминовых препаратах при помощи ИСП–АЭС 106	
7.1. Особенности пробоподготовки для анализа гуминовых веществ	111
7.2. Определение валового состава прямым вводом коллоидных растворов солей ГК без разложения	113
7.3. Определение валового состава методом сухого озоления с последующим сплавлением с метаборатом	114
7.4. Определение водорастворимых форм элементов в ГВ	115
7.5. Определение форм элементов при кипячении в азотной кислоте	116
7.6. Определение форм элементов при обработке азотной кислотой при 250 °С	117
7.7. Сравнение методов пробоподготовки и элементного состава образцов солей ГК	119
7.8. Минеральный состав ГВ как компонентов биологически активных добавок и лекарственных средств	128
7.9. Стандартные образцы	130
Заключение из главы 7	132
Заключение.....	134
Выводы	137
Список литературы.....	139
Приложения.....	151

Список обозначений и сокращений

БАД — биологически активная добавка;

ГВ — гуминовые вещества;

ГК — гуминовые кислоты;

ИК — инфракрасное излучение;

ИСП-АЭС — атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, она же оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ОЭС-ИСП);

ЛС — лигносульфонаты;

НПВО — нарушенное полное внутреннее отражение;

ОО — образец для оценивания;

ООК — образец оперативного контроля;

ПО — программное обеспечение;

СКО — среднее квадратическое отклонение;

ФК — фульвовые кислоты (фульвокислоты);

$\pm \Delta$ — границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике, находится с принятой вероятностью P ;

$\pm \Delta_{\text{л}}$ — границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, получаемых в конкретной лаборатории при реализации методики, находится с принятой вероятностью P ;

$\sigma(\Delta)$ — СКО погрешности результатов анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих данную методику анализа (СКО погрешности методики анализа);

$\sigma(\Delta_{\text{л}})$ — СКО погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики;

$\Delta_{\text{ат}}$ — погрешность аттестованного значения ОО;

σ_{c_l} — СКО неисключенной систематической погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории;

σ_{n_l} — СКО результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости, полученных в конкретной лаборатории;

σ_R — СКО всех результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости (СКО воспроизводимости);

σ_{R_l} — СКО результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности в конкретной лаборатории;

σ_r — СКО результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости (СКО повторяемости);

b — свободный коэффициент линейной функции;

$C_{ат}$ — аттестованное значение ОО;

c_r и $c_{лс}$ — концентрации гумата и ЛС в растворе;

f — число степеней свободы;

I — высота пика;

k — угловой коэффициент линейной функции;

L — число контрольных процедур;

N — объем партии результатов анализа рабочих проб;

n — число результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений) для результата анализа;

P — доверительная вероятность;

$Q(P, n)$ — коэффициент, зависящий от числа контрольных определений n и доверительной вероятности P .

R — предел воспроизводимости (для двух результатов анализа);

R_d — предел внутрилабораторной прецизионности (для двух результатов анализа);

r_n — предел повторяемости для n результатов параллельных определений, установленных методикой анализа;

r_{n_d} — предел повторяемости для n результатов параллельных определений, установленных методикой анализа, полученных в конкретной лаборатории;

S_0 — стандартное отклонение фона;

U — расширенная неопределенность, принятая для любого результата из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике;

X — результат единичного анализа, результат контрольного определения;

X_{cp} — среднеарифметическое значение результатов анализа, результатов контрольных измерений.

Введение

Актуальность темы.

Гуминовые вещества (ГВ) представляют собой многокомпонентную смесь, состоящую, по меньшей мере, из сотен тысяч органических соединений различной молекулярной массы и структуры. Эта смесь образуется в результате сложной биогеохимической трансформации природного живого органического вещества. ГВ присутствуют практически во всех компонентах биосферы — воде, почве, литосфере — и играют очень важную роль в поддержании углеродного баланса планеты и в целом жизни на ней.

В последние десятилетия, в связи с тенденциями перехода к устойчивому и экологичному земледелию, производители активно разрабатывают различные линейки агрохимикатов на основе ГВ, в том числе комплексных удобрений в виде концентрированных водных растворов гуматов, солей гуминовых кислот (ГК). Наиболее распространенными добавками в таких агрохимикатах являются лигно-сульфонаты (ЛС) и мочевины. Основные источники ГВ — это почвы, торф и бурый уголь. При этом только торф и, особенно, бурый уголь являются промышленно значимыми источниками солей ГК для создания агрохимикатов. При этом возникает ряд химико-аналитических задач. Во-первых, это контроль качества получаемых одним производителем агрохимикатов с точки зрения воспроизводимости их качественного и количественного состава. Во-вторых, необходимость независимого контроля состава агрохимикатов, получаемых разными поставщиками, в том числе и с точки зрения выявления незаявленных компонентов.

Необходимость решения этих задач вызывает потребность в разработке соответствующих методик химического анализа солей ГК и агрохимикатов на их основе. При этом эти методики должны быть относительно простыми, экспрессными и по возможности недорогими. Ключевая проблема заключается в сложности состава солей ГК и невозможности на текущем этапе развития аналитической химии их разделения до индивидуальных компонентов с трудозатратами, адекватными рутинным методикам контроля качества.

ИК-спектроскопия является наиболее перспективным методом количественного анализа препаратов на основе ГВ благодаря ряду преимуществ. Это — относительно недорогой метод молекулярного анализа, который не требует значитель-

ной пробоподготовки и не разрушает образец, что исключает потери и изменения состава определяемого компонента. ИК-спектроскопия позволяет анализировать водные растворы с высоким содержанием компонентов без предварительного разбавления. Чувствительность метода к большинству функциональных групп обеспечивает определение веществ нестехиометрического состава при сохранении селективности анализа сложных смесей. Однако успешное применение ИК-спектроскопии для сложных смесей требует разработки соответствующих методик пробоподготовки.

Как известно, в состав ГВ входит значительное количество элементов (помимо С, Н, N, O, S), в различной форме. В настоящее время элементный состав препаратов солей ГК изучен недостаточно, отсутствуют методики пробоподготовки солей ГК для определения элементов в их составе и методики их количественного определения с установленными метрологическими характеристиками. Таким образом, разработка методик элементного анализа также важна для контроля состава агрохимикатов на основе солей ГК. Для решения этой задачи необходимо использовать современные многоэлементные высокочувствительные методы анализа, среди которых наиболее подходящим является ИСП–АЭС.

Цель работы состояла в разработке методологических подходов к анализу солей ГК и агрохимикатов на их основе методами ИК-спектроскопии и ИСП-АЭС.

Достижение поставленной цели предусматривало решение следующих задач:

- Подобрать условия экспрессного количественного определения солей ГК в их концентрированных водных растворах с помощью ИК-спектроскопии с минимальной пробоподготовкой.
- Подобрать условия экспрессного количественного определения солей ГК в комплексных гуматных удобрениях с помощью ИК-спектроскопии с минимальной пробоподготовкой.
- Подобрать условия количественного определения лигносульфонатов и мочевины в концентрированных индивидуальных водных растворах и в водных растворах агрохимикатов на основе солей ГК методом ИК-спектроскопии.
- Разработать подход к количественному анализу элементного состава солей ГК методом ИСП-АЭС с использованием различных методов пробоподготовки.

Научная новизна

1. Показано, что полоса 1560 см^{-1} может быть использована для количественного определения солей гуминовых кислот угольного происхождения на уровне 20–200 г/л методом ИК-спектроскопии в режимах пропускания и НПВО.
2. Показано, что полосы 1260 , 1190 , 1090 и 1040 см^{-1} могут быть использованы для количественного определения лигносульфоната в его индивидуальных растворах на уровне 10–100 г/л методом ИК-НПВО-спектроскопии.
3. Показано, что полосы для определения лигносульфоната и солей ГК угольного происхождения могут быть использованы для их количественного определения при совместном присутствии на уровне 10–100 г/л методом ИК-НПВО-спектроскопии: 1190 , 1090 см^{-1} и 1560 , 1380 см^{-1} соответственно.
4. Показано, что полосы для определения мочевины на уровне 10–100 г/л и солей ГК угольного происхождения на уровне 10–200 г/л могут быть использованы для их количественного определения при совместном присутствии методом ИК-НПВО-спектроскопии: 1630 , 1600 см^{-1} и 1560 , 1380 см^{-1} , соответственно.
5. Разработаны критерии минимизации погрешности при определении солей ГК в смесях методом ИК-спектроскопии.
6. Показано, что анализа водных экстрактов прямым вводом в ИСП–АЭС достаточно для валового определения большинства элементов в солях ГК.

Практическая значимость

1. Предложены условия определения солей гуминовых кислот угольного происхождения в диапазоне 20–200 г/л без предварительной пробоподготовки методом ИК-спектроскопии. Пределы обнаружения по самой чувствительной полосе 1560 см^{-1} составляют 3 и 0.7 г/л в режимах пропускания и НПВО соответственно.
2. Предложены условия определения лигносульфоната в диапазоне 10–100 г/л в сильно поглощающих растворах методом ИК-НПВО-спектроскопии. Наибольшая чувствительность достигается при расчёте содержания лигносульфоната по полосам 1260 , 1190 , 1090 и 1040 см^{-1} . Пределы обнаружения 2, 1, 0.5 и 0.4 г/л

соответственно. Погрешность определения по полосам 1090 и 1040 см^{-1} не превышает 1% во всём диапазоне исследуемых концентраций.

3. Предложены условия определения лигносульфоната и солей ГК угольного происхождения при совместном присутствии в диапазоне содержаний каждого компонента 10–100 г/л методом ИК-НПВО-спектроскопии. Наименьшая погрешность определения лигносульфоната в присутствии двукратного избытка солей ГК составляет не более 5% по полосам 1090 и 1040 см^{-1} , наименьшая погрешность определения солей ГК не превышает 10% в присутствии четырехкратного избытка лигносульфоната.
4. Предложены условия прямого определения мочевины и солей ГК угольного происхождения в гуматных агрохимикатах при их совместном присутствии на уровне содержания мочевины в диапазоне 10–100 г/л, соли ГК 10–200 г/л. При определении мочевины на уровне 10 г/л и соотношении соль ГК : мочевина = 2 : 1 погрешность определения достигает 30–70%. При соотношении соль ГК : мочевина = 1 : 1 погрешность снижается до 10–20%, а при соотношении 1 : 2 и 1 : 4 не превышает 10%. Наименьшая погрешность определения соли ГК на фоне мочевины составляет 5% при использовании полосы 1380 см^{-1} практически во всем диапазоне соотношений компонентов.
5. Предложены условия пробоподготовки и совместное сочетание методов пробоподготовки для определения 31 элемента (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W и Zn) методом ИСП–АЭС. Пределы определения составляют 0.005–62.5 мг/кг в зависимости от элемента и условий пробоподготовки.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ экспрессного и прямого определения солей ГК в концентрированных водных агрохимикатах методом ИК-спектроскопии позволяет определять соли ГК в диапазоне концентраций 20–200 г/л с погрешностью до 20% для полосы 1560 см^{-1} как в режиме пропускания, так и в режиме НПВО.
2. Способ определения лигносульфоната и солей ГК в агрохимикатах на водной основе методом ИК-спектроскопии позволяет определять эти компоненты в условиях многократного избытка одного компонента по отношению к другому

в сильно поглощающих растворах на уровне 10–100 г/л с наименьшей погрешностью при расчёте по полосам 1190 и 1090 см⁻¹ для лигносульфоната и 1560 и 1380 см⁻¹ для солей ГК.

3. Способ определения мочевины и солей ГК в агрохимикатах на водной основе методом ИК-спектроскопии позволяет определять эти компоненты в условиях многократного избытка одного компонента по отношению к другому в сильно поглощающих растворах с наименьшей погрешностью для полос 1630 и 1600 см⁻¹ для мочевины в диапазоне концентраций 10–100 г/л и полос 1560 и 1380 см⁻¹ для солей ГК в диапазоне концентраций 10–200 г/л.
4. Подход к одновременному количественному анализу элементного состава солей ГК на основе комбинации нескольких методов разложения (прямое растворение в воде без и с последующим центрифугированием, кипячение азотной кислотой, микроволновое разложение азотной кислотой и синтез с метаборатом лития) с последующим ИСП–АЭС анализом растворов позволяет определять основные макро- и микроэлементы солей ГК (Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W и Zn) с пределами определения на уровне единиц мг/кг.

Степень достоверности. Достоверность полученных результатов на каждом этапе работ обеспечивалась применением реагентов высокой степени чистоты, способа введено–найдено, анализом стандартных образцов, применением современного ИК- и ИСП–АЭС оборудования. На момент проведения измерений все оборудование имело актуальное свидетельство о периодической поверке.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует специальности 1.4.2 – Аналитическая химия по областям исследований: методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.); математическое обеспечение химического анализа; анализ объектов окружающей среды; методическое обеспечение химического анализа; теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии; методы маскирования, разделения и концентрирования; анализ объектов окружающей среды.

Апробация результатов исследования.

Результаты работы представлены на следующих конференциях:

2024: Ninth International Conference of the CIS IHSS on humic innovative technologies «Humic substances and green technologies» (НИТ-2024) (Россия, Москва, 25-28 октября)

2021: Sixth International conference of CIS IHSS on Humic Innovative Technologies (НИТ 2021) «Humic Substances and Eco-Adaptive Technologies» (Россия, Долгопрудный, 25-29 сентября, устный доклад);

2019: Третья всероссийская открытая конференция почвенные и земельные ресурсы: состояние, оценка, использование (Россия, Москва, 9-11 декабря, стендовый доклад), Fifth International Conference of CIS IHSS on Humic Innovative Technologies «Humic substances and living systems» (НИТ-2019) (Россия, Москва, 19-23 октября, стендовый доклад), International Conference «Natural Organic Matters geochemical flows and properties: from theory to practice» (HUMIC) (Латвия, Рига, 5-8 июня, устный доклад);

2018: Гуминовые вещества в биосфере, VII Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная 90-летию со дня рождения проф.Д.С.Орлова (Россия, Москва, 4-8 декабря, устный доклад);

2017: Fourth International Conference of CIS IHSS on Humic Innovative Technologies «From Molecular Analysis of Humic Substances – to Nature-like Technologies» (НИТ-2017) (Россия, Москва, 15-21 октября, стендовый доклад), XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2017» (Россия, Москва, 10-1 апреля, стендовый доклад), X Международная конференция молодых учёных по химии «Менделеев-2017» (Россия, Санкт-Петербург, 4-7 апреля, устный доклад);

2016: Научная конференция грантодержателей РФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века» (Россия, Москва, 20-24 ноября, стендовый доклад), XXVI Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Россия, Екатеринбург, 27-29 апреля, стендовый доклад).

По материалам работы опубликовано 14 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами

данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2. Аналитическая химия, и 10 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора. В основу диссертационной работы легли исследования, выполненные автором в период 2015–2024 г. Результаты исследований получены лично автором, под его руководством или в сотрудничестве с коллегами. Личный вклад автора состоял в участии в общей постановке задач исследования, систематизации литературных данных, подготовке, планировании и проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, подготовке материалов к публикации и представлении полученных результатов на конференциях.

В работах, опубликованных в соавторстве, основополагающий вклад принадлежит соискателю.

Структура и объём работы

Работа имеет следующую структуру: список использованных сокращений и обозначений, введение, обзор литературы (представлен в двух главах), экспериментальная часть, результаты и их обсуждение (представлены в четырех главах), заключение, выводы, список использованной литературы, приложения. Работа изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 34 рисунка, 33 таблицы и 6 приложений. В списке литературы 229 наименований.

Глава 1. Современное состояние исследований состава гуминовых веществ и методов их определения (обзор литературы)

В 1786 году немецкий исследователь Ф. Ахард (F. Achard) опубликовал работу по экстракции гуминовых кислот из торфа. Это событие традиционно считается началом исследований ГВ. Однако, несмотря на более чем двухсотлетнюю историю исследований, современная наука все еще не достигла полного понимания структуры, роли и функций ГВ в биосфере. Это объясняется сложной природой гуминовых веществ и тем фактом, что их исследованием в разных странах занимались небольшие научные группы, преимущественно в области почвоведения и химии ископаемого топлива [1].

Гуминовые вещества составляют пул органического углерода почв и вод, а также органических осадочных пород, таких как уголь и торф [2, 3]. Они составляют до 80% органического вещества в почве и до 60% растворенного органического углерода в водной/морской среде [4]. ГВ участвуют во всем многообразии геохимических процессов [5]. Они определяют доступность и поведение органических ксенобиотических соединений и минеральных элементов благодаря хелатирующим, кислотным и адсорбционным свойствам [6, 7]. ГВ широко используют в сельском хозяйстве, что является основной областью их промышленного применения. Они также находят применение в медицине, фармакологии, косметологии, ветеринарии и охране окружающей среды [8-12].

Основными промышленными продуктами на основе ГВ являются натриевые или калиевые соли гуминовых и фульвокислот, которые растворимы в воде и используются как органические удобрения [13, 14] и стимуляторы роста для растений и животных [15-18].

1.1 Происхождение и терминология ГВ

ГВ являются продуктом деградации остатков растений и животных. Процесс образования ГВ из органических остатков называется гумификацией. Этот процесс может протекать двумя путями: при участии живых организмов и в результате абиотических химических реакций (окисление, восстановление, гидролиз, конденсация и др.). При этом важно отметить, что сам процесс гумификации всегда про-

исходит во внешней среде, то есть за пределами живых организмов. В процессе гумификации могут возникать любые соединения, как более простые, так и более сложные, чем исходные биомолекулы [19].

ГВ составляют большую часть растворенного органического вещества, однако до сих пор ведутся научные споры как о химической структуре этих веществ, так и о том, что именно следует считать гуминовыми веществами [20-22] (рис. 1).

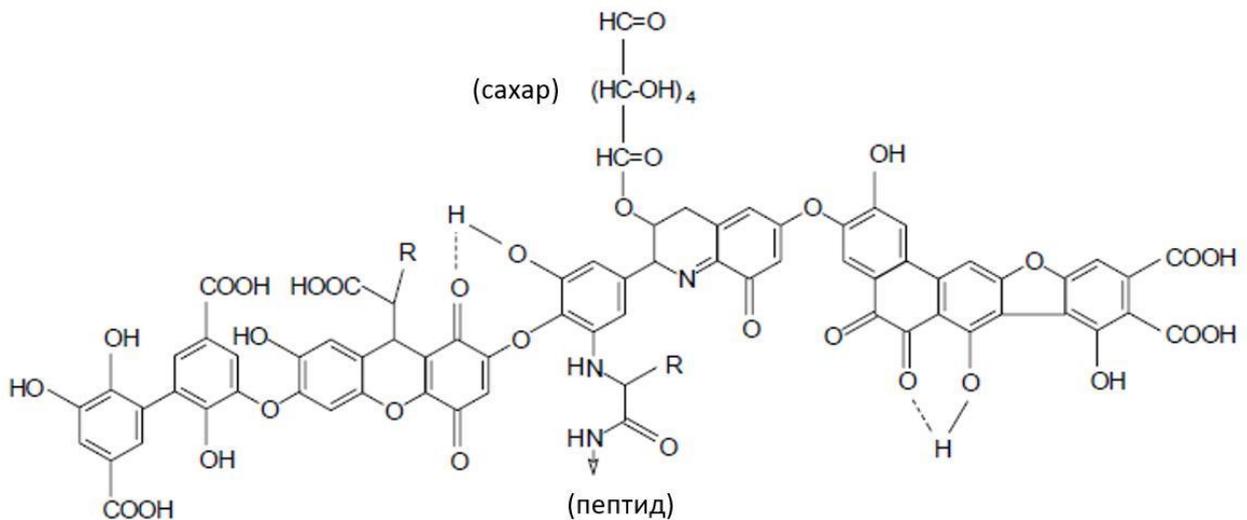


Рис. 1. Модельная структура ГК согласно Стивенсону [23]; R — алкильный, ароматический или алкилароматический радикал.

В течение десятилетий было принято считать, что ГВ образуются не прямо из органических остатков, а через двухступенчатый процесс. Сначала происходит разложение исходных органических материалов до более простых молекулярных блоков. Затем эти блоки участвуют во вторичных реакциях (конденсация, полимеризация), формируя более сложные структуры ГВ [21]. На рис. 2 приведена схема интегрированных путей формирования ГВ [22]. Примерно десятилетие назад сформулирован фундаментальный вопрос: почему органическое вещество, будучи термодинамически нестабильным, сохраняется в почвах, иногда на протяжении тысяч лет. Поэтому возник новый научный взгляд, согласно которому органическое вещество сохраняется в почве длительное время не благодаря своим внутренним свойствам, а из-за влияния окружающей среды, которая замедляет его разложение. Таким образом, устойчивость почвенного органического углерода является не молекулярным свойством, а свойством экосистемы в целом [24].

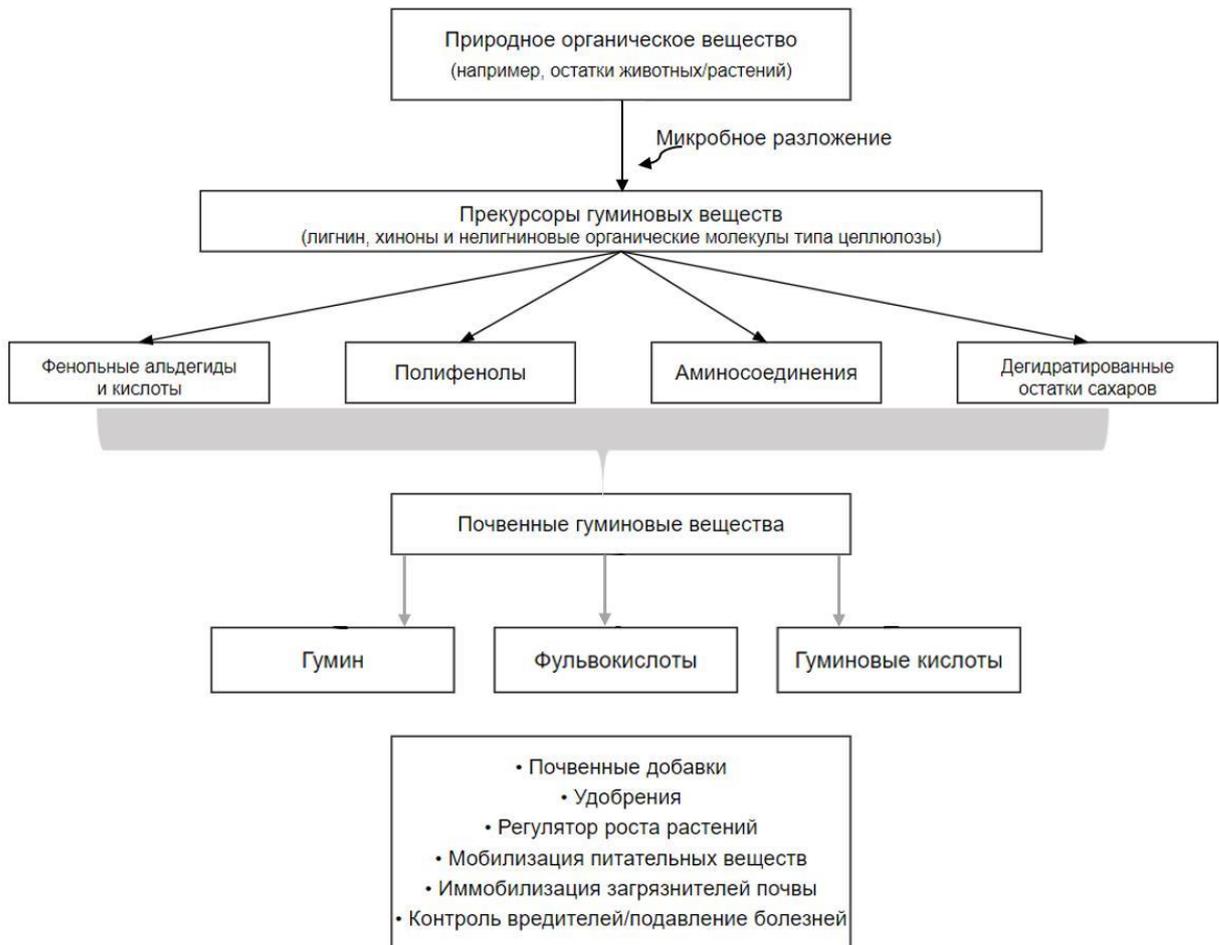


Рис. 2. Интегрированные пути формирования гуминовых веществ [22].

Более распространенным становится мнение, что ГВ слишком сложны для определения их химической структуры, в связи с чем целесообразно рассматривать их усредненную структуру и функциональность, при этом сохраняя особое внимание к роли функциональных групп. Существует несколько моделей структурной организации ГВ [25]:

1. *Макромолекулярная модель.* В этой модели ГВ рассматриваются как макромолекулы со случайной спиральной конформацией в растворе, которая может меняться в зависимости от pH, концентрации и ионной силы. При повышении pH кислотные функциональные группы становятся менее протонированными, отрицательные заряды отталкиваются друг от друга, водородные связи ослабевают, и молекула начинает раскрываться или разворачиваться.
2. *Мицеллярная модель.* ГВ образуют мицеллы или «псевдомицеллярные» структуры в растворе. Вершоу и др. [26] предложили, что ГВ представляют собой смеси, которые нельзя представить обычными структурными диаграммами функциональных групп, связанных ковалентными связями. Вме-

сто этого ГВ существуют как мембраноподобные или мицеллоподобные агрегаты продуктов разложения растений. Они также предположили, что физические и химические свойства этих гуминовых агрегатов в большей степени являются функцией структуры агрегатов, чем свойств отдельных компонентов. Эти упорядоченные агрегаты состоят из частично разложившихся молекулярных компонентов растений (например, фрагментов лигнина, углеводов, таннинов и липидов), при этом внутренняя часть агрегатов является более гидрофобной, а внешние поверхности содержат более полярные функциональные группы, такие как карбоксильные группы [25]. Критические возражения против мицеллярной модели можно обобщить следующими вопросами: как гуминовые вещества, не имеющие четко определенных амфифильных веществ, могут самоорганизовываться в водных растворах в форме коллоидных агрегатов; каковы типичные размеры, формы и внутренние структуры агрегатов ГВ в водной среде; как эти параметры зависят от рН и концентрации ГВ, растворенных солей и ионов металлов [21].

3. *Супрамолекулярная модель.* Традиционное представление о ГВ как о почвенных полимерах не подкреплено прямыми доказательствами, а основано лишь на лабораторных экспериментах с модельными молекулами и некорректном применении аналитических процедур и математических методов, разработанных для очищенных биополимеров. Существенный объем доказательств [20-22] указывает на альтернативное понимание конформационной природы ГВ — как супрамолекулярных ассоциаций самоорганизующихся гетерогенных и относительно небольших молекул различного происхождения. Ключевой особенностью супрамолекулярной структуры гуминовых веществ является то, что она стабилизируется преимущественно слабыми дисперсионными силами, а не ковалентными связями (рис. 3). За кажущийся большой молекулярный размер ГВ отвечают гидрофобные (ван-дер-ваальсовы, π - π , СН- π) и водородные связи, причем роль первых возрастает с увеличением рН.

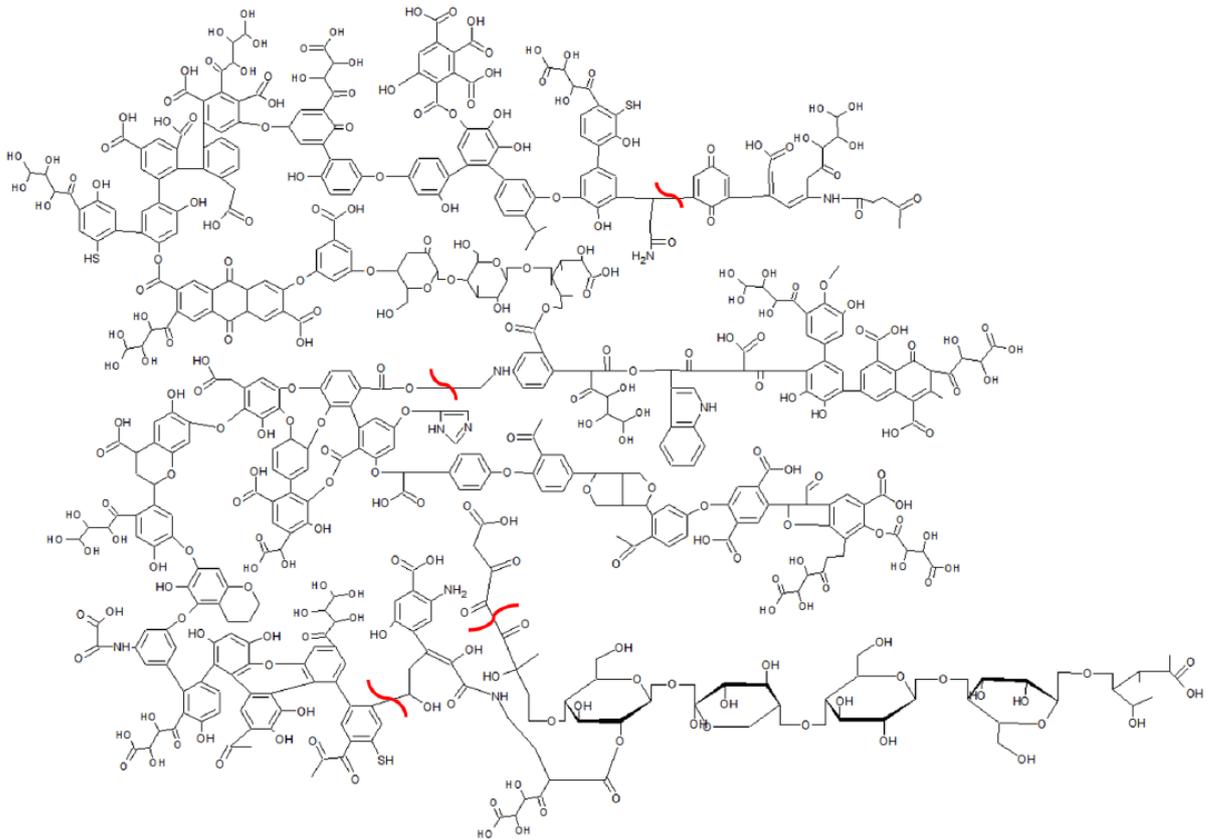


Рис. 3. Гипотетическая первичная структура ГК из леонардита. Красной линией показаны слабые силы притяжения в супрамолекулярной конформации [20].

Модель, основанная на спонтанной ассоциации молекулярных компонентов через слабые связи, имеет несколько важных следствий: накопление органического вещества в почвах определяется гидрофобными взаимодействиями; любая супрамолекулярная структура ГВ может участвовать в процессах обмена с гидрофильными молекулами, образующимися при разложении биологических тканей; гидрофобные связи также приводят к последующей стабилизации органо-минеральных комплексов и общей структуры почвы [21].

Такое новое описание структуры ГВ лучше объясняет их важную роль в обеспечении и поддержании физического и химического качества почвы, а также их реакционную способность по отношению к пестицидам и другим почвенным загрязнителям. Это новое понимание природы ГВ предполагает дальнейшее развитие науки и технологии для контроля химии и динамики природного органического вещества в почве и окружающей среде [27].

1.2 Классификация ГВ

Современное определение класса ГВ основано на методах их выделения из природных источников (почв, торфа, угля и др.), а не на более точных методологи-

ческих подходах к анализу их структуры. Их определяют как темноокрашенные, азотсодержащие высокомолекулярные соединения, которые извлекаются водными растворами щелочей [2]. Общепринятая классификация ГВ построена на их способности к растворению при разных значениях рН (процедура фракционирования) [1, 2]: *гуминовые кислоты*, растворимые только в щелочных растворах (не растворяются при рН ниже 2); *фульвокислоты (или фульвовые кислоты, ФК)*, растворимые в воде, щелочных и кислых растворах (растворимы при любых значениях рН); *гумин*, не растворимый во всем диапазоне рН. Также выделяют класс *гуматомелановых кислот*, которые извлекают из сырого остатка (геля) ГК этиловым спиртом. Гуминовые и фульвокислоты объединяют общим термином «*гумусовые кислоты*». Общая схема традиционного процесса извлечения и фракционирования гуминовых веществ приведена на рис. 4.



Рис. 4. Общая схема традиционного процесса экстракции и фракционирования гуминовых веществ [2, 21].

Использование множественного числа в терминах "гуминовые кислоты", "фульвокислоты" и других группах ГВ обусловлено вариабельностью состава и свойств в зависимости от источника, а также внутренней гетерогенностью, даже при выделении из одного и того же источника (например, из конкретного образца почвы или торфа) эти вещества представляют собой не индивидуальные соединения, а сложные смеси молекул. Фракции ГВ неоднородны, полидисперсны и представлены широким набором сходных по строению, но неидентичных молекул. Таким образом, термины во множественном числе отражают сложную природу и многокомпонентный состав данных веществ [28].

Различия свойств и состава различных фракций ГВ представлены на рис. 5. Существенные различия в размерах между ГК и ФК обусловлены особенностями их молекулярной организации и поведения в природных системах [29, 30]. ГК формируют более крупные структуры благодаря образованию водородных связей

между фенольными гидроксильными и карбоксильными функциональными группами в самой молекуле. Кроме того, они способны к агрегации с аморфным кремнеземом и глинистыми материалами, что дополнительно увеличивает их размер. ФК, в отличие от ГК, не проявляют способности к такой агрегации и существуют преимущественно в виде моодисперсных систем с меньшими размерами [31].



Рис. 5. Структурные различия фракций ГВ [32].

1.3 Методы анализа ГВ

Как рассмотрено выше, ГВ представляют собой сложную гетерогенную структуру, поэтому необходимо постоянно совершенствовать современные аналитические методы и разрабатывать новые для их анализа. На данный момент в литературе представлен широкий спектр методов анализа определения важных структурных и молекулярных характеристик ГВ (рис. 6) [25, 33].

При исследовании ГВ анализируют ряд базовых характеристик, включая процентное соотношение химических элементов, количество кислотных функциональных групп, способность поглощать излучение в УФ и видимой области спектра, а также среднюю молекулярную массу. Для более детального изучения состава применяют методы флуоресцентной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса.

Наиболее полную информацию о свойствах гуминовых веществ получают путем комплексного использования различных аналитических методов [25, 33].

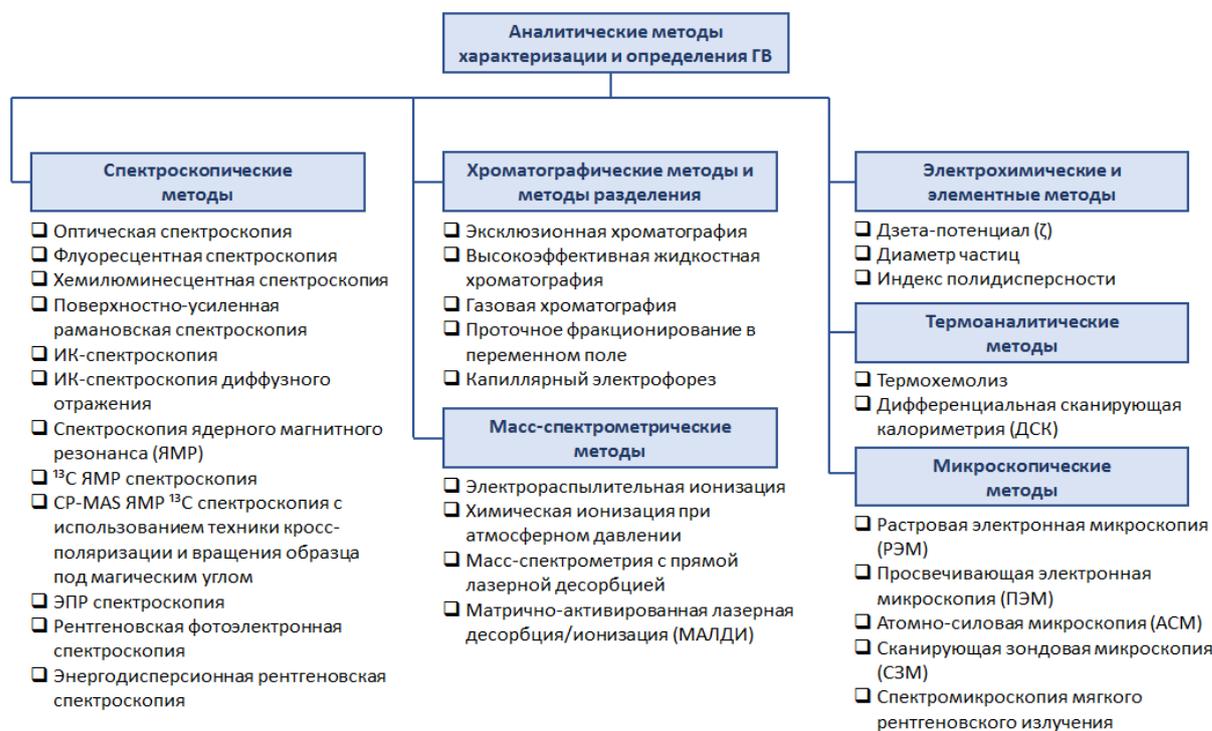


Рис. 6. Обзор методов для характеристики ГВ [33].

Количественный анализ ГВ не так развит, как методы характеристики ГВ. Методы определения ГВ включают экстракционные, гравиметрические, спектроскопические (ИК, флуоресцентная спектроскопия, колориметрия), хроматографические методы. Ниже рассмотрим подробно каждый из них.

1.3.1. Экстракция и гравиметрия

Из-за сложной и неоднородной структуры ГВ современные методики их количественного анализа основаны преимущественно на различиях в растворимости отдельных фракций в кислотных и щелочных растворах [34-40]. Для фракционирования ГВ используется широкий спектр экстрагентов. К ним относятся щелочные экстрагенты, такие как гидроксид натрия (NaOH), пирофосфат натрия ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), фторид натрия (NaF), гексаметафосфат натрия (Na_6PO_3), ортофосфат натрия (Na_3PO_4) и борат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) [37]. Также применяют галогениды натрия (NaCl, NaBr, NaI), мембраны и катионообменные смолы [38-40]. Традиционная экстракция щелочными растворами обеспечивает наиболее полное извлечение ГВ. Однако использование щелочных экстрагентов может приводить к модификации

молекулярной структуры ГВ за счет реакций окисления, гидролиза и расщепления. Интенсивность этих процессов определяется типом экстрагента, источником ГВ и условиями экстракции.

1.3.2. Колориметрия

Для оценки содержания ГВ в природных водах используют метод колориметрии, поскольку именно ГВ придают природным водам коричневый цвет. Измерения цвета являются самыми распространенными и предоставляют простой показатель для оценки концентрации ГВ в природных водах [41].

При определении цветности природных вод и количественном анализе содержащихся в них ГВ разные методы могут давать противоречивые результаты. Основной недостаток метода Хазена в том, что он не отражает реальные спектральные характеристики водных гуминовых веществ и приводит к завышенным значениям их концентрации, которые могут превышать даже общее содержание растворенного органического углерода. Для решения этой проблемы Катберт и Джорджио разработали систему уравнений, позволяющую переводить стандартные платиново-кобальтовые единицы в показатель g_{440} , что дает возможность сопоставлять результаты, полученные разными методами [41].

Хотя визуальные методы определения цвета все еще используются, спектрофотометрические методы сейчас применяются чаще.

1.3.3. УФ и видимая спектроскопия

В работе [42] разработана методика экспрессного определения содержания органического вещества (гуминовых веществ) в образцах донных отложений. В особенности внимание уделялось щелочной экстракции, поскольку традиционные методы требуют больших объемов реагентов и длительного времени экстракции. Твердожидкостная экстракция с применением фокусированного ультразвука (FUSLE) с последующим разделением ГВ в кислой среде и определением методом УФ-видимой спектроскопии оказалась весьма подходящей аналитической процедурой для ускорения экстракции ГВ, в частности ГК и ФК. Пределы обнаружения составили 0.1 мкг/г и 0.3 мкг/г для ГК и ФК соответственно. Также установлено, что добавление $Mn(II)$ является эффективным способом предотвращения деградации ГВ на стадии экстракции.

1.3.4. Хемилюминесцентная спектроскопия

Применение хемилюминесценции в качестве аналитического метода основано на измерении электромагнитного излучения (обычно видимого/ближнего инфракрасного излучения), испускаемого в ходе окислительно-восстановительной реакции [43]. В работе [44] представлено устройство для твердофазной экстракции в режиме онлайн в сочетании с проточным хемилюминесцентным мониторингом для концентрирования и определения ГК в пробах воды. Метод позволяет определять ГК в диапазоне 0.1–35 мг/л, предел обнаружения ГК составляет 3 мкг/л. Определение ГК проводилось путём оценки их способности усиливать хемилюминесцентную реакцию в системе $\text{Ce(IV)/H}_2\text{SO}_4/\text{родамин 6Ж}$. Метод включает стадию онлайн очистки/предварительного концентрирования с использованием полярномодифицированных полимерных частиц, упакованных в картридж для твердофазной экстракции (непосредственно установленный в инъекционный коллектор). Метод может применяться для непрерывного мониторинга природных вод. Однако установлено, что присутствие фенолов в пробе приводит к значительным эффектам интерференции, что ограничивает возможность применения метода для анализа сточных вод с высоким содержанием этих соединений.

Хемилюминесцентные методы в других вариациях позволяют определять ГК на более низких диапазонах: например, с пероксимonosульфатом [45] линейный диапазон составляет 0.05–20 мг/л (предел обнаружения 0.3 мг/л), а с N-бромсукцинимидом [46] 0.012–1 и 1–2 мг/л (предел обнаружения 0.01 мг/л).

Проточно-инжекционная хемилюминесценция является достаточно быстрым и чувствительным методом прямого определения ГК в природных водах и позволяет анализировать 180 образцов в час [46].

1.3.5. ИК-спектроскопия

ИК-спектроскопия является одним из самых широко используемых методов изучения ГВ. К преимуществам ИК-спектроскопии относится высокая чувствительность, малый расход образца, большое количество опубликованных данных по ГВ, также она является неразрушающим методом анализа.

На сегодняшний день ИК-спектроскопия широко используется для характеристики функционально-группового состава ГВ методом пропускания с использованием таблеток KBr [47-49] в твердых формах. Однако из-за потенциального ката-

лиза декарбоксилирования ГВ бромидом калия [50, 51] пробоподготовка сильно влияет на форму спектров и не способствует количественному анализу [50-52]. Дэвис и др. в работе [53] использовали тонкие пленки для получения спектров пропускания ГВ. Тем не менее, эта методика требовала использования вспомогательных реагентов (ДМСО в качестве растворителя и KSCN в качестве внутреннего стандарта), которые могли повлиять на спектры и увеличить время пробоподготовки.

Разработанный протокол [54] ИК-спектроскопии диффузного отражения (DRIFT-спектроскопия) позволяет быстро количественно определять ГВ и общее органическое вещество в цельных сухих образцах без обычных трудоемких процедур экстракции. Авторы работы использовали полосу 2030 см^{-1} для количественного определения ГВ в сухих образцах (осадках, торфах, почвах и т.д.). При этом для достижения воспроизводимых результатов требуется строгий контроль ряда параметров: интенсивности собираемого излучения, гранулометрического состава образца, степени его уплотнения и гомогенности. Регулировка интенсивности излучения, регистрируемого спектрометром, достигается оптимизацией положения зеркал приставки как при записи фонового спектра, так и при анализе образца. Существенное влияние на достоверность количественного анализа методом DRIFT оказывают также способы измельчения проб, описанные в данной работе. Для получения максимально точных результатов при определении содержания ГВ градуировочные зависимости следует строить по органическому материалу, характерному для изучаемого объекта.

Маккарти и др. [55] показали возможность прямого измерения ИК-спектров пропускания ГВ в водных растворах без переноса образца в твердую кристаллическую матрицу или неполярный растворитель. Морра и др. [56] сообщили о преимуществах метода диффузного отражения ИК по сравнению с неводной пробоподготовкой при количественном определении гумата Aldrich. Также ИК-спектроскопию использовали с приставками цилиндрического внутреннего отражения и НПВО для количественного определения гуматов на уровне 1–3 г/л [52, 56, 57]. Эти подходы не требуют сложной и длительной пробоподготовки и позволяют исследовать ГВ в нативных формах. Однако большинство этих исследований

посвящено демонстрации принципа или оценке только содержания карбоксильных групп в водных образцах гуминовых веществ [58-60].

ИК-спектроскопия чувствительна к основным функциональным группам ГВ и менее зависима от сопутствующих факторов, таких как рассеяние света, по сравнению с люминесцентной спектроскопией [61, 62]. Кроме того, флуоресцентная спектроскопия позволяет определить только малые концентрации ГВ (несколько мг/л), тогда как ИК-спектроскопия имеет преимущество при определении высоких содержаний ГВ (на уровне г/л) [58, 63]. Это именно тот диапазон концентраций, который используется производителями, поставляющими на рынок гуматы натрия и калия в виде водных растворов с содержанием ГВ от нескольких до сотен граммов на литр (до 18% растворов). Преимуществом ИК-спектроскопии перед флуоресцентной спектроскопией является отсутствие тушения сигнала, что обеспечивает ее применимость к растворам с концентрациями ГВ до десятков процентов.

Глава 2. Методы анализа агрохимикатов на основе ГВ (обзор литературы)

2.1. Агрохимикаты на основе ГВ

Исследования [64, 65] показывают высокую результативность применения гуминовых удобрений в сельском хозяйстве — они эффективно работают на разных почвах и подходят для множества сельскохозяйственных культур. На рынке представлен широкий спектр органических удобрений из растительного сырья, что обусловлено разнообразием исходных материалов. Развитие индустрии гуминовых удобрений идет как за счет освоения новых сырьевых источников, так и совершенствования методов выделения активных веществ.

Гуминовые экстракты применяются как в чистом виде, так и в составе смесей с органическими и минеральными компонентами. Именно такие комбинации составляют обширную группу органоминеральных удобрений.

Важной задачей при использовании агрохимикатов на основе ГВ является контроль качества и оценка их эффективности. В существующей литературе достаточно много внимания уделено оценке этих параметров по эффективности удобрений для роста растений [66, 67]. Тем не менее ведутся исследования и в области характеристики и оценки качества удобрений и аналитическими методами. В частности, важной задачей контроля качества удобрений является количественное определение ГВ в них.

Как упомянуто в разделе 1.3.1, большинство современных методик количественного анализа ГВ основано на различиях в растворимости отдельных фракций в кислотных и щелочных растворах. Тот же принцип используется и при определении ГВ в агрохимикатах на их основе [34-36, 68-70].

Новый стандартизированный метод количественного определения ГВ разработан Ламаром и др. [68] и основан на классическом методе, описанном Свифтом [71]. В этой работе представлен стандартизированный метод определения содержания ГК и ФК в сырых гуматных рудах, а также в твердых и жидких продуктах на их основе. Методики выделения ГК и ФК включают щелочную экстракцию с последующим подкислением для отделения ГК от фульвокислотной фракции. Далее проводится выделение ФК из фульвокислотной фракции путем адсорбции на не-

ионном макропористом акрилэфирном сорбенте в кислой среде. Отличие от предыдущих методов заключается в гравиметрическом определении ГК и ФК в расчете на беззольное вещество. Ключевые параметры метода, такие как исходная масса пробы, соотношение массы пробы к объему экстрагента, время экстракции и подкисление щелочного экстракта, оптимизированы для достижения максимального и воспроизводимого извлечения гуминовых и фульвокислот. Пределы обнаружения составили 4.6 и 4.8 мг/л для ГК и ФК соответственно. Пределы количественного определения — 14.7 и 15.3 мг/л для ГК и ФК соответственно.

В работе [34] сравниваются три метода определения ГВ в жидких коммерческих удобрениях: метод, описанный в руководстве Министерства сельского хозяйства, животноводства и снабжения Бразилии (МАРА); метод, применяемый Торговой ассоциацией гуминовых продуктов США (НРТА); метод, используемый для определения почвенных ГВ («HS-Soil»). Для жидких удобрений, богатых ГК («Solo Humics» и «Growmate Soil»), все три изученные методики показали близкие значения содержания ГК и ФК. Однако для продуктов, богатых ФК, методики, использующие дихромат для окисления органического углерода (МАРА и SH-soil), завышали результаты по ФК по сравнению с методом НРТА. Это, вероятно, происходит из-за того, что негуминовые органические соединения остаются в фульвокислотных экстрактах, окисляются дихроматом и учитываются при количественном определении. Основываясь на химическом принципе определения ГВ и экологическом воздействии образующихся отходов, наиболее подходящим методом для определения ГВ в жидких удобрениях авторы этой работы выделяют метод НРТА. Этот метод основан на гравиметрическом определении очищенных ГК и ФК. В двух других изученных методах, поскольку они основаны на окислении органического вещества дихроматом, может происходить завышение результатов из-за органических примесей, которые окисляют хром вместе с ГВ, ФК и/или ГК.

В работе [35] разработан метод количественного определения ГК в коммерческих удобрениях на основе ГВ путем оптимизации факторов, влияющих на экстракцию ГК, включая время контакта с экстрагентом, концентрацию экстрагента, соотношение экстрагент/образец и число экстракций. Схема этапов данного метода показана на Рис. 7. Оптимизированные параметры метода включают время контакта с экстрагентом 2 ч, концентрацию NaOH 0.2 моль/л, соотношение обра-

зец/раствор 1:20 и две последовательные экстракции ГВ с той же концентрацией, что, по словам авторов, дает многообещающие результаты и доказывает эффективность определения ГК в коммерческих удобрениях.

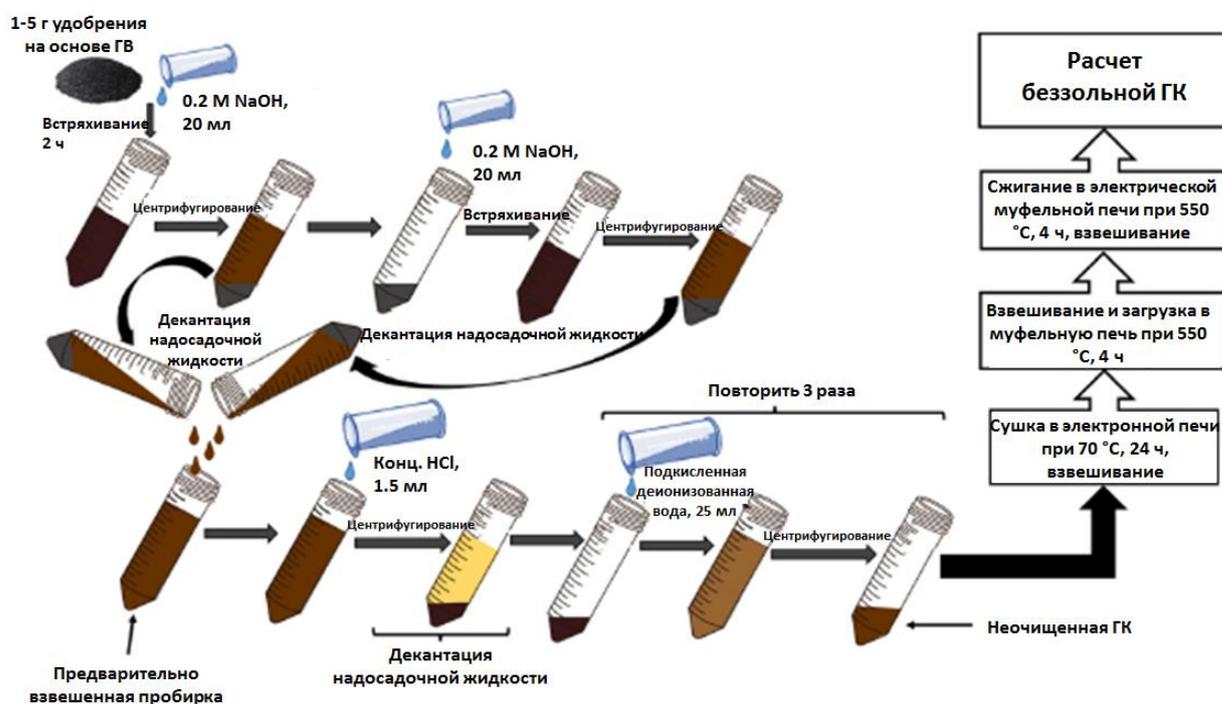


Рис. 7. Схема определения ГК в коммерческих удобрениях на основе ГВ, предложенная в работе [35].

В работе [69] изучены четыре распространенных лабораторных метода определения ГК в коммерческих удобрениях на основе ГВ: колориметрический метод (основанный на методике, разработанной Мелихом [72]), титриметрический метод ИСО 5073 [73] и два гравиметрических метода: CDFA (метод, разработанный Калифорнийским департаментом продовольствия и сельского хозяйства) [36] и NSM (New Standardized Method, новый стандартизированный метод, разработанный Ламаром и др. [68]). Полученные результаты показали, что метод CDFA занижает содержание ГК по сравнению с NSM (на 13.8%). Сравнение средних значений примесей и зольности между CDFA и NSM показало, что в методе CDFA содержание примесей выше, а количество золы ниже, чем в NSM. Колориметрический метод завышает содержание ГК во многих исследованных образцах (64.2%), что может быть связано с отсутствием соответствия между стандартом и фоном образцов. Практически одинаковые результаты получены для методов ИСО 5073 и NSM (98.6%). Однако в некоторых образцах, содержащих щелочерастворимые материалы (в основном жидкие образцы с относительно низкой концентрацией ГК), метод

ИСО 5073 значительно завышает содержание ГК, что делает его неприменимым для этих образцов.

Авторы работы [70] предложили метод количественного определения содержания ГВ в коммерческих продуктах (рис. 8). Первым этапом этого метода является выделение и количественное определение фракций ГК и ФК. Предложенный метод очень похож на предложенный Ламаром и др. [68] и основывается на экстракции 0.1 М раствором NaOH с последующей обработкой HCl и очисткой на колонке XAD-8. XAD-8 — тип адсорбционной смолы, используемой для очистки и фракционирования ГВ; неполярный полимерный адсорбент на основе сшитого полиметилметакрилата [74]. Вторым этапом анализа является характеристика выделенных фракций ГК и ФК элементным анализом (определение C, N и H), методами УФ-видимой, флуоресцентной и ИК-спектроскопии с последующей классификацией. Авторы утверждают, что подход доказал свою способность оценивать природу (гуминовую или гуминоподобную) выделенных фракций и, следовательно, представляет интерес в методиках, используемых для оценки качества гуминовой фракции, указанной в коммерческих удобрениях. Дополнительная характеристика количественно определенных фракций позволяет отличать ГВ от поддельных материалов, потенциально добавляемых в коммерческие продукты (экстракты водорослей, белковые производные, лигносульфонаты и т.д.). Тем не менее авторы рекомендуют для выделения и количественного определения фракций ГК и ФК использовать стандартизированный метод, предложенный Ламаром [68].

Однако традиционные методы разделения и определения гуминовых кислот в почвах и удобрениях требуют значительных временных и трудовых затрат, а также являются дорогостоящими, что особенно неблагоприятно для контроля качества гуминовых удобрений непосредственно в производственном процессе.

2.2. Определение лигносульфонатов в гуматных агрохимикатах

Лигнин и его производные нашли применение в различных отраслях промышленности [75]. Они используются при бурении скважин [76], в производстве различных видов топлива (брикетов, газа и котельного топлива) [77, 78], в качестве восстановителей металлов [79] и активированного угля [80, 81]. Лигнин является сырьем для производства фенола, уксусной и щавелевой кислот. Он служит заменителем опилок и древесной муки в производстве кирпича и используется как до-

бавка в асфальтобетон и в качестве наполнителя для пластмасс и композитов. Лигнины применяются в качестве сорбентов для сточных вод, нефтепродуктов и тяжелых металлов [81]. Они широко распространены в сельском хозяйстве как гербициды и в составе некоторых удобрений [82, 83]. Существуют медицинские препараты на основе лигнина [84-87].

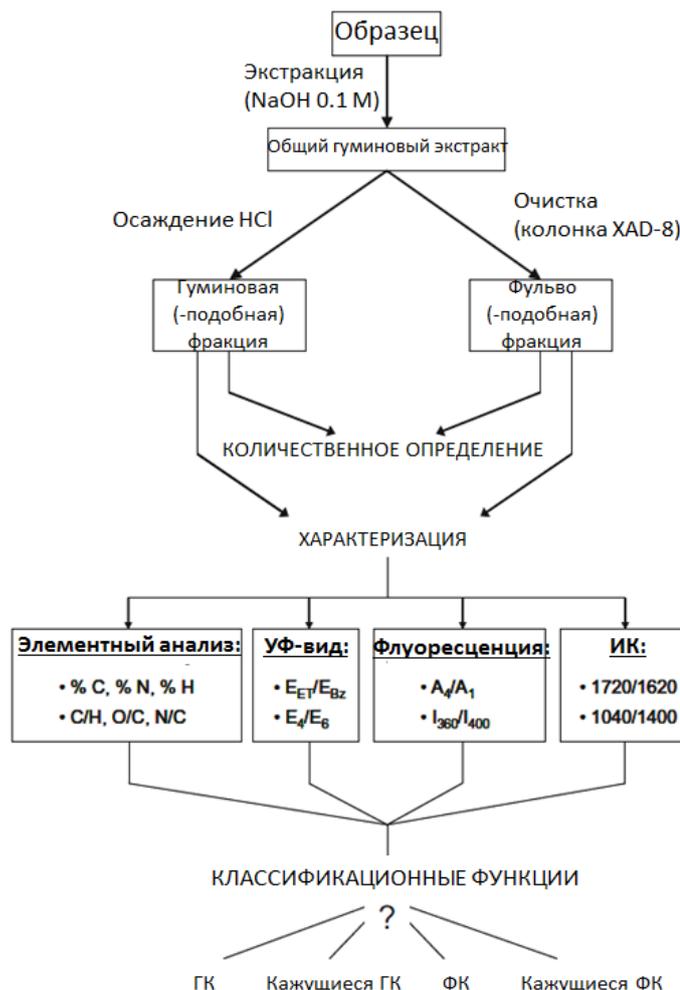


Рис. 8. Схема методологии экстракции и классификации гуминовых фракций, предложенная в работе [70]. Кажущиеся ГК и ФГ — ГК и ФК, выделенные из негумифицированных материалов.

Лигносультфонаты (ЛС) являются производными лигнина и отходами сульфитной переработки древесины в целлюлозно-бумажной промышленности. Ежегодно производится около 1.2 миллиона тонн ЛС, что составляет примерно 10% от общей массы лигнина, получаемого в мире [88]. ЛС широко используются, однако их свойства отличаются от исходного лигнина из-за иной структуры. ЛС являются поверхностно-активными веществами, поэтому их основном используют как ста-

билизаторы, эмульгаторы и диспергаторы в таких отраслях как нефтяная [89], углехимическая [90, 91] и в производстве строительных материалов [92]. В сельском хозяйстве ЛС используются для обработки почвы против эрозии и в составе средств защиты растений и удобрений [93]. Кроме того, ЛС создают растворы, устойчивые к перепадам температур и присутствию электролитов [94].

ЛС имеют различные молекулярные массы; их формула не определена, и они имеют разнообразные функциональные группы. Кроме того, лигнин (и, следовательно, ЛС), полученный из различных растений, отличается по химическому составу и структуре [95, 96]. В настоящее время не существует стандартов, регулирующих производство лигнина и ЛС и то, как проводится контроль качества производимых ЛС. Таким образом, разработка относительно быстрых и легко воспроизводимых методов количественного определения ЛС является важной задачей.

Определение лигнина и ЛС обычно основано на гравиметрическом анализе после гидролиза серной кислотой, известном как анализ лигнина по Класону [97, 98] или его вариантах [99, 100]. На результаты такого гравиметрического анализа сильно влияет присутствие нерастворимых в лигнине компонентов, белков и грибковых хитинов. Более того, этот подход не различает разные структуры лигнина. Ни один метод не может рассматриваться как самостоятельный аналитический метод и требует некоторой дополнительной информации [97, 98]. Денс [101] предложил неводное потенциометрическое титрование лигнина в тетрабутиламмонийхлориде в присутствии 4-гидроксibenзойной кислоты в качестве внутреннего стандарта. Преимуществом является определение гидроксильных групп в лигнине и слабых кислотных фенольных гидроксидов. В сочетании с ионным обменом эта титриметрическая методика используется для количественного определения сильнокислых (сульфоновых) групп в лигносульфонатах [102].

УФ-спектроскопия была наиболее широко используемым методом для анализа лигнина и ЛС на протяжении нескольких десятилетий. Эти методы основаны на УФ-поглощении ЛС при 200–300 нм и используются для количественного определения ЛС в сульфитных растворах и сточных водах производства ЛС [103]. Спектрофотометрическое количественное определение ЛС при 280 нм используется для гравия и буровых растворов [104, 105]. Поскольку все вещества, особенно продукты разложения углеводов, создают помехи характеристическим полосам лигно-

сульфоната, наиболее важным этапом этих методов является пробоподготовка для предотвращения наложения полос низкомолекулярных веществ на полосы ЛС. Одним из подходов является осаждение лигносульфоната; например, Хаарс и др. [103] использовали осаждение полиэтиленимином. Преимущества этого подхода — воспроизводимость, быстрота и доступное оборудование. Однако в методах осаждения вводится дополнительный компонент, влияющий на спектр. Осаждение и растворение осадка также зависят от различных параметров (температуры, рН, присутствия катионов, степени сульфонирования и распределения молекулярных масс ЛС). УФ-спектрофотометрия также является распространенным методом количественного определения кислоторастворимого лигнина [97]. Однако если биомасса не экстрагирована в подходящих количествах, посторонние экстрагируемые вещества могут усложнить анализ.

Некоторые методы количественного определения ЛС основаны на количественном анализе функциональных групп их молекул. Для определения молекулярных форм в большинстве случаев необходимо применять более сложные математические модели, например, метод главных компонент (МГК) для количественного определения методом ИК-спектроскопии [106-108]. Имеются примеры количественного определения мономеров лигнина методами хроматографии [109] и денситометрии лигнина и его производных, в том числе смесей [110]; погрешность количественного определения ЛС составляет до 20%. Сочетание последнего метода с тонкослойной хроматографией позволяет определять другие компоненты одновременно с лигнином, например, моносахариды [110]. Комбинация методов обеспечивает количественное определение ЛС в смеси без разделения. Таким образом, одной из основных задач анализа биомассы на содержание лигнина и ЛС является разработка аналитического инструмента для специфичного количественного определения лигнина в абсолютных количествах, который может одновременно надежно и эффективно характеризовать его структурные особенности.

Другой актуальной задачей в оценке ЛС является его определение в различных продуктах и смесях. Это осложняется тем, что ЛС являются добавками в сложных композициях с множеством компонентов. Одной из наиболее актуальных задач в этом аспекте являются агрохимикаты и другие смеси на основе ГВ. Свойства конечного продукта зависят от источника ГВ, примесей и параметров техно-

логии производства. Однако функции ЛС и ГВ в агрохимикатах различаются, и необходимо оценивать и контролировать концентрации каждого компонента по отдельности. Концентрация дополнительных компонентов, включая ЛС, обычно не контролируется. Разработка методик дополнительно осложняется тем, что и ГВ, и ЛС представляют собой сложные континуумы макромолекул переменного состава и нерегулярной структуры с различными молекулярными массами. Поскольку гумус образуется в природе при разложении лигнина, структура и свойства ГВ и ЛС схожи, и, следовательно, методы количественного определения одинаковы. В результате одновременное количественное определение ЛС и гуматов методом УФ-спектроскопии невозможно, так как гуматы также поглощают в этой области [111, 112]. Та же проблема схожего химического состава возникает при денситометрическом определении [110]. Метод потенциометрического титрования также дает ложноположительные результаты в смесях лигносульфонат-гумат из-за схожих функциональных групп [101].

Ламар и др. [68] разработали метод гравиметрического определения ГК и ФК (п. 2.1). Одним из его этапов является адсорбция гуматов. Однако лигносульфонат также адсорбируется, и становится невозможным отделить гуматы от ЛС. Поэтому добавки лигносульфоната завышают концентрацию гуминовых веществ в искусственных жидких образцах [68].

Таким образом, количественное определение ЛС в смесях ЛС-ГВ обычно состоит из двухэтапной процедуры — сначала отделения ЛС от других компонентов, а затем определения аналита. Для разделения компонентов, особенно ГВ, используется экстракция органическими растворителями [103]. Для выделения ЛС часто используется гель-хроматография [113]. Большинство усилий направлено на решение проблемы выделения ЛС по фракциям молекулярной массы. Сумерский и др. [114] описали подход к выделению и очистке ЛС из отработанного сульфитного раствора. Этот подход включает сорбцию на макропористых неионных гранулах полиметилметакрилата (смола XAD-7) с последующей десорбцией органическими растворителями для получения высокочистых ЛС. Использовались аналогичные методы выделения ЛС с помощью жидких мембран, однако возникали проблемы с чистотой экстракции ЛС, низкой стабильностью мембран и длительной пробоподготовкой [115].

Подводя итог, существующим методикам определения ЛС в гуматных агрохимикатах не хватает селективности по отношению к ГВ как основному компоненту; они включают трудоемкие и длительные стадии пробоподготовки для разделения компонентов, а уровень определяемых концентраций ЛС не полностью соответствует задаче.

ИК-спектроскопия уже используется для характеристики функционально-группового состава как ГВ, так и ЛС [116-118]. Однако исследований по количественному определению ЛС в смесях методом ИК-спектроскопии нет. Кроме того, поскольку ГВ присутствуют в агрохимикатах в относительно высоких концентрациях, их растворы имеют высокое ИК-поглощение, что препятствует использованию ИК-спектроскопии в режиме пропускания. Недостатки ИК-спектроскопии пропускания, такие как спектральная чувствительность по отношению к воде и необходимость специальной пробоподготовки, например, прессования в таблетки с KBr, показаны как серьезные для количественного определения ЛС [97]. Однако ИК-спектроскопия НПВО оказывается подходящей для порошкообразных образцов и водных растворов сложных смесей, включая почвенное органическое вещество [119-121] и его компоненты [122-125].

2.3. Определение мочевины в гуматных агрохимикатах

Мочевину все чаще применяют в качестве азотного удобрения, она постепенно вытесняет другие более привычные источники азота: соли аммония и нитраты. Такая тенденция объясняется широкой доступностью мочевины, ее низкой стоимостью, легкостью применения. Высокое содержание азота в мочеvine (46%) помогает снизить затраты на обработку, хранение и транспортировку по сравнению с другими сухими азотными удобрениями [126]. Достоинствами агрохимикатов на основе мочевины являются возможность вносить её в почву как в виде твёрдого вещества, так и в растворённой форме, а также для определённых культур — опрыскивать листья составами на её основе. При производстве мочевины в окружающую среду выбрасывается мало загрязняющих веществ, а использование агрохимикатов на её основе практически не сопряжено с опасностью пожара или взрыва.

Однако существует проблема эффективности применения мочевины [127, 128], связанная с довольно большими потерями азота в результате улетучивания значительных количеств аммиака, денитрификации до газообразного азота и вымывания

нитрата. В связи с этим используют различные комбинированные удобрения на основе мочевины, содержащие вещества-добавки, которые уменьшают потери азота, увеличивая тем самым результативность усвоения азота растениями. В последнее время стали использовать удобрения пролонгированного действия с контролируемым высвобождением мочевины [126], в которых мочевина связывается в устойчивые формы различными веществами, в особенности гуминовыми [129]. Широко распространены различные водные препараты на основе растворов мочевины, ГВ и минеральных солей с добавками микроэлементов.

Комбинированные минерально-гуминовые удобрения позволяют снизить расход собственно самих минеральных удобрений, повысить продуктивность культур, при этом улучшается качество получаемой продукции, снижается отрицательное действие сопутствующих компонентов, таких как пестициды [19, 130, 131]. ГВ выполняют множество функций: они улучшают структуру почвы, накапливают питательные элементы в доступной для растений форме, регулируют геохимические потоки металлов в водных и почвенных экосистемах, связывают токсичные вещества. ГВ представляют собой сложные смеси высокомолекулярных органических соединений различного природного происхождения. Они не имеют точной структуры и являются объектами стохастического состава, который объясняется спецификой процесса их образования. Такое строение ГВ затрудняет количественное определение компонентов агрохимикатов на их основе. Несмотря на разнообразие гуматных агрохимикатов, в состав которых входит мочевина, в настоящее время не существует единых методик контроля их содержания в коммерческих препаратах. Возможно, этот факт связан с их сложным составом, из-за чего возникают трудности с поиском универсального метода определения мочевины.

На сегодняшний момент мочевины определяют титриметрическими, спектроскопическими и хроматографическими методами [132-139]. Существующие методы позволяют определять мочевины в присутствии других компонентов, ионов аммония, натрия, калия [135, 136], а пределы обнаружения могут составлять 0.3–30 мг/л [136]. Однако предложенные способы обладают рядом недостатков: многоэтапность анализа и пробоподготовки, снижение селективности за счёт использования дополнительных реагентов [134], невозможность анализа без предварительной пробоподготовки [136], использование труднодоступных реактивов,

гидролиз мочевины во время экстракции перед определением [137], очень узкий рабочий диапазон концентраций (для определения высоких содержаний необходимо сильное разбавление исходных проб, что вносит дополнительную погрешность в результаты анализа) [138].

В работах [140-143] описаны способы определения мочевины методом ИК-спектроскопии, но только в продуктах жизнедеятельности человека и животных. Например, в молоке [144] возможно определение мочевины на уровне 70 мг/мл. Некоторые авторы полагают [133], что ИК-спектроскопия пригодна для определения мочевины в образцах различной природы, но уточняют, что требуется учитывать вклад других компонентов, так как может происходить перекрывание полос поглощения мочевины, что затруднит проведение анализа. Несмотря на достоинства ИК-спектроскопии, методики определения мочевины в гуминовых препаратах этим методом отсутствуют.

2.4. Определение тяжёлых металлов в гуматных агрохимикатах

В настоящее время основное внимание уделяется установлению состава органической части ГВ, но практически все образцы ГВ содержат определенные количества неорганических веществ. Эти неорганические компоненты все еще присутствуют в конечном образце после отделения ГВ из угля, торфа или почвы. Благодаря множеству связывающих центров и высокой полидисперсности, ГВ могут образовывать различные относительно стабильные комплексы с металлами; однако эти соединения не могут быть описаны индивидуальными термодинамическими константами устойчивости [145]. Кроме того, минеральные компоненты препаратов ГВ частично не связаны гуминовыми веществами, так как они либо находятся в нерастворимой форме, либо в избытке по отношению к органическим связывающим центрам ГВ. Поэтому определение всех элементов, присутствующих в ГВ, является актуальным. Более того, для прогнозирования токсичности и биодоступности ГВ важно знать общее содержание элементов и их видовое распределение [146-149].

На сегодняшний день элементный состав препаратов ГВ недостаточно изучен. Насколько нам известно, отсутствуют исследования, посвященные обеспечению качества и надежности измерений и разработке специфических аналитических методов. Большая часть исследований ГВ по металлам касается их комплексообразующих и сорбционных свойств и обычно фокусируется либо на одном металле, либо

на группе до пяти элементов [149-154]. Кроме того, авторы не анализируют исходный элементный состав ГВ, а только оценивают его сорбционные параметры для некоторых катионов.

Другая группа исследований сосредоточена на минеральном составе ГВ не в целом, а скорее на отдельных образцах ГВ и их препаратах. К ним относятся ГВ из природных источников, пищевые добавки и продукты питания. Большинство этих исследований касается ГВ в почвах, водах и донных и прибрежных отложениях рек и озер [155-169]. Среди методов разложения ГВ и методов разделения металлов наиболее часто используют минеральные кислоты (HNO_3 , HCl , HF , HClO_4) или их смеси, пероксид водорода, органические растворители или связывание металлов с ЭДТА. Анализ ГВ может проводиться без пробоподготовки для прямого анализа напитков, содержащих фульвокислоты [170], однако большинство исследований требуют пробоподготовки. Тем не менее, подходы к пробоподготовке не сравниваются.

Металлы в ГВ определяются методами ААС [157, 160, 163, 164, 167, 169], ИСП-АЭС [157, 160, 164, 167, 169, 171], МП-АЭС [170], рентгенофлуоресцентного анализа [161], нейтронно-активационного анализа (НАА) [156, 165, 166] или вольтамперометрическими методами [156]. Общим недостатком данных работ является узкий набор тестируемых элементов, несмотря на широкий диапазон элементов, которые эти методы могут определять. Кроме того, в исследованиях отсутствуют единые методы разложения ГВ. Наиболее детальный анализ минерального состава ГВ был проведен в исследовании Хираты [157], в котором анализировались прибрежные отложения и ГВ, выделенные из них, на 17 металлов, а затем сравнивалось содержание элементов. Несмотря на большой объем данных о содержании металлов в ГВ, разработка аналитических процедур не рассматривалась. Отсутствуют исследования с широким спектром исследуемых металлов и анализом их форм, что следует учитывать при оценке безопасности образцов ГВ.

ГВ сегодня используются не только в качестве основных компонентов удобрений для растений, регуляторов роста растений/животных и экологических детоксикантов [172-176], но и рассматриваются как перспективные лекарственные средства. Недавние обзоры [153, 173, 174, 177-179] описывают антибактериальные, детоксицирующие, обезболивающие, антиоксидантные, противовирусные, метаболи-

ческие, противоартритные, иммуномодулирующие и противовоспалительные свойства ГВ — то есть ГК, их солей и ФК и их производных. Кроме того, ГВ и их производные являются предметом обсуждения при лечении рака [153] и ВИЧ [180, 181]. Считается, что лекарства и продукты на основе ГВ являются отличным источником необходимых микроэлементов, в то время как благодаря хелатирующим свойствам они выводят токсичные элементы из организма. Однако, несмотря на такой значительный потенциал, все аспекты их возможной биомедицинской активности еще не изучены. Фармакологические эффекты лекарств на основе ГВ в настоящее время тестируются либо на моделях животных, либо с использованием биоматериала человека (сыворотка крови, ткани) только *in vitro* [178, 179, 181].

Тем не менее, повышенный интерес к ГВ в биомедицине привел к появлению множества коммерчески доступных витаминно-минеральных комплексов, биологически активных добавок, пищевых продуктов, напитков и косметики [153, 170, 177]. В этих препаратах ГВ попадают в организм человека напрямую через пищеварительную систему или при прямом контакте с кожей. Однако если эти образцы содержат опасные компоненты, это может вызвать аллергические реакции и проблемы со здоровьем. Таким образом, вопросы обеспечения качества и безопасности ГВ и продуктов на основе ГВ уже стали действительно актуальными, и все компоненты ГВ должны приниматься во внимание.

2.5. Подходы к анализу биологически активных добавок на основе ГВ. Минеральный состав ГВ как компонентов БАД и лекарственных средств

Биологически активные добавки, содержащие ГВ, относятся к категории препаратов, для которых сырьем являются природные компоненты, которые еще недостаточно изучены и могут быть опасными [177]. Биологически активные добавки не являются лекарственными средствами. Поэтому к ним предъявляются заниженные требования при регистрации препаратов и контроле их качества и производства, а оценка биологического эффекта иногда не тестируется на людях. В ЕС и США пищевые добавки приравниваются к пище, а не к лекарствам. На пищевые добавки не распространяются требования к безопасности и эффективности, предъявляемые к лекарственным средствам, и, в отличие от лекарств, они не требуют предварительного одобрения соответствующими организациями (такими как,

например, FDA в США). Согласно закону США 1994 года (The Dietary Supplement Health and Education Act), производители должны уведомлять о новых препаратах, но не об ингредиентах в их составе. Согласно Директиве ЕС о пищевых добавках 2002 года, они должны быть безопасны по дозировке и чистоте. В ЕС без рецепта могут продаваться только добавки с доказанной безопасностью. Как категория пищевых продуктов, пищевые добавки не могут маркироваться как лекарства, но могут содержать заявления о питательных веществах или опасности для здоровья. Однако определенные аспекты законодательства остаются в национальном регулировании государств-членов ЕС. Страны ЕС не могут договориться об общем подходе к использованию ингредиентов растительного происхождения и других минорных компонентов пищи в биологически активных добавках.

Для выхода содержащих ГВ биологически активных добавок на рынок требуется строгое регулирование качества и безопасности сырья. Однако источники ГВ часто содержат опасные элементы: мышьяк часто встречается в гуматах угольного происхождения, который содержится в исходном сырье [182, 183]. Более того, согласно FDA, наиболее опасными являются неорганические соединения мышьяка по сравнению с мышьяком, связанным с органическим углеродом. Мумиё, широко распространенная содержащая ГВ добавка, используемая более 3000 лет, содержит более 50 элементов, среди которых есть токсичные [184]: кадмий токсичен для почек, свинец вызывает нарушение неврологического развития в почках и функционирования репродуктивной системы, вызывает смертность из-за сердечно-сосудистых заболеваний. Соединения никеля также канцерогенны для человека и могут вызывать аллергический дерматит. Основным источником ртути являются морепродукты, поэтому анализ ртути в ГВ неактуален. Предельно допустимые концентрации элементов для перорального применения показаны в табл. 1. Другие элементы необходимы для функционирования организма. Например, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Se и Zn используются нутрицевтиках для восполнения их дефицита.

Таким образом, важно знать дозировку элемента в биологически активных добавках, которые оказывают надлежащий терапевтический эффект и не имеют побочных эффектов при превышении дозировки [185]. Поскольку ГВ содержат такой богатый минеральный состав, они могут быть как источником микроэлементов

для растений и животных, так и источником токсичных элементов, загрязняющих почвы и отравляющих организмы растений и животных [186-189].

Таблица 1. Максимально допустимые концентрации для ежедневного потребления элементов и рекомендуемые нормы потребления (мужчины, 31-50 лет) [190]

Элемент	Минимальные уровни риска для опасных веществ при пероральном поступлении		Рекомендуемые нормы потребления питательных веществ [191]	
	мг/кг в день	В пересчёте на мужчину весом 70 кг	Рекомендуемые нормы потребления с пищей и адекватные уровни потребления, мг в день	Верхний допустимый уровень потребления, мг в день
Al	1	70		
As	$3 \times 10^{-4}/5 \times 10^{-3}$ *	0.4		
B	0.2	14		
Ba	0.2 (раств.)	14		
Be	0.02	1.4		
Ca			1000	2500
Cd	$10^{-4}/5 \times 10^{-4}$ *	0.04		
Co	0.01	0.7		
Cr	$9 \times 10^{-4}/5 \times 10^{-3}$ *	0.4		
Cu	0.01	0.7		
Fe			8	45
K			3400	н/о
Mg			420	350
Mn			2,3	11
Mo	$8 \times 10^{-3}/0.05$ *	3.5		
Na			1500	н/о
Ni			-	1
P			700	4000
Sb	$6 \times 10^{-4}/1$ *	70		
Se	$5 \cdot 10^{-3}$	0.4		
Si			-	н/о
Sn	0.3	21		
Sr(2+)	2	140		
V	0.01	0.7		
Zn(2+)	0.3	21		

* в зависимости от продолжительности приема.

Таким образом, анализ минерального состава ГВ и особенно микроэлементов, среди которых есть высокотоксичные для человека, имеет большое значение не только для исследований экологических проблем, но и для продуктов на основе ГВ в других областях.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Существующие методики определения ГВ в агрохимикатах и добавок в них обладают рядом таких недостатков, как: многоступенчатость анализа и пробоподготовки, снижение селективности за счёт использования дополнительных реагентов, невозможность анализа без предварительной пробоподготовки, использование труднодоступных реактивов, химические превращения во время экстракции перед определением, узкий рабочий диапазон концентраций (для определения высоких содержаний необходимо сильное разбавление исходных проб, что вносит дополнительную погрешность в результаты анализа).

ИК-спектроскопия является наиболее перспективным методом анализа для разработки методик количественного определения ГВ и сопутствующих компонентов агрохимикатов. Метод уже широко используют для характеристики и установления структуры ГВ, ЛС и других органических и неорганических соединений. ИК-спектроскопия является неразрушающим методом анализа и не требует значительной пробоподготовки, что позволяет избежать потери и изменения состава определяемого компонента; позволяет определять компоненты в водных растворах, причём высокие уровни содержаний без предварительного разбавления; его чувствительность к большинству функциональных групп даёт возможность определять вещества нестехиометрического состава (ГВ, ЛС), а также не терять в селективности при анализе смесей сложного состава. Дополнительным преимуществом метода ИК-спектроскопии является его экспрессность.

На сегодняшний день элементный состав препаратов ГВ недостаточно изучен. Отсутствуют исследования, посвященные обеспечению качества и надежности измерений и разработке специфических аналитических методов. Большая часть исследований ГВ по металлам касается их комплексообразующих и сорбционных свойств и обычно фокусируется либо на одном металле, либо на группе до пяти элементов. Кроме того, авторы не анализируют исходный минеральный состав ГВ, а только оценивают его сорбционные параметры для некоторых катионов.

Общим недостатком является узкий набор тестируемых элементов, несмотря на широкий диапазон элементов, которые эти методы могут определять. Кроме того, в исследованиях отсутствуют единые методы разложения ГВ. Несмотря на большой объем данных о содержании металлов в ГВ, разработка аналитических

процедур не рассматривалась. Отсутствуют исследования с широким спектром исследуемых металлов и анализом их форм, что следует учитывать при оценке безопасности образцов ГВ.

Таким образом, задача разработки методологических подходов к анализу препаратов на основе ГВ требует решения следующих проблем:

1. Подобрать условия экспрессного количественного определения гуматов калия и натрия в концентрированных водных растворах с помощью ИК-спектроскопии с минимальной пробоподготовкой.
2. Подобрать условия количественного определения ЛС и мочевины в концентрированных индивидуальных водных растворах; определения каждого компонента (соли ГК, ЛС, мочевины) в растворах агрохимикатов на основе солей ГК методом ИК-спектроскопии.
3. Разработать подход к количественному анализу элементного состава солей ГК при помощи ИСП-АЭС с использованием различных методов пробоподготовки.

Глава 3. Объекты, оборудование и методики анализа

3.1. Объекты

В работе использованы коммерческие образцы солей гуминовых кислот бурого угля:

- гумат натрия «Aldrich» (тех., Sigma-Aldrich, номер CAS: 68131-04-4, Германия),
- гумат натрия «Сила жизни» (ООО "Сила жизни", Саратов, Россия),
- гумат калия «Powhumus» (Humintech GmbH, Германия, номер CAS: 68514-28-3),
- гумат калия «Сахалинский» (ГК «Сахалинские гуматы», Москва, Россия).

В дальнейшем эти образцы будут обозначаться как Aldrich, «Сила жизни», «Powhumus» и «Сахалинский» соответственно. Препараты «Aldrich», «Powhumus» и «Сила жизни» представляют собой порошки. Гумат калия «Сахалинский» представлен в жидком виде, поэтому образец предварительно высушен до порошкообразного состояния.

Для разработки методик определения добавок в гуматных агрохимикатах использовали лигносульфонат натрия марки «Сила жизни» (ООО «Сила жизни», Саратов, Россия), мочевины (ч. д. а., ХимМед, Москва, Россия), коммерческие удобрения А и Б (марки зашифрованы).

Для верификации и валидации разработанной методики элементного анализа использованы стандартные образцы сточных вод SSP-WW1 партии 115 (13 элементов) и поверхностных вод SPS-SW2 партии 132 (45 элементов); четыре стандартных образца почв: ОСО 10902 состава почвы (САДПП 08/6), ОСО 19002 состава почвы (САДПП 10/5), СО состав почвы ССК-3 (ГСО 2506-83) САЗП-2011, один образец межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ); стандартный образец донных отложений (ила) ГСО 5370-90 ООПЕ401; стандартный образец растительного происхождения (ГСО 8923-2007 состава листа березы ЛБ-1).

3.2. Реактивы, растворы

Во всех экспериментах использовалась деионизированная вода (удельное сопротивление 18.2 МОм × см) из системы очистки Milli-Q (Merck Millipore, Германия).

Для анализа содержания общего углерода готовили градуировочные растворы из гидрофталата калия (Merck, Германия) в диапазоне от 10 до 200 мг/л.

Для приготовления градуировочных растворов для анализа на ИСП-АЭС использовали следующие стандартные растворы:

- мультиэлементный стандартный раствор ICP-AM-6, содержащий 24 элемента (Al, Sb, Ba, Be, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, K, Si, Na, Sr, Tl, V, Zn с концентрацией каждого элемента 100 мг/л; High-Purity Standards, США),
- мультиэлементный стандартный раствор ICP-AM-15, содержащий 4 элемента (Na, K, Ca, Mg с концентрацией каждого элемента 10000 мг/л; High-Purity Standards, США),
- одноэлементные стандартные растворы P, S, Si, Mo, W, Ti, Se, Sn с концентрацией 1000 мг/л (Inorganic Ventures, США),
- одноэлементный стандартный раствор Ag ICP-AM-6 с концентрацией 100 мг/л (High-Purity Standards, США).

Диапазоны концентраций элементов в градуировочных растворах составляли: 0.04–20 мг/л для Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V, W и Zn; 0.04–400 мг/л для Ca, Fe, K, Mg, Na; 0.4–200 мг/л для P, S; 10–200 мг/л для Si. В эксперименте определения только Al и Si готовили градуировочные растворы с диапазоном концентраций 0.01–20 мг/л каждого элемента.

Для приготовления образца оперативного контроля (**ООК**) использовали мультиэлементный стандартный раствор QCS-27, содержащий 27 элементов (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Sr, Ti, Tl, V, Zn с концентрацией каждого элемента 100 мг/л; High-Purity Standards, США). Концентрацией элементов в ООКе составляла 20 мг/л P и S, 40 мг/л Fe, 200 мг/л Ca, K, Mg и Na, 400 мг/л Si и 1 мг/л остальных элементов.

В качестве внутреннего стандарта использовали раствор скандия (10000 мг/л; Inorganic Ventures, США) с концентрацией 20 мг/л. Для разбавления градуировочных стандартных растворов применяли азотную кислоту (69%, PA-ACS-ISO, Panreac, Испания). Для приготовления промывочных растворов использовали раствор гидроксида аммония (25%, Реахим, Москва, Россия). Для сплавления использовали метаборат лития LiBO_2 (ч.д.а.) (Реахим, Москва, Россия).

3.3. Оборудование

3.3.1. ИК, НПВО-ИК

Спектры порошков и водных растворов регистрировали на двух приборах:

(1) однолучевом ИК-спектрометре Agilent Cary 630 (Agilent Technologies, США), оснащённым открытой ячейкой DialPath (длина оптического пути 50 мкм) и приставкой однократного НПВО с алмазным кристаллом. Спектры регистрировали в диапазоне 650–4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹, число сканирований образца и фона — 32; аподизация Гаппа-Генцеля.

(2) однолучевом ИК-спектрометре Bruker Vertex 70 (Bruker Optik GmbH, Германия), оснащённом светоделителем из KBr; апертура 8 мм; детектор — DLaTGS при комнатной температуре; скорость сканирования 10 кГц; число сканирований образца и фона — 64, режим регистрации — двухсторонний, вперед-назад, с нагреваемой приставкой однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с фиксированным углом (45°) GladiATR (Pike Technologies, США) с алмазным кристаллом. Спектрометр и приставку непрерывно продували воздухом с точкой росы –70 °С (генератор чистого газа PG28L, PEAK Scientific) со скоростью 500 л/ч. Спектры регистрировали в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹.

Запись фонового сигнала проводили перед каждым образцом. В качестве фона при регистрации спектров порошков использовали воздух, водных растворов — деионизированную воду. Во время измерения образец находился в атмосфере окружающей среды, температуру поддерживали на уровне 23 ± 1 °С с помощью кондиционера.

3.3.2. Анализатор влажности

Содержание влаги в образцах определяли с помощью инфракрасного термовивометрического анализатора влажности HG63 (Mettler-Toledo AG Laboratory & Weighing Technologies, Швейцария). Использовали автоматический критерий выключения «потеря массы в единицу времени»; сушка автоматически прекращалась, когда средняя потеря массы (Δm в мг) в единицу времени (Δt в секундах) становилась ниже заданного значения.

Все концентрации солей ГК и лигносульфоната натрия пересчитаны с учетом содержания влаги. Для каждого образца выполняли три параллельных определения, затем рассчитывали среднее значение влажности.

3.3.3. Анализ общего углерода

Для определения общего органического углерода использовали анализатор общего органического углерода и общего азота liquiTOC II (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия), работающий при высокой температуре.

3.3.4. ИСП-АЭС

Элементный анализ проводили на двух приборах: (1) ИСП-АЭС спектрометр 5110 (Agilent Technologies, США); (2) ИСП-АЭС спектрометр 720 (Agilent Technologies, США).

Оба спектрометра оснащены аксиальной кварцевой горелкой с инжектором с внутренним диаметром 1.8 мм (Agilent Technologies, США), двухходовой циклонической распылительной камерой (Agilent Technologies, США), концентрическим стеклянным небулайзером (распылителем) Seaspray (Glass Expansion, Австралия; в анализе на ИСП-АЭС 5110) и небулайзером (распылителем) OneNeb (Agilent Technologies, США; в анализе на ИСП-АЭС 720) и смесительным тройником для on-line ввода внутреннего стандарта (Glass Expansion). Для ввода проб использовали автосамплеры SPS4 (в анализе на ИСП-АЭС 5110) и SPS3 (в анализе на ИСП-АЭС 5110). Перистальтический насос оснащен трубкой из поливинилхлорида белая/белая (1.06 мм) для подачи образца и синяя/синяя (1.65 мм) для слива. Для повышения точности измерений проводили онлайн-добавление раствора внутреннего стандарта Sc (20 мг/л) через трубку из поливинилхлорида оранжевая/синяя (0.25 мм). Для предотвращения осаждения ГК в качестве промывочного раствора использовали раствор гидроксида аммония (0.025%). Условия измерений методом ИСП-АЭС представлены в табл. 2. Объем образца, необходимый для анализа, составлял 8 мл

Для измерений использовали эмиссионные, приведенные в табл. 3. Все линии измеряли одновременно (режим MultiCal). Для построения градуировочных зависимостей использовали линейные или квадратичные функции. Для каждого образца ГВ брали по три параллельные пробы для каждого метода разложения. Для каждого образца выполняли два параллельных определения. Полученные данные усредняли.

Таблица 2. Условия проведения ИСП–АЭС измерений

Анализ	Определение всех элементов	Определение Al и Si
Модель ИСП-АЭС	Agilent 720	Agilent 5110
Параметры	Значения	
Условия регистрации линий		
Мощность (кВт)	1.50	1.20
Плазма поток (л/мин)	18.0	15.0
Аксиальный поток (л/мин)	1.50	1.40
Поток распылителя (л/мин)	1.00	0.90
Реплика время чтения (с)	10	10
Задержка на стабилизацию (с)	30	20
Параметры ввода образца		
Задержка подхода образца (с)	25	20
Насос (обор/мин)	12	12
Время промывки (с)	10	10
Репликаты	4	3

3.3.5. Другое оборудование

Отбор объемов проводили с помощью механических автоматических дозаторов Eppendorf Pro (Eppendorf International, Германия): 10–100 мкл, 100–1000 мкл, 500–5000 мкл и 1000–10000. Взвешивание порошков проводили на аналитических весах Discovery DV114C (Ohaus, Швейцария; точность 0.0001 г; предел взвешивания 120 г). Для растворения препаратов использовали ультразвуковую баню ГРАД 28-35 (ЗАО "Град-Технология", Москва, Россия). Растворы высушивали в сушильном шкафу А SNOL 20/300 («Снол Терм», Россия) с цифровым контролем температуры.

Таблица 3. Эмиссионные линии элементов, использованные для ИСП–АЭС измерений

Элементы	Эмиссионные линии, нм
Ag	328.07, 338.29
Al	308.22, 394.40, 396.15
As	188.98, 193.70, 197.20, 234.98
B	182.58, 208.89, 208.96, 249.68
Ba	230.42, 233.53, 455.40, 493.41, 614.17
Be	234.86, 249.47, 313.04, 313.11
Ca	315.89, 317.93, 393.37, 396.85, 422.67
Cd	228.80
Co	230.79, 231.160, 237.863, 238.892, 258.03
Cr	267.716, 276.259, 276.653, 313.205
Cu	324.754, 327.400
Fe	238.204, 239.563, 258.590, 259.940, 263.105
K	404.72, 766.49, 769.90
Li	610.37, 670.78
Mg	277.98, 279.55, 279.80, 280.27, 285.21, 383.23, 383.83
Mn	257.61, 259.37, 260.57, 293.305, 293.931, 294.92
Mo	202.03, 281.62, 284.82, 289.10, 313.26, 379.83
Na	568.82, 589.00, 589.59
Ni	216.56, 221.65, 227.02, 230.299, 231.604, 231.10
P	185.88, 213.62, 214.91
Pb	220.35
S	180.67, 181.97, 182.56
Sb	206.83, 217.58, 231.15
Sc	357.63, 424.68, 361.38, 357.25, 335.37
Se	196.03
Si	250.69, 251.43, 251.61, 252.41, 252.85, 288.16
Sn	189.925, 283.998, 317.503, 326.233
Sr	346.445, 407.771, 416.179, 421.552
Ti	334.188, 334.941, 336.122, 337.280, 368.520
V	289.265, 292.401, 311.837
W	207.91, 216.63, 222.59, 222.96, 224.88
Zn	202.55, 206.200, 213.86, 334.56

Для количественного анализа все приготовленные растворы центрифугировали в полипропиленовых пробирках Eppendorf объемом 2 мл (Арехлаб, Россия) на микроцентрифуге CM-50 (ELMI Ltd., Латвия) при 4000 об/мин в течение 30 мин.

Градуировочные растворы для элементного анализа методом ИСП–АЭС готовили в мерных колбах класса Б объемом 500 и 250 мл и класса А объемом 50 мл (Лабтех, Россия), а также в полипропиленовых пробирках объемом 10 и 50 мл (Axugen, США). Прочая стеклянная посуда (воронки, пробирки) — стандартное химически стойкое лабораторное стекло. Отбор проб (порошков) проводили с помощью шпателей из нержавеющей стали.

Для минимизации загрязнения образцов использовали одноразовые полипропиленовые пробирки для измерений методом ИСП–АЭС и тefлоновые автоклавы для микроволнового разложения. Перед экстракцией или разложением образцов всю стеклянную и полипропиленовую посуду тщательно промывали концентрированными кислотами и деионизированной водой.

3.4. Методики

3.4.1. Общая методика приготовления растворов

Для приготовления индивидуальных растворов предварительно рассчитанную навеску образца помещали в полипропиленовую пробирку, добавляли 10 мл воды и встряхивали до полного растворения. Для приготовления смесевых растворов рассчитанные навески гумата и лигносульфоната/мочевины помещали в полипропиленовую пробирку, затем добавляли 10 мл воды и встряхивали вручную до полного растворения.

3.4.2. Приготовление водных растворов индивидуальных гуматов

Навеску каждого образца гумата помещали в полипропиленовые пробирки типа Eppendorf объемом 2 мл или 10 мл (Apxclab, Россия), добавляли 1 или 10 мл соответственно деионизированной воды и встряхивали до полного растворения. Таким образом готовили градуировочные растворы для каждого образца гумата с концентрацией углерода от 0.7 до 70.5 г/л.

Для исследования осадка и надосадочной жидкости раствор гумата натрия Aldrich с концентрацией 100 г/л помещали в пробирки типа Eppendorf объемом 2 мл (Apxclab, Россия) и центрифугировали при 4000 об/мин в течение 30 мин. Осадок и надосадочную жидкость отбирали и высушивали в сушильном шкафу при 105 °С в течение 30 мин для удаления воды, после чего регистрировали ИК-НПВО-спектры.

3.4.3. Выбор условий центрифугирования растворов гуматов для количественного определения лигносульфонатов в присутствии гумата

Водный раствор гумата калия «Powhumus» с концентрацией 75 г/л готовили в соответствии с п. 3.4.1 и делили на несколько пробирок. Одну пробирку оставили без центрифугирования, а остальные пробирки центрифугировали при 4000 об/мин. Через 15, 30 и 60 мин по одной пробирке вынимали, надосадочную жидкость собирали в чистую пробирку и регистрировали спектр этого раствора.

3.4.4. Градуировочные и модельные растворы гумата и лигносульфоната

Индивидуальные растворы гумата калия «Powhumus» и лигносульфоната с концентрациями 10, 20, 35, 50, 75 и 100 г/л готовили согласно разделу 3.4.1 (концентрации рассчитаны на сухое вещество). Для построения градуировочных зависимостей использовали гумат калия «Powhumus», для тестирования методики — гумат натрия «Сила жизни». Для обоих образцов приготовлены две серии растворов смесей лигносульфонат/гумат согласно разделу 3.4.1: (1) гумат с концентрацией 20 г/л и соотношениями ЛС:ГВ 1:2, 1:1, 2:1 и 4:1 и (2) гумат с концентрацией 50 г/л и соотношениями ЛС:ГВ 1:2, 1:1, 3:2 и 2:1. Во всех случаях растворы центрифугировали при 4000 об/мин в течение 30 мин. Надосадочную жидкость отбирали в чистую пробирку и регистрировали спектр этого раствора.

3.4.5. Градуировочные и модельные растворы гумата и мочевины

Готовили градуировочные индивидуальные растворы гумата калия «Powhumus» и мочевины в диапазоне концентраций 10–100 и 10–200 г/л соответственно (концентрации рассчитаны на сухое вещество). Также готовили серии растворов, содержащие искусственные смеси гумата калия и мочевины с соотношением концентраций 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4 соответственно. Полученные растворы центрифугировали.

3.4.6. Определение общего углерода

Растворы гуматов готовили в мерных колбах объемом 500 мл путем растворения точных навесок по 0.1000 г каждого образца гумата в деионизированной воде. Сбор результатов проводили с помощью программного обеспечения LiquiTOC Software V4.6.2.

3.4.7. Методики разложения гуматов для элементного анализа

Для каждого образца гумата брали по три параллельные пробы для каждого метода разложения. Холостые пробы проходили все стадии разложения аналогично анализируемым образцам и содержали все реагенты.

Приготовление образцов для прямого анализа методом ИСП–АЭС

Готовили три серии растворов с примерными концентрациями 0.2; 2 и 20 г/л, для чего навески массой 0.1; 0.1 и 1 г (с точностью 0.0001 г) растворяли в деионизированной воде в мерных колбах объемом 500.00; 50.00 и 50.00 мл соответственно. Растворы доводили до метки деионизированной водой. Часть растворов центрифугировали в течение 15 мин при 4000 об/мин. Далее проводили измерения как растворов без центрифугирования, так и надосадочной жидкости после центрифугирования.

Экстракция элементов кипящей азотной кислотой при атмосферном давлении

Предварительно готовили раствор 5 М азотной кислоты. Для этого в мерную колбу объемом 1 л наливали 500–600 мл деионизированной воды (удельное сопротивление 18.2 МОм × см), затем прибавляли 310 мл концентрированной HNO₃ (69%, ACS-ISO, Panreac, Испания), отмеренной цилиндром. Объем раствора доводили до метки деионизированной водой, перемешивали и охлаждали до комнатной температуры.

Навеску образца массой 2.0 г отбирали в мерную колбу объемом 50 мл на аналитических весах. Затем добавляли 10 мл (цилиндром) 5М HNO₃. Образец осторожно смачивали вращательными движениями и затем перемешивали. Колбу закрывали стеклянной воронкой и помещали на электрическую плитку для медленного кипячения. Через 3 ч колбу охлаждали до комнатной температуры. После охлаждения раствор фильтровали через беззольный фильтр синяя лента в мерную колбу объемом 50 мл класса А. Образец промывали на фильтре деионизированной водой и доводили объем до метки деионизированной водой. В полученном кислотном экстракте определяли содержание металлов.

Экстракция элементов азотной кислотой при 250 °С в микроволновой печи

Для кислотного разложения образцов использовали микроволновую систему Ultraclave III (Milestone GmbH, Италия). Навески образцов массой 0.25 г (с точностью 0.1 мг) помещали в тефлоновый автоклав системы Ultraclave III, затем добавляли 5 мл HNO_3 (69%, ACS-ISO, Panreac, Испания). Автоклав нагревали до 250 °С, выдерживали при 250 °С и давлении 120 бар в течение 60 мин, затем охлаждали. После сброса давления раствор количественно переносили в полипропиленовую мерную колбу объемом 25 мл, разбавляли деионизованной водой и анализировали.

Озоление

Навески гуматов массой 5–8 г помещали в платиновые тигли, нагревали в муфельной печи SNOL 6.7/1100 (Snol Ltd., Литва) до температуры 800 °С и выдерживали в течение 6 ч, периодически осторожно потряхивая тигель пинцетом, не касаясь образца, до образования светло-серой или светло-коричневой золы. После озоления тигли охлаждали в эксикаторе с хлоридом кальция и взвешивали; зольность в образцах рассчитывали с учетом влажности. Полученную золу использовали в дальнейшем для сплавления.

Сплавление образцов

К навескам золы массой 0.5 г в графитовых тиглях добавляли по 2 г LiBO_2 , перемешивали и помещали в печь, нагретую до 1100 °С, на 5–8 мин. Затем расплав перемешивали никелевыми щипцами (Voschem, Германия) и выдерживали 3–4 мин до образования однородного расплава. После этого тигли извлекали из печи, и расплав немедленно выливали в тефлоновый стакан объемом 250 мл, содержащий около 100 мл 5% HNO_3 . Полученные горячие растворы быстро количественно переносили в мерные колбы объемом 250 мл класса А, тефлоновые стаканы трижды промывали деионизованной водой, промывные воды собирали в те же колбы. Затем колбы помещали в ультразвуковую баню и обрабатывали до полного растворения расплава, периодически интенсивно перемешивая. После полного растворения колбы вынимали из бани, охлаждали и доводили объем до метки. Полученные растворы использовали для анализа методом ИСП–АЭС.

3.5. Обработка данных

Результаты измерений представлены в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2005.

3.5.1. Общие моменты обработки ИК-спектров

ИК-спектры регистрировали (1) на спектрометре Agilent Cary 630 с помощью программного обеспечения MicroLab PC, (2) на спектрометре Bruker Vertex 70 — с помощью программного обеспечения (ПО) OPUS (Bruker Optik GmbH 2012, версия 7.2.139.1294) в режиме MIR R&D. В обоих случаях после автоматического экспорта данные обрабатывали в ПО OPUS (Bruker Optik GmbH 2012, версия 7.2.139.1294) в режиме MIR R&D.

Для спектров НПВО как водных растворов, так и сухих образцов проводили НПВО-коррекцию (использовали показатель преломления образца 1.5). Для каждой полосы выбирали соответствующую базовую линию, расчет интенсивностей полос в ИК-спектрах проводили с использованием ПО OPUS. Дальнейшую обработку данных осуществляли в программе OriginPro 8.1 (OriginLab Corp., версия 8.1.34.90).

3.5.2. Обработка ИК-спектров в смесях с лигносульфонатами

После НПВО-коррекции проводили коррекцию интенсивности пиков в программе OPUS тремя способами обработки.

Режим коррекции (обозначение ПО OPUS, тип M «Интенсивность пика относительно горизонтальной базовой линии»), в дальнейшем называемый Метод 1, заключался в проведении базовой линии через одну установленную точку параллельно оси X. Устанавливали интервал каждого пика, в котором находили максимальную интенсивность, и получали высоту пика относительно базовой линии. В этом режиме использовали два подхода: (1a) без учета концентрации гумата и (1б) с учетом концентрации гумата для коррекции базовой линии. Второй тип коррекции (обозначение ПО OPUS, тип P «Интенсивность на заданной частоте»), в дальнейшем Метод 2) заключался в определении интенсивности (полной высоты пика) на заданной частоте без базовой линии. Для каждой полосы строили прямую линию методом наименьших квадратов (градуировочный график). В случае Метода 1a градуировочная прямая проходит через ноль.

В бинарных смесях концентрация одного компонента считалась известной и использовалась при коррекции базовой линии и расчетах концентрации. Затем второй компонент рассчитывали из двух уравнений градуировочных зависимостей (для гумата и лигносульфоната). Для ЛС использовали интенсивности полос при 1090 и 1040 см⁻¹; для гумата - интенсивности полос при 1560 и 1380 см⁻¹. Концентрации ЛС и гумата для каждой тестовой полосы рассчитывали соответственно как

$$c_{\text{ЛС}} = (I - b_{\text{ЛС}} - b_{\text{Г}} - k_{\text{Г}}c_{\text{Г}})/k_{\text{ЛС}}$$

$$c_{\text{Г}} = (I - b_{\text{ЛС}} - b_{\text{Г}} - k_{\text{ЛС}}c_{\text{ЛС}})/k_{\text{Г}}, \quad 1)$$

и

где I — высота пика, $c_{\text{Г}}$ и $c_{\text{ЛС}}$ — концентрации гумата и ЛС в растворе, а коэффициенты k и b взяты из индивидуальных градуировочных уравнений для ЛС и гумата «Powhumus». Значения для обоих волновых чисел, соответствующих одному анализу, усредняли.

3.5.3. Варианты обработки спектров в смесях с мочевиной.

При обработке спектров в экспериментах с мочевиной использовали метод обработки 2 (п. 3.5.2). Определение гуматов и мочевины основывалось на том, что каждый из этих компонентов вносит вклад в светопоглощение, причем не только в точках максимума полос каждого из веществ. Для расчета содержания мочевины и гумата в смеси значение концентрации одного из компонентов принимали за известное и рассчитывали концентрацию неизвестного компонента и наоборот.

Для определения мочевины и гуматов в коммерческих препаратах использовали метод Фирордта.

3.5.4. Обработка данных элементного анализа

Сбор и обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения ICP Expert 7.3.1.9507 и ICP Expert II 2.0.5 (Agilent Technologies; на ИСП-АЭС 720).

Полученные данные экспортировали в MS Office Excel Professional Plus 2010 (32-разрядная версия, № 14.0.5128.5000), там же проводили основные расчеты. Диаграммы содержания элементов строили с использованием программного обеспечения OriginPro 2016 (64-разрядная версия, b9.3.226).

3.5.5. Статистическая обработка данных

Коэффициенты корреляции, доверительные интервалы, стандартные отклонения, относительные стандартные отклонения, пределы обнаружения и определения рассчитаны согласно правилам представления результатов химического анализа в соответствии с рекомендациями ИЮПАК 1998 года и ГОСТ Р ИСО 5725-1994.

Расширенная неопределенность (границы доверительного интервала, $x \pm U(x)$) для N параллельных определений рассчитывали по уравнению:

$$X \pm U(x) = X_{\text{ср}} \pm \frac{t(P,f) \cdot S}{\sqrt{N}}$$

где $X_{\text{ср}}$ — среднее значение концентрации аналита в соответствующих единицах; $t(P, f)$ — коэффициент Стьюдента для заданной доверительной вероятности P и степени свободы $f = N-1$; S — стандартное отклонение рассчитанное по уравнению:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X_{\text{ср}})^2}{N - 1}}$$

Погрешность при проверке правильности методик по «методу введено-найденно» рассчитывали по уравнению:

$$e_r = \frac{\bar{x}_{\text{найденно}} - x_{\text{введено}}}{x_{\text{введено}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Предел обнаружения c_{min} для ИК-спектроскопических методик рассчитывали как:

$$c_{\text{min}} = \frac{3S_0}{k},$$

где S_0 — стандартное отклонение фона, k — наклон градуировочного графика.

Предел определения c_{lim} для ИК-спектроскопических методик рассчитывали по уравнению:

$$c_{\text{lim}} = \frac{10S_0}{k}$$

где S_0 — стандартное отклонение фона, k — наклон градуировочного графика.

Для расчета показателя точности в методике определения элементов методом ИСП-АЭС получали $L = 20$ результатов анализа аттестованного содержания элемента в пробах образца для оценивания (ОО). При анализе каждого ОО соблюдали условия внутрилабораторной прецизионности (разные операторы, разное вре-

мя, разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды). Число результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений) для результата анализа, составляло $n = 2$. Расчет показателя точности проводился согласно РМГ 76-2014 по следующему алгоритму.

1) *Оценка показателя повторяемости результатов анализа.*

Рассчитывали среднеарифметическое значение $X_{cp,m,i}$ и выборочную дисперсию $S_{m,i}^2$ результатов единичного анализа содержаний компонента в m -м ОО, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений):

$$X_{cp,m,i} = \frac{\sum_1^n X_{m,i}}{n}$$

$$S_{m,i}^2 = \frac{\sum (X_{cp,m,i} - X_i)^2}{n - 1}$$

На основе полученных значений выборочных дисперсий проверяли гипотезу о равенстве генеральных дисперсий, используя критерий Кохрена. Для этого критерий Кохрена G_m вычисляли по уравнению:

$$G_m = \frac{S_{m,i,max}^2}{\sum S_{m,i}^2}$$

где $S_{m,i,max}^2$ — максимальная дисперсия, и сравнивали с табличным критерием Кохрена $G_{табл} = 0.389$ ($P = 0.95, f = 20, v = 1$), где $v = n - 1$ — число степеней свободы, соответствующее максимальной дисперсии, $f = L$ — число суммируемых дисперсий, $n = 2$ — число контрольных определений (единичных результатов анализа). Если $G_m < G_{табл}$, то делали вывод, что дисперсии однородны.

Далее рассчитывали средние квадратические отклонения (**СКО**) $S_{r,m}$, характеризующие повторяемость результатов единичного анализа (параллельных определений), полученных для содержания, соответствующего содержанию компонента в m -м ОО по уравнению:

$$S_{r,m} = \sqrt{\frac{\sum S_{m,i}^2}{L}}$$

Показатель повторяемости результатов анализа в виде СКО $\sigma_{r,m}$ для содержаний, соответствующих содержанию компонента в m -м ОО, устанавливали, принимая равным $S_{r,m}$:

$$\sigma_{r,m} = S_{r,m}$$

Расчет предела повторяемости $r_{n,m}$ проводили по уравнениям:

$$r_{n,m}(\text{млн}^{-1}) = Q(P, n) \cdot S_{r,m}$$

$$r_{n,m}(\%) = \frac{r_{n,m}(\text{млн}^{-1}) \cdot 100}{C_{\text{ат}}}$$

где $Q(P = 0.95, n = 2) = 2.77$, $C_{\text{ат}}$ – аттестованное значение ОО.

2) *Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа.*

Проводили проверку средних значений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, $X_{\text{ср},m,l}$, на наличие выбросов по критерию Граббса. Для результатов анализа каждого ОО находили максимальное $X_{\text{ср},m,\text{max}}$ и минимальное $X_{\text{ср},m,\text{min}}$ значения. Рассчитывали $X_{\text{ср}}$ — общее среднее значение результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности и их СКО $S_{R,m}$ уравнениям:

$$X_{\text{ср}} = \frac{\sum_{l=1}^L X_{\text{ср},m,l}}{L}$$

$$S_{R,m} = \sqrt{\frac{\sum (X_{\text{ср},m,l} - X_{\text{ср}})^2}{L - 1}}$$

Далее рассчитывали статистики Граббса:

$$GR_{m,\text{max}} = \frac{(X_{m,\text{ср}})_{\text{max}} - X_{\text{ср}}}{S_m}$$

$$GR_{m,\text{min}} = \frac{X_{\text{ср}} - (X_{m,\text{ср}})_{\text{min}}}{S_m}$$

и сравнивали их с критическим значением $GR_{\text{табл}} (f = 20, P = 0,95) = 2.709$. Если $GR_{m,\text{max}} > GR_{\text{табл}}$ или/и $GR_{m,\text{min}} > GR_{\text{табл}}$, то соответствующие результаты $X_{\text{ср},m,\text{max}}$ или/и $X_{\text{ср},m,\text{min}}$ из дальнейших расчетов исключали и продолжали расчет до тех пор, пока не были выполнены условия $GR_{m,\text{max}} \leq GR_{\text{табл}}$ и $GR_{m,\text{min}} \leq GR_{\text{табл}}$.

Показатель внутрилабораторной прецизионности в виде СКО $\sigma_{R,l,m}$ для содержаний, соответствующих содержанию компонента в m -м ОО, рассчитывали по уравнению:

$$\sigma_{R,l,m}(\text{млн}^{-1}) \approx \sqrt{S_{R,m}^2 + \frac{S_{r,m}^2}{2}}$$

Расчет предела внутрилабораторной прецизионности для содержания, соответствующего содержанию компонента в m -м ОО, рассчитывали по уравнению:

$$R_{л,m}(\text{млн}^{-1}) = \sigma_{R_{л,m}} \cdot Q(P, n)$$

$$R_{л,m}(\%) = \frac{R_{л,m}(\text{млн}^{-1}) \cdot 100}{C_{ат}}$$

где $Q(P = 0.95, n = 2) = 2.77$, $C_{ат}$ – аттестованное значение ОО.

3) Оценка показателя правильности результатов анализа.

Рассчитывали значение смещения ($\theta_{л,m}$) как разность между средним арифметическим $X_{ср,m}$ и аттестованным значением результатов анализа m -го ОО $C_{ат,m}$:

$$\theta_{л,m} = X_{ср,m} - C_{ат,m}.$$

Рассчитывали значение критерия Стьюдента t_m :

$$t_m = \frac{|\theta_{л,m}|}{\sqrt{\frac{S_{R,m}^2}{L} + \frac{\Delta_{ат,m}^2}{3}}},$$

где $\Delta_{ат,m}$ — погрешность аттестованного значения m -го ОО.

Полученное значение t_m сравнивали с табличным значением $t_{табл}(f = 20, P = 0.95) = 2.093$. Если $t_m \leq t_{табл}$, то смещение незначимо на фоне случайного разброса, и в этом случае его принимали равным нулю ($\theta_{л,m} = 0$).

Показатель правильности результатов анализа $\Delta_{с,л,m}$ (для содержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в m -м ОО) рассчитывали как:

$$\Delta_{с,л,m}(\text{млн}^{-1}) = 2 \sqrt{\frac{S_{R,m}^2}{L} + \frac{\Delta_{ат,m}^2}{3}} = 2\sigma_{с,л,m}$$

$$|\Delta_{с,л,m}|(\%) = \frac{|\Delta_{с,л,m}|(\text{млн}^{-1}) \cdot 100}{C_{ат,m}}.$$

4) Оценка показателя точности результатов анализа

СКО случайной составляющей погрешности результатов измерений $\sigma_m(\Delta_{л})$ рассчитывали по уравнению:

$$\sigma_m(\Delta_{л}) = \sqrt{\sigma_{R_{л,m}}^2 + \sigma_{с,л,m}^2}.$$

Показатель точности результатов анализа $\Delta_{л,m}$ (для содержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в m -м ОО) рассчитывали как:

$$\Delta_{\Delta, m} (\text{млн}^{-1}) = 2\sigma_m(\Delta_{\Delta}),$$

$$\pm\Delta_{\Delta} (\%) = \frac{\Delta (\text{млн}^{-1}) \cdot 100}{C_{\text{ат}}}.$$

Глава 4. Определение солей гуминовых кислот¹

Целью исследования в этой главе была разработка экспрессной и надежной методики определения солей ГК в концентрированных водных растворах с помощью ИК-спектроскопии с минимальной пробоподготовкой. Мы выбрали наиболее известный коммерческий реагент — гумат натрия от Sigma-Aldrich и два коммерчески доступных удобрения на основе гумата калия и гумата натрия. Для регистрации ИК-спектров выбрали распространенные и широко используемые режимы измерений — пропускание через тонкий слой (открытая ячейка) и НПВО. Для демонстрации возможностей предложенного подхода для широкомасштабного применения мы не стремились к максимальной чувствительности, а сосредоточились скорее на (i) точности измерений, (ii) максимальной информативности анализа и (iii) использовании компактного портативного ИК-спектрометра, который может использоваться в полевой лаборатории.

4.1. Идентификация полос солей ГК в ИК-спектрах

Чтобы учесть все разнообразие функциональных групп, которые могли бы использоваться для количественного определения солей ГК, мы сравнили все полосы, идентифицированные во всех трех образцах гуматов, использованных в этом исследовании, с информацией, собранной из различных источников данных, накопленных к настоящему времени [1, 2, 192–194] и обобщенных в табл. 4. Из-за поглощения воды области 3680–3000, 1700–1600 и ниже 900 см^{-1} давали сигналы, превышающие диапазон поглощения спектрометра (рис. 9а), поэтому эти участки исключены из дальнейшего рассмотрения. Основные пики в спектрах: 2935–2925 и 2855 см^{-1} (плечо) — антисимметричные и симметричные валентные колебания С–Н или групп CH_2 ; 1560 см^{-1} — скелетные колебания ароматических С=C и антисимметричные валентные колебания $-\text{COO}^-$ (его левый край искажен из-за пере-

¹ При подготовке этой главы диссертации использованы публикации, выполненные автором лично или соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении учёных степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

Karpukhina E.A., Mikheev I.V., Perminova I.V., Volkov D.S., Proskurnin M.A. Rapid quantification of humic components in concentrated humate fertilizer solutions by FTIR spectroscopy // *Journal of Soils and Sediments*. 2019. V. 19. P. 2729–2739. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2133-x>. ИФ (Web of Science, JIF) – 2.763. 70%. 1.104 п.л.

крывания с пиком воды, но количественное определение все еще возможно); составная полоса 1390–1375 см^{-1} — группы CH_2 и CH_3 и группы $-\text{COO}^-$; 1110 см^{-1} — двойной пик при высоких концентрациях; валентные колебания $\text{C}-\text{O}$ вторичных спиртов или простых эфиров; и 1040–1030 см^{-1} , которые часто в литературе относят к полисахаридам [193]. Характерные полосы 1460–1455 см^{-1} (деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ групп CH_3) очень слабые. Полосы 3690 и 910 см^{-1} могут быть отнесены к глинистым минералам, валентным колебаниям OH внутренних гидроксильных групп каолинита. Полосы 1110–1100, 1035 и 1015 см^{-1} также могут соответствовать валентным колебаниям $\text{Si}-\text{O}$ глинистых минералов, таких как каолинит или монтмориллонит [192].

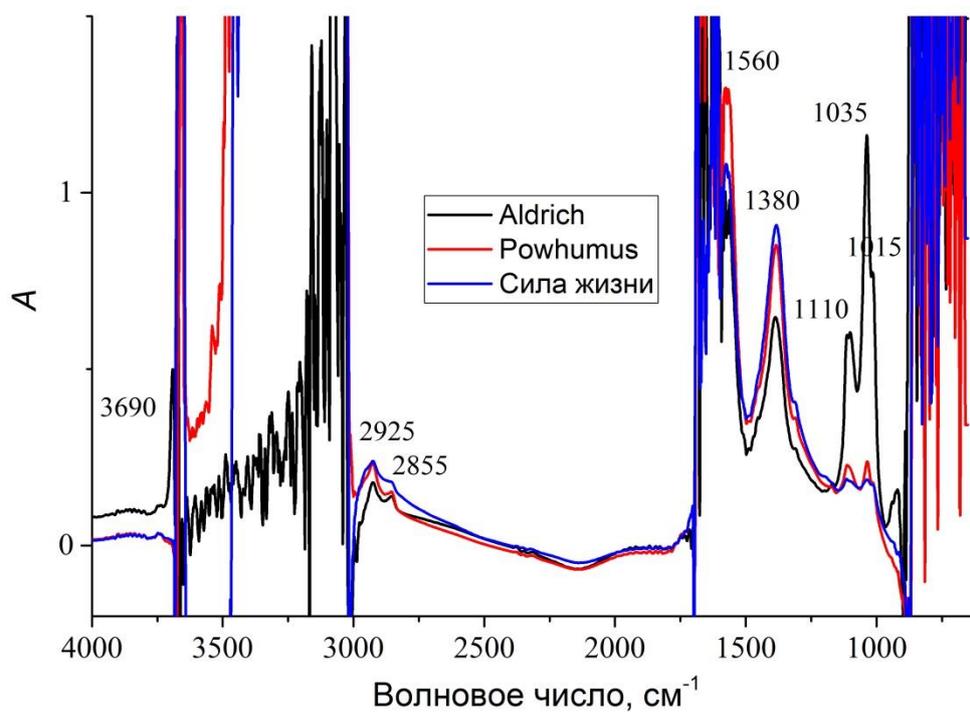
Таблица 4. Отнесение ИК-полос поглощения в сухих гуматах Aldrich, «Powhumus» и «Сила жизни» и их водных растворах [1, 2, 192-194]

Волновое число (см^{-1})	Колебание
3690	Валентные колебания структурных OH -групп каолинита
3400–3300	Валентные колебания $\text{O}-\text{H}$, валентные колебания $\text{N}-\text{H}$ (слабые), OH -группы, связанные водородными связями (только в НПВО)
2935–2925, 2855	Антисимметричные и симметричные валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ связей CH_2 групп
1725–1710	Антисимметричное колебание $\text{C}=\text{O}$ в $-\text{COOH}$ (только в НПВО)
1640–1600	Скелетные колебания ароматических $\text{C}=\text{C}$ связей, валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ амидных групп (полоса Амид I), $\text{C}=\text{O}$ колебания хинонов и/или связанных водородными связями сопряженных кетонов (только в НПВО)
1570–1560	Скелетные валентные колебания ароматических $\text{C}=\text{C}$ связей, $\text{C}=\text{O}$ колебания хинонов и/или связанных водородными связями сопряженных кетонов; $-\text{COO}^-$ валентные колебания
1460–1450	Деформационные (ножничные) колебания $\text{C}-\text{H}$ связей CH_3 групп
1420–1410	Деформационные колебания $\text{O}-\text{H}$ и валентные колебания $\text{C}-\text{O}$ фенольных OH -групп
1380	Деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ связей групп CH_2 и CH_3 , антисимметричные валентные колебания $-\text{COO}^-$
1310	Колебания CO фенолов, CO и OH карбоксильных кислот, алифатические $\text{C}-\text{C}$ связи
1180	Валентные колебания $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (скелетные колебания) остатков цел-

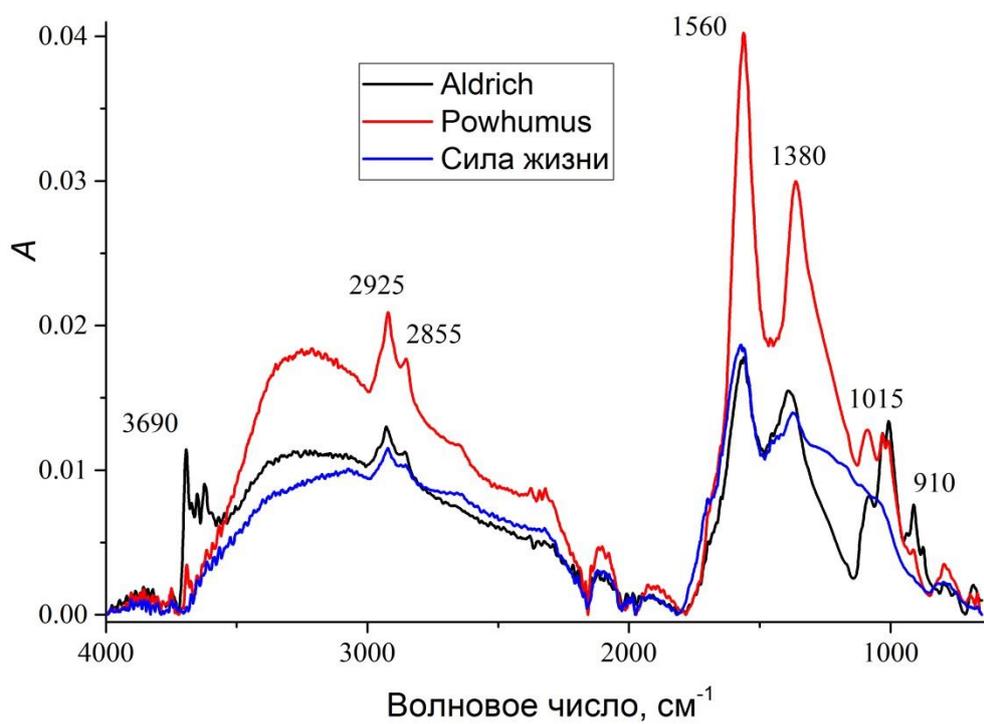
Волновое число (см^{-1})	Колебание
	люлозы
1170–950	Валентные колебания C–O полисахаридов; Si–O силикатов
1130–1110	Валентные колебания C–O вторичных спиртов и/или простых эфиров
1080	Валентные колебания связи Si–O
1070–1020	Валентные колебания C–O спиртов и полисахаридов и деформационные колебания OH; деформационные колебания Si–OH в силикатных примесях
1015	Колебания Si–O силиката
940	Деформационные колебания OH внутренних поверхностных гидроксильных групп каолинита (только в НПВО)
910	Деформационные колебания OH внутренних гидроксильных групп каолинита (в водных растворах, только для образцов Aldrich)
875	Внеплоскостные деформационные колебания кальцита (только в НПВО)

Все вышеупомянутые полосы также четко видны в режиме НПВО (рис. 9б), который дополнительно показывает широкие полосы 3800–3000 (валентные колебания OH воды и молекул гуматов), 1725–1710 (плечо пика; валентные колебания C=O), 1640–1600 (плечо пика; ароматические C=C, Амид I и C=O кетонов), 940 (слабый пик; деформационные колебания OH внутривнешней гидроксильной группы каолинита), 910 и 875 см^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания кальцита). Полоса 1560 см^{-1} более выражена и не искажена по сравнению со спектрами пропускания. Увеличение интенсивности фона при 2100–2000 см^{-1} , вероятно, вызвано алмазным кристаллом.

В обоих режимах максимумы полос поглощения водных растворов трех образцов гуматов, использованных в этом исследовании, различались не более чем на 2 см^{-1} . Полосы НПВО-спектров сухих гуматов смещены на 5–7 см^{-1} в области 1150–900 см^{-1} относительно полос водного раствора того же образца в обоих режимах.



(a)



(b)

Рис. 9. Спектры поглощения растворов глутаматов калия и натрия (а) и ИР-спектры их порошков (б) в диапазоне 4000–660 cm^{-1} .

В предварительных исследованиях наблюдали, что интенсивность сигнала в режиме НПВО увеличивалась с увеличением времени измерения. Мы связали этот эффект с осаждением образца на поверхности НПВО-кристалла. Из-за различия физических принципов формирования сигнала в НПВО и в режиме пропускания, осаждение влияет на сигнал в режиме НПВО гораздо сильнее, чем в режиме открытой ячейки DialPath. Чтобы подтвердить нашу гипотезу, центрифугировали исходный раствор гумата и сравнили ИК-НПВО-спектры высушенного центрифугата и осадка гумата Aldrich (рис. 10). Спектр осадка имел более сильные полосы при 3690 и 1100–1000 см^{-1} , относящиеся к неорганическим компонентам, что подтвердило присутствие значительной доли глинистых минералов в исследуемом образце гумата. В то же время полосы алифатических (2925 и 2855 см^{-1}) и карбоксильных (1560 и 1380 см^{-1}) групп также присутствовали в спектре осадка. Спектр высушенного центрифугата подобен спектру Aldrich без центрифугирования, но полосы, соответствующие силикатам (3690, 1110, 1100, 1035 и 1015 см^{-1}), менее интенсивны.

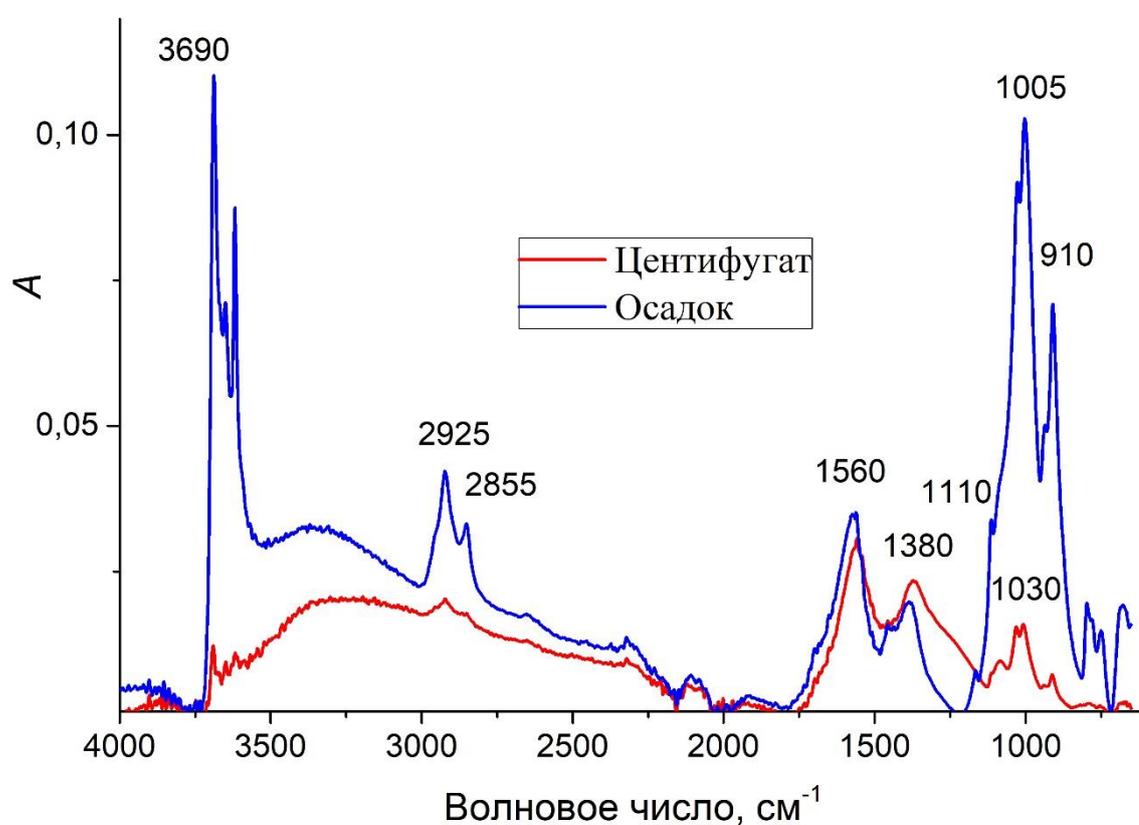


Рис. 10. ИК-НПВО-спектры центрифугата и осадка гумата натрия Aldrich.

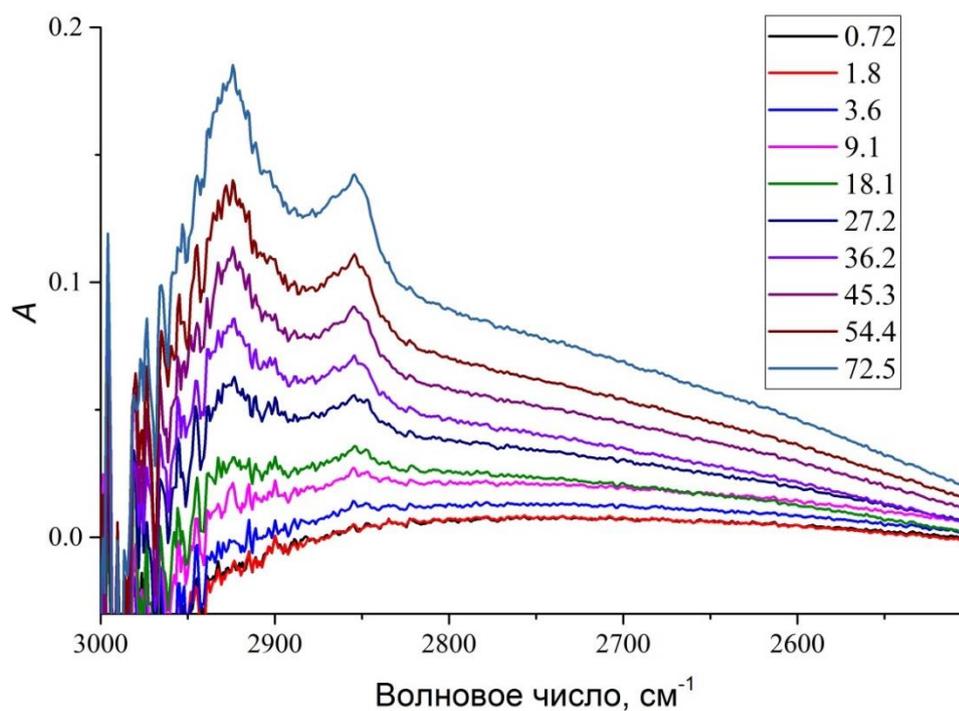
4.2. Количественное определение, выбор полос и оценка чувствительности

Для количественного анализа растворов гуматов выбраны характерные ИК-полосы (табл. 4) 3690, 2925, 2855, 1560, 1380, 1110, 1100, 1035 и 1015 см^{-1} . В работах [58, 60] определяли карбоксильные группы ГВ, используя различные полосы 1750–1500 см^{-1} , в работе [54] использовали полосу 2925 см^{-1} для определения ГВ в сухих образцах методом ИК-спектроскопии диффузного отражения (DRIFT). Другие группы не использовались для количественного определения ГВ.

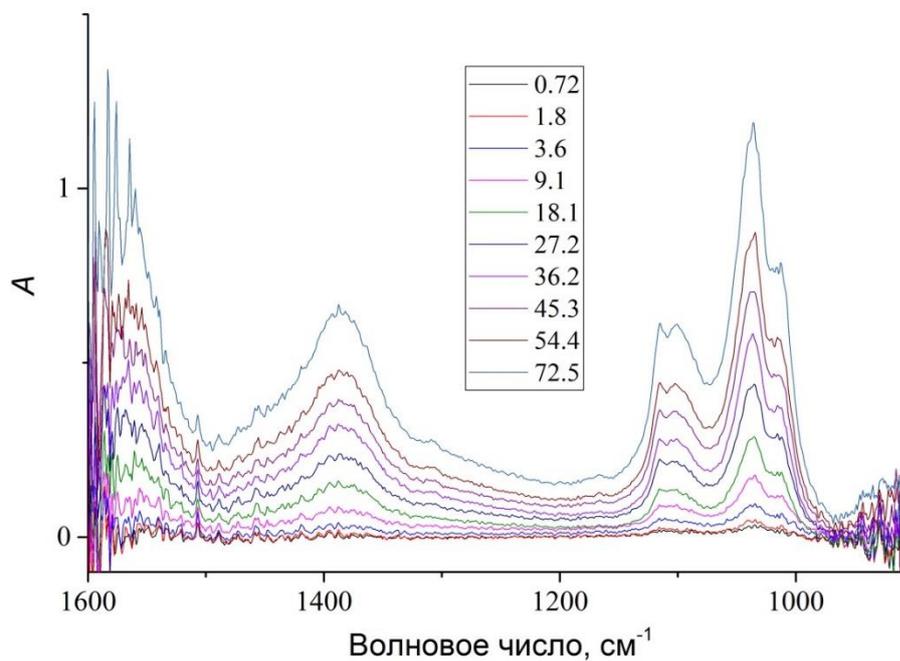
Приготовлены водные растворы трех выбранных образцов гуматов с содержанием 2–200 г/л (что соответствует содержанию органического углерода 0.7–70.5 г/л) (спектры пропускания, рис. 11). Этот диапазон концентраций соответствует жидким коммерческим удобрениям и активаторам роста растений (например, «LiqHumus», 18% гумата калия). Все полученные градуировочные зависимости линейны во всем изученном диапазоне (рис. 12).

Параметры определения углерода в водных растворах гуматов с помощью градуировочных растворов на основе гумата натрия Aldrich приведены в табл. 5. Для растворов гумата калия «Powhumus» и гумата натрия «Сила жизни» получены аналогичные результаты. Полоса 2925 см^{-1} исключена из дальнейшего рассмотрения в виду высокого предела определения, достигающего верхней границы рассматриваемого диапазона содержаний гумата.

На первом этапе проведены измерения образцов гуматов, используя градуировочные растворы, приготовленные из образца той же торговой марки. Содержание гуматов пересчитывали на содержание углерода с учетом влажности согласно данным табл. 6. Проверку правильности методики проводили методом введено–найденно (табл. 7). Мы поставили критерий количественного определения – погрешность 20%, которую рассчитывали по уравнению (1). С погрешностью до 10% можно определять гумат той же марки по всем рассмотренным полосам. Однако полосы 3690, 1110, 1100, 1035 и 1015 см^{-1} некорректно использовать для количественного определения солей ГК из-за их преимущественно силикатной природы [195]. Именно поэтому использовали их для количественного определения силикатов.



(a)



(б)

Рис. 11. ИК-спектры водных растворов Aldrich в диапазоне концентраций углерода 0.72–72.5 г/л, полученные с использованием приставки DialPath с открытой ячейкой (оптическая длина пути 50 мкм) в областях 3000–2500 cm^{-1} (а) и 1600–900 cm^{-1} (б).

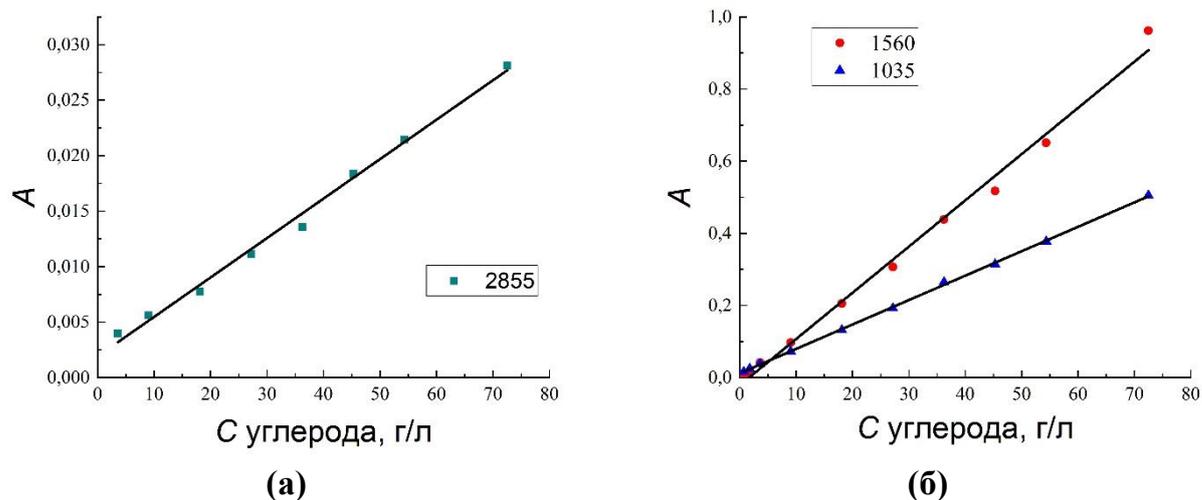


Рис. 12. Градуировочные графики для гумата натрия Aldrich в водных растворах в режиме пропускания для полос 2855 (а), 1560 и 1035 см^{-1} (б).

Таблица 5. Параметры определения углерода в соли ГК с использованием различных полос поглощения их водных растворов в режиме пропускания (DialPath), для приготовления градуировочных растворов использован гумат натрия Aldrich ($n = 10$, $P = 0.95$)

Волновое число, (см^{-1})	Наклон градуировочной зависимости (л/г) $\times 10^4$	Коэффициент корреляции R	Предел обнаружения (г/л)		Предел определения (г/л)	
			Углерода	Гумата	Углерода	Гумата
3690	17.7 ± 0.6	0.9952	9	20	30	70
2925	4.2 ± 0.2	0.9953	24	60	80	190
2855	1.5 ± 0.1	0.9935	4	10	14	30
1560	52 ± 2	0.9961	1	3	3	8
1380	23.1 ± 0.3	0.9994	3	4	11	30
1110	23.6 ± 0.4	0.9986	0.6	2	2	5
1100	24.0 ± 0.5	0.9983	1	3	4	9
1035	27.6 ± 0.2	0.9998	0.9	2	3	8
1015	38.6 ± 0.3	0.9997	2	4	6	10

Таблица 6. Содержание углерода и воды в коммерческих гуматах ($n = 3, P = 0.95$)

Образец	Содержание углерода, %	Содержание воды, %
Aldrich	42 ± 4	11.2 ± 0.3
Powhumus	53 ± 5	11.3 ± 0.1
Сила жизни	40 ± 4	15.0 ± 0.5

Таблица 7. Результаты определения солей ГК методом ИК-спектроскопии с использованием градуировочных растворов Aldrich ($n = 3, P = 0.95$)

Образец	Введено гумата, г/л	$e_r, \%$				
		2855 см^{-1}	1560 см^{-1}	1380 см^{-1}	1035 см^{-1}	1015 см^{-1}
Aldrich	22	34	7	2	0	7
	44	-1	-1	2	-2	-2
	89	-8	-1	2	3	-1
	111	2	-7	-3	-1	-2
	178	0	5	2	0	1
Powhumus	22	-40	13	-21	-105	-103
	44	-50	-9	-24	-100	-96
	89	-38	-7	-11	-95	-89
	111	-23	2	0	-93	-84
	155	-20	4	7	-91	-83
Сила жизни	21	-73	32	27	-115	-105
	43	-116	23	37	-106	-92
	85	-108	16	46	-101	-86
	149	-105	17	50	-99	-85
	170	-104	19	54	-99	-84

Самый низкий предел обнаружения (3 г/л) получен для полосы при 1560 см^{-1} . Это согласуется с данными, представленными в работах [56, 58]. Тем не менее, стоит отметить, что этот уровень был достигнут с использованием компактного портативного прибора среднего класса. Предел обнаружения для полосы при 2855 см^{-1} (CH_2) выше из-за ее низкой интенсивности (табл. 5).

НПВО-спектры получены для водных растворов Aldrich с содержанием углерода 0.4–36 г/л. Пределы обнаружения углерода в водных растворах гуматов обобщены в табл. 8. Линейные градуировочные зависимости получены только для полос 1560 и 1380 см^{-1} (рис. 13а). Пределы обнаружения для этих полос сопоставимы со значениями, достигнутыми в режиме пропускания. Спектры показывают более высокий уровень шума, поэтому слабоинтенсивные полосы 2925 и 2855 см^{-1} не могли быть использованы для количественного анализа.

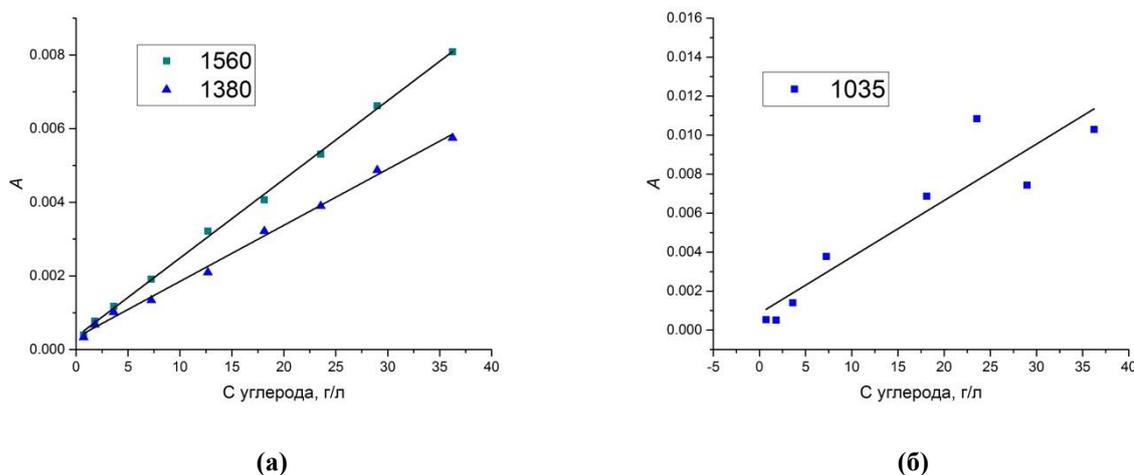


Рис. 13. Градуировочные зависимости для водных растворов углерода (гумат натрия Aldrich) в режиме НПВО для полос (а) 1560 , 1380 и (б) 1035 см^{-1} .

Таблица 8. Аналитические параметры определения углерода в водных растворах солей ГК ($n = 10$, $P = 0.95$) в режиме НПВО (градуировочные растворы из гумата натрия Aldrich)

Волновое число, (см^{-1})	Калибровочный наклон (л/г) $\times 10^4$	Коэффициент корреляции	Предел обнаружения, г/л
1560	2.1 ± 0.1	0.9993	1
1380	1.5 ± 0.1	0.9978	2

С другой стороны, гуминовые агрохимикаты, которые производятся для сельскохозяйственного применения, имеют высокое содержание гуминовых компонентов. Следовательно, определение низких концентраций ГВ не является приоритетным для этих продуктов [196], но фактор времени важен для практических задач. ИК-анализ требует приготовления градуировочных растворов путем растворения гумата в воде и получения спектра исследуемого раствора, в то время как гравиметрический метод включает несколько стадий, включая щелочную экстракцию, отделение гуминовой кислоты и высушивание её до постоянного веса, что может занять до 24 ч для одного анализа [68]. Градуировочные зависимости ИК-спектрометров стабильны в течение месяца. Это позволяет получить градуировочные функции один раз, ввести их в память спектрометра, а затем получать количественные результаты в течение 2–3 мин. Следует также отметить, что в случае вышеупомянутой гравиметрической процедуры [68] пробоподготовка является не только длительной, но ещё включает несколько стадий, которые могут вызвать изменения в химической структуре образца. Таким образом, использование ИК-спектроскопии позволяет исследовать ГВ в их нативном состоянии и проследивать изменения в химической структуре из-за щелочной экстракции.

Для режима пропускания провели кросс-валидацию определения трех солей ГК, использованных в нашем исследовании. Для этой цели готовили градуировочные растворы, используя один образец солей ГК из трех (Aldrich, «Powhumus» или «Сила жизни»), и контрольные образцы, используя образцы другой (отличной от градуировочной) торговой марки. В таком случае определение солей ГК оказалось возможным лишь по полосе 1560 см^{-1} (COO^-) с заданной погрешностью 20% (табл. 7). По остальным полосам возможна лишь грубая оценка содержания гумата. Эти результаты менее точны, чем для одинаковых стандартных и тестовых образцов. Тем не менее, кросс-градуировочные зависимости могут быть использованы для оценки содержания гумата.

Следует отметить, что все три исследуемых образца гумата характеризовались одинаковым соотношением полос, соответствующих алифатическим и карбоксильным группам, которое составляло 1:2 для 1560 см^{-1} и 1387 см^{-1} , 1:7 для 1380 см^{-1} и 2925 см^{-1} и т.д. Однако соотношение этих полос к полосам $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ существенно варьировалось от образца к образцу. Следовательно, эти полосы не могли

быть использованы для перекрестного количественного определения. Это тем более верно, поскольку пики в области $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены как к колебаниям С–О полисахаридов, так и к колебаниям Si–O алюмосиликатных примесей [192]. Линч и Смит-Палмер [195] также утверждали, что однозначная интерпретация этих полос невозможна, так как оба компонента всегда присутствуют в гуминовых образцах. Тот факт, что эти полосы в образцах гуматов, использованных в этом исследовании, соответствуют глинистым минералам, подтвержден как результатами центрифугирования, так и элементным анализом методом ИСП–АЭС (табл. 9).

Таблица 9. Содержание Al и Si в образцах гуматов методом ИСП–АЭС

Образец	Al, %	Si, %
Aldrich	4.2	4.9
Powhumus	1.2	1.1
Сила жизни	0.6	0.6

4.3. Определение силикатов из ИК-спектров солей ГК

Несмотря на то, что полосы 3690 , 1110 , 1035 , 1015 и 910 см^{-1} не подходят для определения солей ГК, они все же могут быть использованы для определения силикатов. Для доказательства этого предположения подбиралась полоса, вклад в которую колебаний полисахаридов или других составляющих ГВ был бы минимальным. Полоса 910 см^{-1} присутствовала только в спектрах Aldrich, но этот слабый пик не мог быть надежно оценен из-за его искаженной формы. Полоса 3690 см^{-1} исключена из количественного определения, поскольку она четко наблюдалась только в образцах Aldrich.

Для решения этой проблемы предположили, что если для данной полосы поглощения объединенные данные трех градуировочных растворов гуматов имеют общую линейную зависимость, то содержание силикатного компонента в образце гумата может быть определено по этой полосе без учета гуминовой части. На основе результатов элементного анализа кремния и водных градуировочных зависимостей трех коммерческих гуматов мы построили графики зависимости интенсивностей этих полос от концентрации кремния до 10 г/л (рис. 14). Для всех выбранных полос графики линейны, что свидетельствует о зависимости от вклада силикатов.

Это согласуется с данными работ [192] и [195] о том, что эти полосы могут соответствовать преимущественно силикатам.

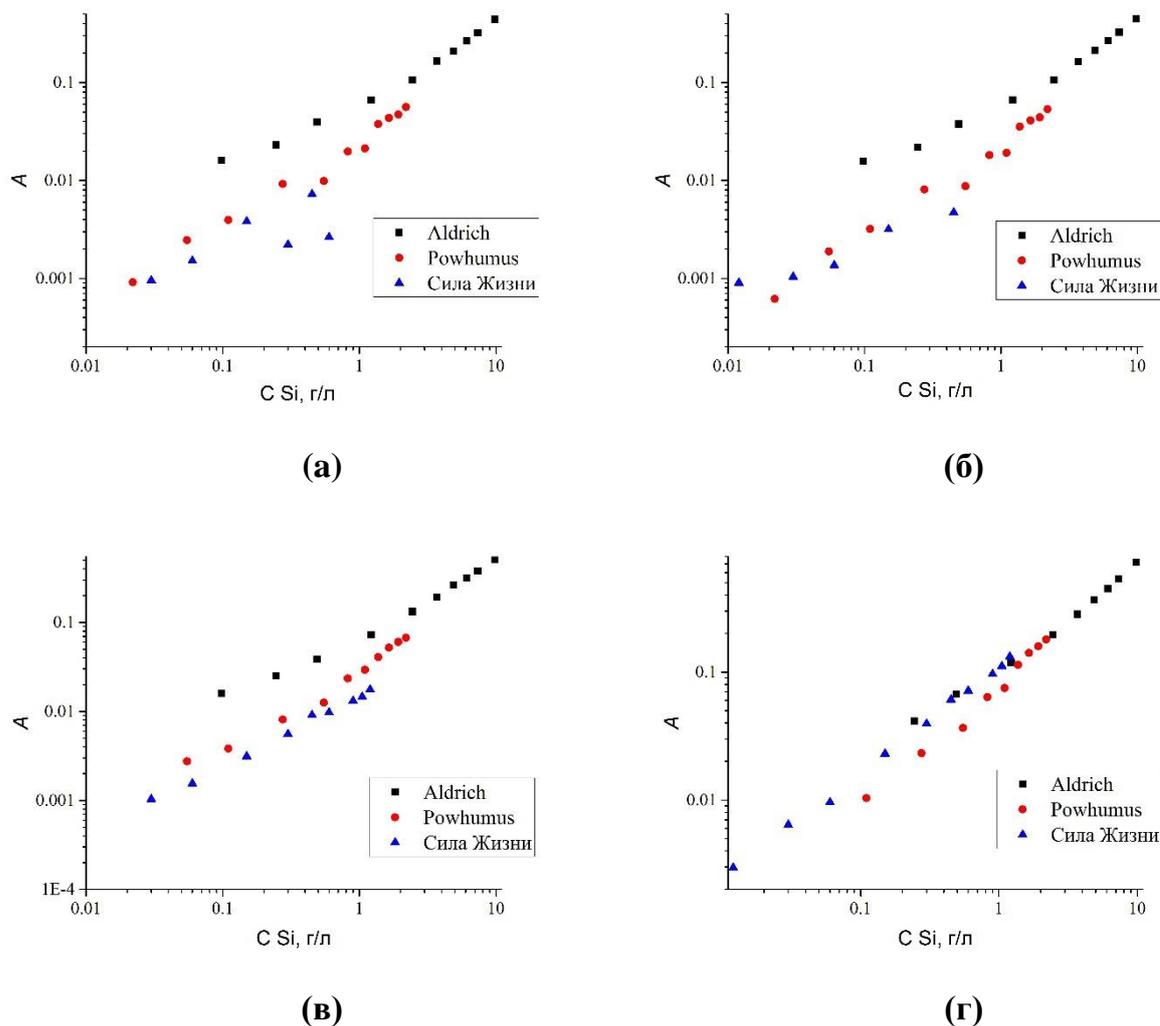


Рис. 14. Зависимости для кремния в водных растворах солей ГК (а) 1110, (б) 1100, (в) 1035 и (г) 1015 см^{-1} .

Для двух полос — 1110 и 1100 см^{-1} — зависимости линейны как для Aldrich, так и для «Powhumus», но градуировочные зависимости «Силы жизни» непригодны из-за низкой интенсивности полос. Свободные члены этих зависимостей для 1015 см^{-1} являются наименьшими и различаются незначительно, в то время как свободные члены для трех других полос (1110, 1100 и 1035 см^{-1}) больше и различаются из-за разного вклада других составляющих в эти полосы.

Градуировочные зависимости НПВО полос силиката (3690, 1110, 1100, 1035, 1015, 940 и 910 см^{-1}) линейны при низких концентрациях, но при высоких концентрациях гумата искажаются (рис. 13б).

Линч и Смит-Палмер [195] изучали зависимость спектров ГВ от времени после помещения образца на НПВО-кристалл. Показано, что интенсивность полос в области $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ варьировалась для одной и той же концентрации гумата из-за осаждения силикатов. Мы могли наблюдать это на НПВО-спектрах водного раствора Aldrich: нормализация НПВО-спектров показала, что интенсивности полос $1110, 1110, 1035, 1015, 940$ и 910 см^{-1} , которые соответствуют полосам силикатов, для разных концентраций изменялись относительно других полос (1380 и 1560 см^{-1}), в то время как отношение интенсивностей полос 1380 к 1560 см^{-1} оставалось постоянным для всех концентраций. Рис. 9 четко показывает, что чем выше содержание кремния в образце, тем интенсивнее эти полосы. Тот же вывод следует из соотношения полос в спектрах растворимой и нерастворимой фракций гумата, полученных в тех же условиях (рис. 10). Aldrich выбран для этого анализа как образец, наиболее обогащенный силикатами. Мы не достигли полного разделения гуминовой и силикатной частей этого образца: растворимая фракция содержала силикатные примеси, а часть гумата находилась в нерастворимой фракции.

Сравнение спектров для образца Aldrich со спектрами каолинита, представленными в работе [192], показало очень похожее соотношение полос ($1 : 2$) для 3690 и 1015 см^{-1} , что может быть доказательством отнесения последней полосы только к силикатам. Поэтому полоса 1015 см^{-1} использована для оценки силикатного компонента в исследуемых образцах гумата. Диапазон концентраций составлял $0.01\text{--}10$ г/л содержания кремния. Предел обнаружения составлял 0.5 г/л.

Поскольку образец Aldrich имел гораздо более высокое содержание кремния по сравнению с образцами «Powhumus» и «Сила жизни» (табл. 9), мы протестировали разработанный подход, используя образец Aldrich в качестве стандарта на основе гумата для определения силикатов. Мы оценили содержание кремния в других образцах, используя прямые измерения методом ИСП–АЭС и косвенные измерения на основе расчета по градуировочным растворам на основе Aldrich (табл. 10). При низких концентрациях кремния погрешность увеличивалась: концентрация кремния недооценена методом ИК-спектроскопии из-за низкой интенсивности полосы 1015 см^{-1} .

Учитывая сильное перекрытие полос полисахаридов и силикатов в гуматах, только полуколичественная оценка содержания полисахаридов в образце гумата

может быть сделана на основе соотношений интенсивностей полос 1110 и 1035 к 1015 см^{-1} . Мы оценили содержание кремния по полосе при 1015 см^{-1} , используя спектр каолинита в качестве эталона, что позволило оценить сравнительный вклад полисахаридов в состав Aldrich к «Powhumus» и «Сила жизни» как примерно 30:7:1, что отличается от соотношений кремния, найденных для тех же образцов (табл. 9). Определение полисахаридов выходило за рамки исследования, мы ограничились этим выводом. Однако эта работа требует дальнейшего уточнения и более детального изучения.

Таблица 10. Содержание кремния в солях ГК «Powhumus» и «Сила жизни» методами ИК-спектроскопии и ИСП-АЭС (градуировочные растворы на основе гумата натрия Aldrich, 1015 см^{-1})

Образец	C Si, г/л		e_r , %
	ИСП-АЭС	ИК	
Powhumus	0.83	0.53	-36
	1.10	0.69	-37
	1.38	1.24	-10
	1.65	1.63	-1
	1.93	1.89	-2
	2.20	2.19	0
Сила жизни	0.60	0.64	6
	0.90	1.00	11
	1.05	1.21	15
	1.20	1.50	25

Градуировочные зависимости для силикатных полос линейны только в диапазоне низких концентраций (рис. 13б). Мы полагаем, что при более высоких концентрациях может происходить осаждение силикатов во время записи спектра. Это гораздо более выражено в режиме НПВО, так как спектр записывается только для той части раствора, которая непосредственно контактирует с НПВО-кристаллом. Следовательно, на спектр будет значительно влиять время, прошедшее между по-

мещением раствора на кристалл и фактической записью спектра. Между тем, в режиме пропускания с открытой ячейкой с горизонтально расположенным жидким слоем ИК-излучение проходит через всю длину пути раствора, и то, находятся ли силикаты в объеме раствора или они частично осаждены, не играет такой важной роли [195]. Поэтому режим пропускания больше подходит для изучения силикатного компонента. Тем не менее, стоит учитывать, что, если ячейка пропускания имеет вертикальное расположение, возникает та же проблема с осаждением частиц силикатов, как и в случае НПВО.

Для практических применений режим НПВО представляется более удобным. Чувствительность измерений в режиме НПВО сопоставима с чувствительностью в режиме пропускания (табл. 11).

Таблица 11. Сравнение метрологических характеристик (предела определения гумата натрия Aldrich) режимов пропускания и НПВО

Прибор	Режим	Предел определения, г/л	
		1560 см ⁻¹	1380 см ⁻¹
Cary 630	Пропускание (Dial path)	8	28
Cary 630	НПВО	11	13
Vertex 70	НПВО	2	3

Однако не каждый ИК-спектрометр оснащен приставкой для пропускания с открытой ячейкой, а использование герметичной жидкостной ячейки влечет за собой увеличение продолжительности и сложности анализа. Таким образом, рабочие параметры для измерений НПВО могут считаться подходящими. Следует также отметить, что силикаты могут быть предварительно отделены, и может исследоваться только растворимая часть образца. Однако это исследование показало, что в этом случае мы можем потерять часть гуминовых компонентов, связанных с минералами (рис. 10).

Заключение из главы 4

Выполнено экспрессное неразрушающее определение содержания гумата и силикатов в концентрированных растворах трех коммерческих гуматах. ИК-спектроскопия позволила определить соли ГК в водных растворах коммерческих образцов с содержанием гумата от 20 до 200 г/л с погрешностью до 10% для полос

при 2855 (CH_2), 1560 и 1380 cm^{-1} ($-\text{COO}^-$) как в режиме пропускания, так и в режиме НПВО. Если разные марки гумата используются в качестве стандартного и тестового образца, то определение возможно на уровне 50–200 г/л с погрешностью до 20% для полосы при 1560 cm^{-1} ($-\text{COO}^-$).

Силикатные примеси идентифицированы как полосы 1110, 1110, 1035, 1015, 940 и 910 cm^{-1} , и их количественное определение выполнено с использованием полосы 1015 cm^{-1} . Вышеуказанные чувствительность и точность достигнуты с помощью компактного ИК-прибора среднего класса, который может быть использован для рутинного анализа. Дальнейшая разработка методики может помочь в экспрессных тестах агрохимикатов и других природных образцов.

Глава 5. Определение лигносульфонатов и солей ГК в агрохимикатах на основе солей гуминовых кислот методами ИК-спектроскопии²

Одним из часто встречающихся компонентов агрохимикатов на основе ГВ является лигносульфонат. Сложность определения компонентов такой смеси заключается в схожести строения молекул лигносульфоната и ГВ.

Эта глава направлена на разработку методики на основе ИК-спектроскопии НПВО с простой пробоподготовкой для прямого количественного определения (1) лигносульфонатов в водных растворах и (2) лигносульфонатов и солей ГК при совместном присутствии в водных растворах агрохимикатов на основе солей ГК. Работа состояла из следующих этапов:

- 1) Регистрация и полная идентификация спектров порошков лигносульфоната натрия и его водного раствора,
- 2) Выбор условий количественного определения лигносульфоната натрия в присутствии избытка соли ГК,
- 3) Выбор способа обработки ИК-полос для количественных расчётов,
- 4) Расчёт метрологических характеристик определения лигносульфоната натрия,
- 5) Верификация разработанной методики определения лигносульфоната методом «введено–найдено»,
- 6) Подбор условий определения солей ГК в присутствии избытка лигносульфоната натрия.
- 7) Определение лигносульфоната и солей ГК при совместном присутствии в модельных удобрениях.

² При подготовке данной главы диссертации использована публикация, выполненная автором лично или в соавторстве, в которой, согласно Положению о присуждении учёных степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

Для разработки и верификации методики использованы гуматы натрия марок «Aldrich» и «Сила жизни», гумат калия «Powhumus», лигносульфонат «Сила жизни».

5.1. Идентификация полос ИК-спектров гуматов и лигносульфоната

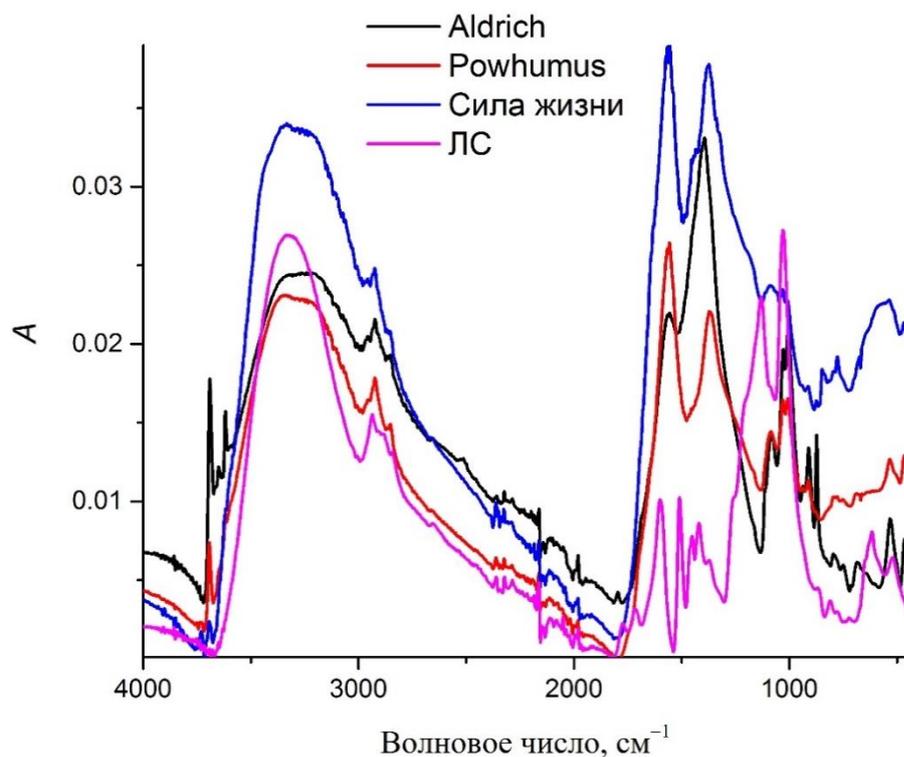
Получены спектры НПВО-ИК сухих индивидуальных образцов всех марок и их водных растворов с концентрацией 100 г/л (рис. 15). На основе многих литературных источников определены наиболее значимые полосы поглощения спектров лигносульфоната и гуматов [1, 47, 48, 52, 192, 195, 197-203]. В табл. 12 приведены характеристические полосы лигносульфонатов для сухих образцов и их растворов до и после центрифугирования.

Основные колебания, характерные как для гуматов, так и для ЛС (табл. 12), попадают в диапазоны 3400–3300, 2935–2850, 1725–1710, 1640–1600, 1570–1560, 1460–1450, 1420–1410 и 1380 см^{-1} , которые соответствуют группам СН_x , ароматическим связям $\text{С}=\text{С}$, связям хинона и кетона $\text{С}=\text{О}$, а также карбоксильным группам и карбоксилат-ионам [1, 193, 194, 204, 205].

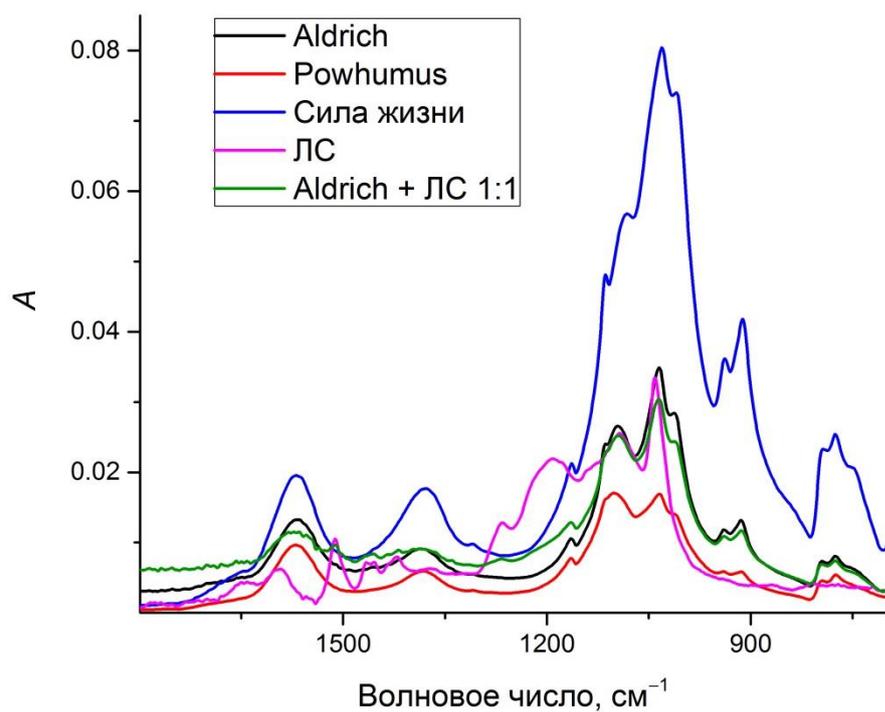
Полоса 1070–1050 см^{-1} присутствует в ИК-спектрах обоих соединений. В солях ГК эта полоса, скорее всего, соответствует деформационным колебаниям $\text{Si}-\text{OH}$ в силикатных примесях (Глава 4), так как она выявляется только в сухих образцах солей ГК и в их растворах без центрифугирования. После центрифугирования в спектрах солей ГК не наблюдается ни одной из этих полос.

Как и ожидалось, полосы, соответствующие сульфоновым группам (1190 и 1040 см^{-1}), в образцах солей ГК не обнаружены [116]. Таким образом, за исключением карбоксилатной, в спектрах солей ГК нет полос, соответствующих только гуматному органическому веществу и не присутствующих при этом в ЛС.

Спектральные полосы, соответствующие только лигносульфонатам (табл. 12), включают полосы, относящиеся к ароматическим группам 1590, 1510 (валентные колебания связей $\text{С}=\text{С}$ кольца) и 1455 см^{-1} (наиболее вероятно, валентные колебания ароматического кольца), 1260 и 1130 см^{-1} (валентные колебания $\text{Ar}-\text{O}$), 1090 см^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и OH спиртов), сульфогруппы 1190 и 1040 см^{-1} [116, 203, 204, 206, 207]. Ароматические полосы 1590, 1510 и 1455 см^{-1} имеют слабую интенсивность и расположены на интенсивных и широких полосах гумата, что делает их непригодными для количественного определения лигносульфоната в смесях с гуматом.



(а)



(б)

Рис. 15. ИК-НПВО-спектры (а) порошков лигносульфоната и солей ГК Aldrich, «Powhumus» и «Сила жизни» в средней ИК-области ($4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$) и (б) водных растворов лигносульфоната и тех же солей ГК, а также смеси Aldrich с лигносульфонатом в средней ИК-области ($1800\text{--}700\text{ см}^{-1}$).

С другой стороны, полоса 1130 см^{-1} слабая и появляется только в образцах сухого лигносульфоната. Таким образом, только полосы 1260 , 1190 , 1090 и 1040 см^{-1} (вза-

имодействия между колебаниями С–О и С–О–Н, группы S=O, R–SO₃–H, OH) подходят для тестирования количественного определения ЛС [1, 116, 192-194, 203-216]. Но эти характеристические полосы ЛС нельзя считать чистыми, так как они также могут соответствовать колебаниям С–О и С–О–Н, а также потому, что все лигносульфонаты имеют внутримолекулярные взаимодействия, приводящие к образованию интенсивных полос [217], которые могут повлечь за собой возможный неизбежный спектральные помехи от солей ГК. Однако межмолекулярные взаимодействия в гуматах вызывают колебания в более широком диапазоне частот и меньшей интенсивности [218]; таким образом, их помехи можно считать незначительными (рис. 15, рис. 16). Кроме того, полосы 1260, 1090 и 1040 см⁻¹ перекрываются с относительно интенсивными силикатными полосами, что требует отделения последних.

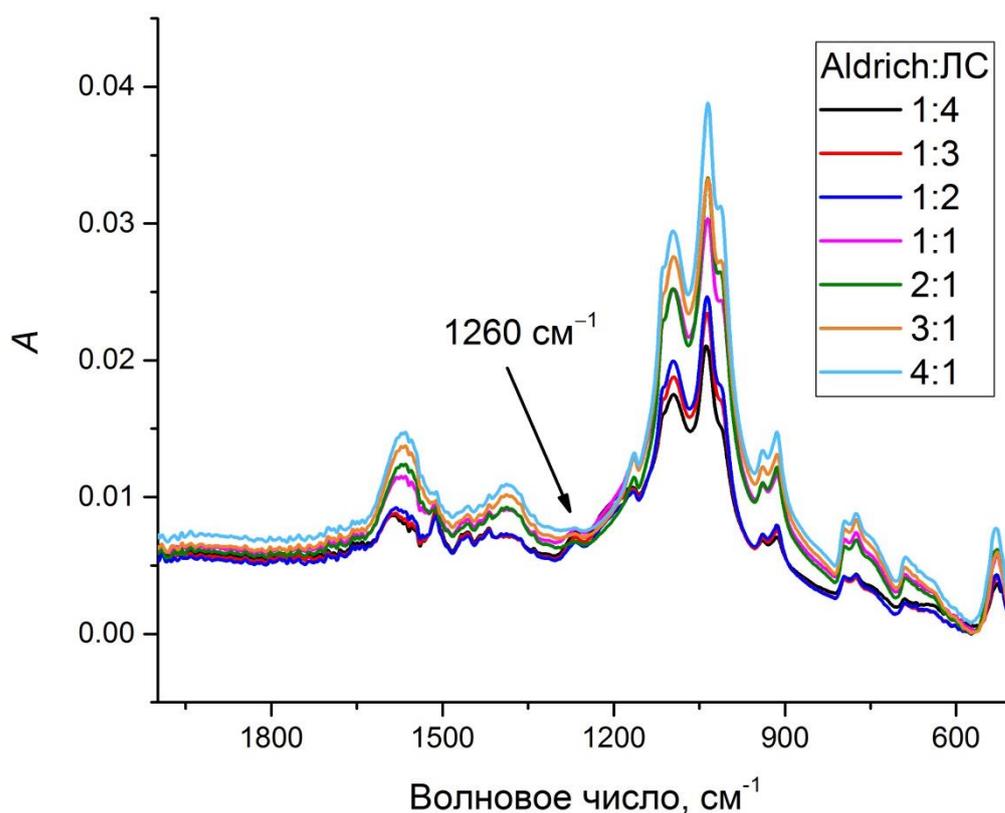


Рис. 16. ИК-НПВО-спектры водных растворов смесей Aldrich и лигносульфоната натрия в различных соотношениях (общая концентрация компонентов 100 г/л) в диапазоне 2000–500 см⁻¹.

Таблица 12. Полосы поглощения сухого лигносульфоната натрия и его водного раствора [1, 116, 192-194, 203-216]. Жирным шрифтом выделены полосы, характерные только ЛС и не встречающиеся в спектрах солей ГК

Волновое число, см ⁻¹	Колебание
3400–3300	Валентные колебания О–Н, валентные колебания N–H (слабые), ОН-группы, связанные водородными связями
2935–2925, 2850	Антисимметричные и симметричные валентные колебания С–Н связей СН ₂ -групп и –ОСН ₃
1725–1710	Антисимметричное колебание С=О в –СООН
1640–1600	Скелетные колебания ароматических С=С связей, валентные колебания С=О амидных групп (полоса Амид I), С=О колебания хинонов и/или связанных водородными связями сопряженных кетонов; валентные колебания группы –СООН, валентные колебания связи С–С, ароматические и неароматические
1590	Валентные колебания ароматического кольца С=С
1510	Валентные колебания ароматического кольца С=С
1460–1450	Деформационные (ножничные) колебания С–Н связей СН ₃ групп
1455	Валентные колебания ароматического кольца, деформационные колебания С–Н в –О–СН ₃
1420–1410	Валентные колебания ароматического кольца С=С, колебания ароматического скелета в сочетании с плоскостными деформационными колебаниями С–Н, деформационные колебания О–Н и валентные колебания С–О фенольных ОН-групп
1380-1370	Веерные (деформационные внеплоскостные) колебания С–Н связей групп СН ₂ и СН ₃ , фенольная ОН-группа, симметричные валентные колебания группы –СОО ⁻
1260	Валентные колебания связи Ar–O, колебания С–О в гваяцильном кольце
1190	S=O в SO ₃ ²⁻
1130	Валентные колебания связи Ar–O
1090	С–О–С и ОН спиртов
1070–1050	Валентные колебания С–О спиртов и полисахаридов и деформационные колебания ОН; деформационные колебания Si–ОН в силикатных примесях
1040	Колебания групп R–SO ₃ H и ОН, валентные колебания S=O

5.2. Выбор условий количественного определения

Для приготовления градуировочных растворов выбрали гумат «Powhumus». Поскольку гумат Aldrich имеет значительное количество силикатов (Глава 4), его использовали для изучения влияния силикатов на качественные тесты и количественное определение лигносульфонатов. Третий бренд, «Сила жизни», использовали для проверки правильности методики. Смеси гумата Aldrich с лигносульфона-

том готовили согласно п. 3.4.4. Полосы лигносульфоната проявляются на фоне гумата на уровне концентрации 10 г/л при двукратном избытке гумата. Характеристические полосы ЛС 1260, 1090 и 1040 см^{-1} чётко выражены (рис. 16). Однако значительные примеси силиката в гуматах затрудняют количественное определение лигносульфоната, поскольку полосы силикатов в гуматах 3690, 1100, 1035, 1015, 940, 910 и 875 см^{-1} имеют высокую интенсивность и перекрываются с большинством полос лигносульфоната. Таким образом, без отделения силикатов лигносульфонат можно лишь обнаружить по относительно слабоинтенсивной полосе 1260 см^{-1} (рис. 16). Кроме того, интенсивность полос силиката в растворе зависит от времени регистрации из-за осаждения силиката (как показано в главе 4) и, таким образом, влияет на точность измерения.

Поэтому силикаты отделены центрифугированием (п. 3.4.4). После центрифугирования в спектре растворов солей ГК (рис. 17) отсутствуют характерные силикатные полосы 3690, 1100, 1035, 1015, 940, 910 и 875 см^{-1} . На рис. 18 представлены спектры центрифугированных растворов гумата «Ровhumus», лигносульфоната и их смеси. В области 1300–900 см^{-1} , свободной от силикатных полос, полосы 1260, 1090 и 1040 см^{-1} не перекрываются полосами гумата. В этих условиях полоса 1190 см^{-1} (колебания связей С–О–С и ОН-групп спиртов) также может быть использована для количественного определения ЛС. Спектры растворов через 30 и 60 мин центрифугирования идентичны (рис. 18). Таким образом, все смеси для количественного определения готовили с помощью центрифугирования в течение 30 мин при 4000 об/мин.

Как показано выше, характеристические полосы ЛС 1260, 1190 и 1040 см^{-1} — комплексные [217] и могут перекрываться с полосами межмолекулярных взаимодействий в ГВ. Тем не менее, поскольку ЛС имеют более определенный функционально-групповой состав и, следовательно, дают более узкие и интенсивные полосы (рис. 15), мы можем определять ЛС на фоне гуматов.

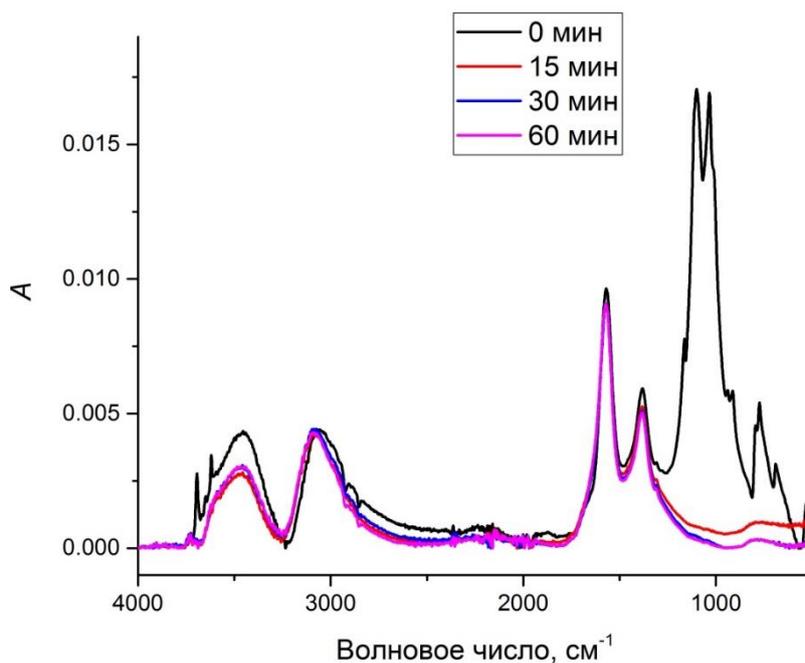


Рис. 17. НПВО-ИК-спектры водного раствора гумата калия «Powhumus» (75 г/л) до и после 15, 30 и 60 мин центрифугирования.

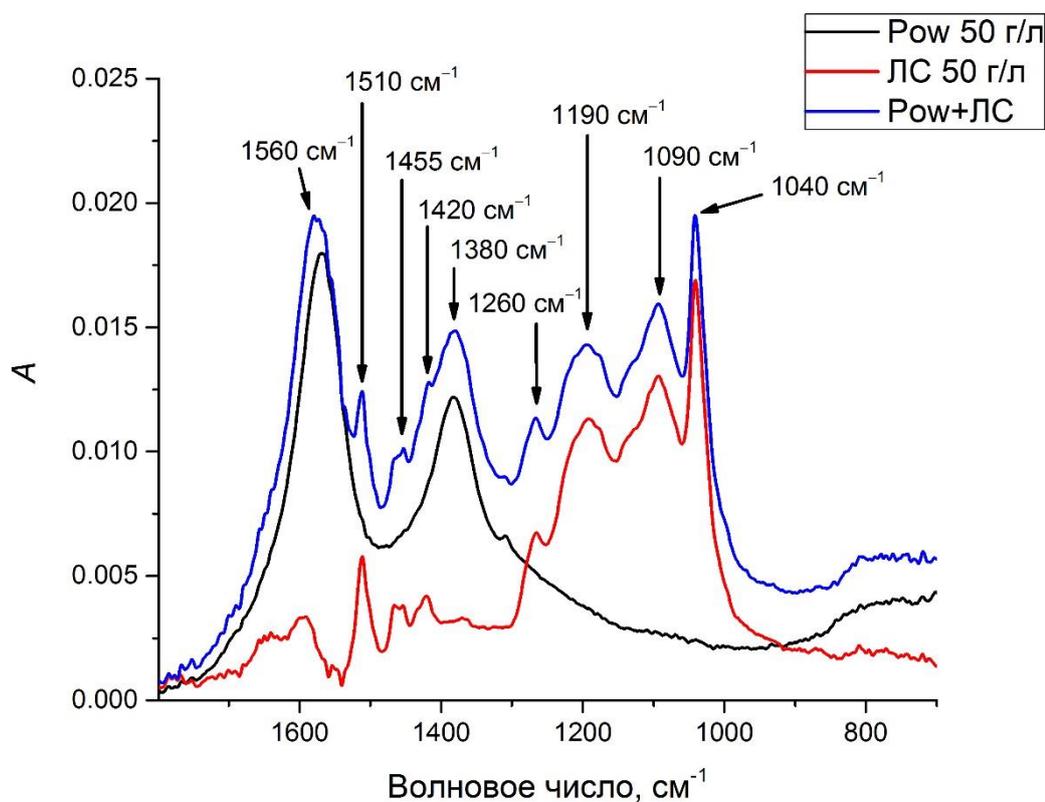


Рис. 18. НПВО-ИК-спектры центрифугированных водных растворов лигносульфоната натрия, гумата калия «Powhumus» (Pow) и их смеси с соотношением компонентов 1:1 с концентрацией 50 г/л.

5.3. Обработка ИК-полос

Полосы спектров НПВО растворов ЛС разрешены (рис. 15), и объединение полос не влияет на результат количественного определения. Однако интеграция пиков важна для смесей ЛС с гуматом, поскольку полосы ЛС и гумата перекрываются (табл. 12, рис. 18). Поэтому, хотя смесь, очищенная от силиката, не имеет отчетливых полос в области $1300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, гумат все равно вносит вклад в общий спектр с широкими полосами во всем диапазоне и может привести к значительной погрешности количественного определения ЛС. Поэтому при определении ЛС строго необходимо делать поправку на фоновое содержание гумата. После предварительных исследований мы выбрали три подхода к этой коррекции. Это Метод 1 (интенсивность пика относительно горизонтальной базовой линии, в двух вариантах) и Метод 2, учитывающий концентрацию гумата без коррекции базовой линии (полная высота пика), п. 3.5.2.

Для сравнения этих методов расчета использовали спектры центрифугированных растворов смесей ЛС и гумата «Powhumus» с разным соотношением компонентов (табл. 13). Концентрацию ЛС рассчитывали по полосам 1260 , 1190 , 1090 и 1040 см^{-1} , которые относятся только к спектрам ЛС.

В методе 1а границы каждого пика задаются вручную для расчета максимального поглощения в каждом диапазоне без учета фонового поглощения гумата. В этом случае прямая градуировочная линия проходила через ноль, и фоновую концентрацию гумата мы не учитывали при дальнейшем расчете концентрации ЛС. Эта обработка привела к наиболее значительным погрешностям среди испытанных методов, которые допустимы только для концентраций солей ГК 20 г/л . Погрешность определения положительная (завышение). В методе 1б, в отличие от метода 1а, учитывалась концентрация второго компонента. Этот подход привел к относительно небольшим отрицательным погрешностям для трех полос, за исключением положительных погрешностей в 40% для полосы 1040 см^{-1} . Таким образом, возможно использование полосы 1090 см^{-1} , которую можно использовать для количественного определения лигносульфоната с погрешностью до 10% в исследованном диапазоне концентраций.

При использовании метода 2 не проводили базовую линию и не устанавливали границы пиков, а брали абсолютное значение интенсивности на заданной длине

волны. Этот подход дает незначительную погрешность определения лигносульфоната по сравнению с методом 1б (табл. 13) и подходит для всех четырех полос ЛС в пределах указанного диапазона погрешностей (до 10%). Таким образом, можно сравнить результаты для всех четырех диапазонов; полосы 1260 и 1190 см^{-1} дают отрицательную погрешность, а 1090 и 1040 см^{-1} — положительную.

Таким образом, выбранный метод обработки пиков заключается в определении абсолютной интенсивности на данной длине волны, при этом учитывается концентрация соответствующего фонового компонента для минимизации погрешности определения при расчете концентрации исследуемого соединения. Этот метод обработки использовался во всех последующих экспериментах.

5.4. Определение лигносульфоната в индивидуальных растворах

При разработке методики определения ЛС в водных растворах мы основывались на методике, разработанной для количественного определения солей ГК в водных растворах методом НПВО-ИК-спектроскопии и описанной в Главе 4. Для всех характеристических полос ЛС градуировочные зависимости линейны во всем диапазоне концентраций 10–100 г/л (табл. 14). Как и ожидалось, наибольшая чувствительность (наклоны и пределы обнаружения) среди всех характеристических полос лигносульфоната достигается для наиболее интенсивных полос 1260, 1190, 1090 и 1040 см^{-1} , которые не перекрываются с полосами гумата. Минимально достижимый предел обнаружения составляет 0.4 г/л для 1040 см^{-1} . Поэтому эти четыре полосы выбраны для определения ЛС в присутствии гумата. Погрешность количественного определения ЛС в водных растворах по этим полосам не превышает 3%, а при концентрациях от 50 г/л — менее 1% (табл. 15).

5.5. Количественное определение лигносульфонатов в смесях с гуматами

Для количественного определения ЛС на фоне ГК градуировочными растворами служили смеси ЛС с гуматом «Powhumus», центрифугированные для отделения силикатных примесей. Для полос 1190 и 1260 см^{-1} достижима погрешность определения до 10% при концентрациях ЛС выше 20 г/л (табл. 13; для индивидуальных растворов соответствующая погрешность до 3%, табл. 15).

Таблица 13. Погрешность определения лигносульфоната натрия в смесях с гуматом калия «Powhumus» по полосам при 1260, 1190, 1090 и 1040 см^{-1} различными методами обработки пиков ($n = 3, P = 0.95$)

Введено, г/л		$e_r, \%$											
		Метод 1а				Метод 1б				Метод 2			
ЛС	Powhumus	1260 см^{-1}	1190 см^{-1}	1090 см^{-1}	1040 см^{-1}	1260 см^{-1}	1190 см^{-1}	1090 см^{-1}	1040 см^{-1}	1260 см^{-1}	1190 см^{-1}	1090 см^{-1}	1040 см^{-1}
10	20	140	53	46	63	-50	-35	-8	39	-23	-17	1.3	0.2
20	20	62	20	26	49	-33	-23	-3	41	-13	-10	4	5
40	20	35	13	18	41	-11	-8	0.4	40	-5	-4	2	1.6
80	20	14	5	11	36	-8	-5	-0.2	39	-5	-3	0.5	0.9
25	50	146	55	48	66	-31	-26	-0.4	40	-9	-9	3	1.3
50	50	70	26	27	49	-18	-14	0.6	39	-8	-6	1.5	1.3
75	50	46	16	20	43	-12	-10	0.7	39	-6	-5	1	1
100	50	32	11	16	40	-11	-8	0.1	38	-6	-4	0.5	0.7

Таблица 14. Параметры определения лигносульфоната натрия ($n = 6, P = 0.95$)

Волновое число, см^{-1}	Наклон, л/г $\times 10^5$	Коэффициент корреляции R	Предел обнаружения, г/л	Предел определения, г/л
1640	3.7 ± 0.2	0.9898	5	17
1590	5.8 ± 0.3	0.9974	3	8
1510	9.5 ± 0.3	0.9991	4	11
1460	6.7 ± 0.2	0.9992	4	12
1455	6.7 ± 0.2	0.9986	5	18
1420	7.3 ± 0.1	0.9994	4	13
1260	12.3 ± 0.5	0.9998	2	5
1190	21.4 ± 0.6	0.9999	1	3
1090	25.1 ± 0.6	0.9999	0.5	2
1040	32.5 ± 0.7	0.9999	0.4	1

Таблица 15. Погрешность определения лигносульфоната в чистых растворах методом введено–найдено ($n = 3, P = 0.95$)

Введено ЛС, г/л	$e_r, \%$			
	1260 см^{-1}	1190 см^{-1}	1090 см^{-1}	1040 см^{-1}
20	-3	-3	-1	1
50	0.1	-0.1	0.6	0.7
100	-0.7	-0.5	0	0.8

Для полос 1090 и 1040 см^{-1} погрешность определения не зависит от соотношения ЛС:гумат и уровня гумата (табл. 13). Эти полосы обеспечивают наиболее точное определение ЛС с погрешностью до 5% во всем исследованном диапазоне концентраций и при любой исследуемой фоновой концентрации гумата. Для концентраций ЛС более 75 г/л возможна погрешность даже менее 1%, что сравнимо с количественным определением ЛС в индивидуальных растворах (п. 5.4).

Мы протестировали эту методику на образцах гумата, отличных от гумата, используемого для приготовления градуировочных растворов. Концентрацию ЛС в смеси определяли с помощью градуировочной зависимости по гумату «Powhumus», а для приготовления модельных смесей гумат/ЛС использовали гумат «Сила жизни» (рис. 19). Результаты представлены в табл. 16.

Все рассчитанные концентрации ЛС в этом случае занижены. Полосы при 1260 и 1190 см^{-1} дают значительные погрешности, более 15% во всем диапазоне концентраций и соотношений ЛС : гумат. Наоборот, погрешность для полос 1090 и 1040 см^{-1} не превышает 10% при концентрациях ЛС выше 40 г/л. При низких концентрациях ЛС и 1–2-кратном избытке гумата погрешность определения возрастает

ла до 20 %. При высоких концентрациях ЛС и его двукратном избытке по отношению к гумату погрешность наиболее чувствительных полос 1090 и 1040 см^{-1} составила примерно 10%. Таким образом, используя различные гуматы как градуировочный стандарт, можно количественно (с погрешностью до 20%) определять ЛС в гуматных агрохимикатах.

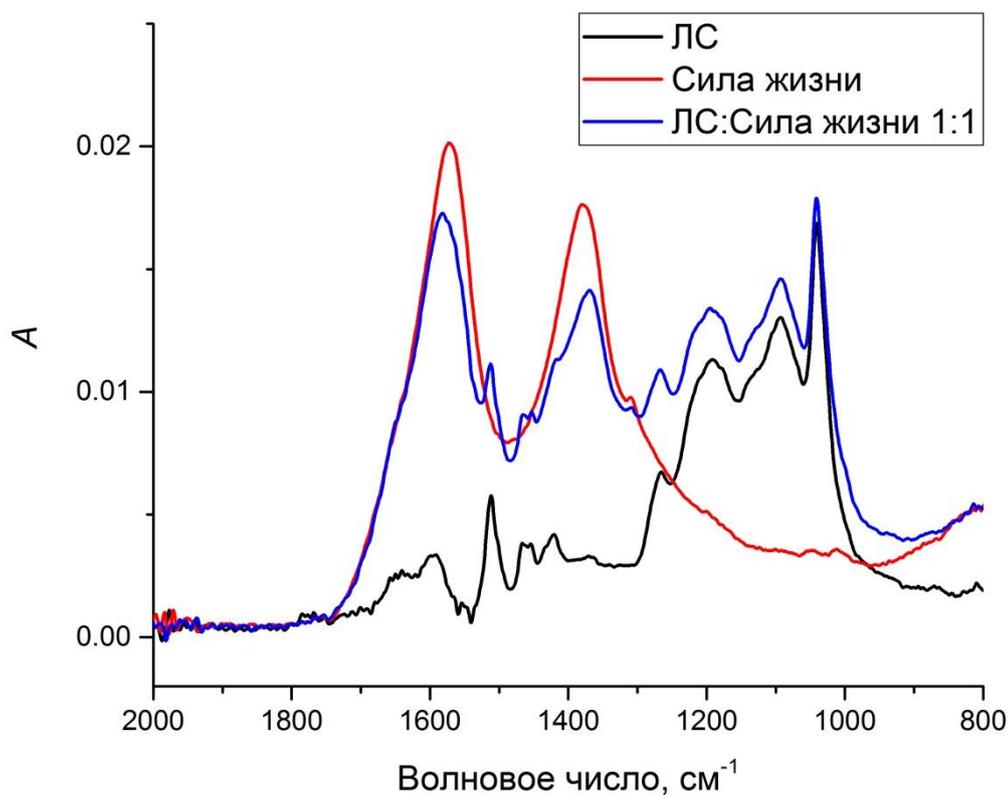


Рис. 19. НПВО-ИК-спектры центрифугированных водных растворов лигносульфоната натрия, гумата натрия «Сила жизни» и их смеси с соотношением компонентов 1:1.

Таблица 16. Погрешности определения лигносульфоната в смесях с гуматом «Сила жизни» с использованием градуировочных растворов на основе «Ровhumus» при разных полосах ($n = 3$, $P = 0.95$)

Введено, г/л		$e_r, \%$			
ЛС	Сила жизни	1260 см^{-1}	1190 см^{-1}	1090 см^{-1}	1040 см^{-1}
10	20	-49	-36	-20	-18
20	20	-24	-21	-12	-11
40	20	-20	-15	-8	-8
80	20	-15	-11	-6	-6
25	50	-24	-21	-14	-14
50	50	-15	-15	-9	-9
75	50	-21	-15	-9	-8
100	50	-26	-17	-10	-9

Для более точного определения ЛС с использованием гуматного препарата, отличного от использованного при приготовлении градуировочных растворов, необходимо рассчитать погрешность определения гумата, которую можно использовать для расчета содержания ЛС. Действительно, этот вывод работает для образцов гуматов одного происхождения. Все используемые в работе гуматы имеют угольное происхождение и извлекаются из леонардита. Ожидается, что при использовании гуматов другого происхождения (например, торфа) погрешность определения становится выше, и само количественное определение может оказаться невозможным.

Таким образом, методика количественного определения ЛС в гуматных агрохимикатах методом ИК-НПВО-спектроскопии по полосам 1090 и 1040 см^{-1} может быть использована в диапазоне 10–100 г/л и при двукратном избытке гумата с погрешностью до 5%. Присутствие силикатных примесей требует центрифугирования растворов перед измерениями.

5.6. Количественное определение гуматов в смесях лигносульфонатов

Данные, полученные для ЛС, позволяют оценить точность, с которой можно определить ГК по сравнению с ЛС. Для оценки гумата в смеси с ЛС выбраны характеристические полосы гумата 1560 и 1380 см^{-1} , которые, как показано в Главе 4, дают наименьшую погрешность определения гумата в растворе. Для единообразия спектры обрабатывались аналогично ЛС без проведения базовой линии и с учетом концентрации ЛС. Параметры количественного определения гумата калия «Rowhumus» представлены в табл. 17; результаты для модельных смесей суммированы в табл. 18.

При концентрациях 20 и 50 г/л погрешность определения составляет до 10%. При концентрациях ЛС менее 75 г/л погрешность определения не превышает 5%. Определение гумата возможно в диапазоне 20–180 г/л с погрешностью 7%; для 50 г/л — с погрешностью 5%. Таким образом, хотя количественное определение гумата в смеси с ЛС возможно с меньшей точностью, чем в индивидуальных гуматных растворах (см. Главу 4), для большинства задач, связанных с определением ЛС в гуматных агрохимикатах, допустима погрешность в 10%. Этот вывод справедлив и при использовании в качестве градуировочных растворов гумата той же марки, что

и в самой смеси. Одновременная количественная оценка ЛС и гуматов разных марок требует более детального изучения, что выходило за рамки данной работы.

Предложенные ранее методы не позволяли одновременное определение ЛС и гумата в одной и той же смеси без разделения; гумусовые вещества, выделенные из смеси, еще загрязнены ЛС, что вносит погрешность в оценку их содержания, дополнительно вносимые компоненты влияли на вид спектра, а уровень определяемых концентраций ограничивался пропускающей способностью растворов [68, 102-104]. Разработанная методика снимает эти ограничения и позволяет проводить одновременное количественное определение гуматов и ЛС без предварительного разделения в сильно поглощающих растворах (на уровне 10–100 г/л).

Таблица 17. Параметры определения гумата калия (Powhumus) по полосам 1560 и 1380 см^{-1} без коррекции базовой линии ($n = 10$, $P = 0.95$)

Волновое число, см^{-1}	Наклон, л/г $\times 10^5$	Коэффициент коррекции	Предел обнаружения, г/л
1560	2.9 ± 0.1	0.9823	0.7
1380	5.8 ± 0.4	0.9984	1

Таблица 18. Погрешность определения гумата калия «Powhumus» в смесях с лигносульфонатом по полосам 1560 и 1380 см^{-1}

Введено, г/л		e_r , %	
Powhumus	ЛС	1560 см^{-1}	1380 см^{-1}
20	10	-1	-3
20	20	-1	-3
20	40	-3	-5
20	80	-7	-10
50	25	0	-3
50	50	-3	-4
50	75	-4	-5
50	100	-6	-7

Заключение из главы 5

Предложены условия прямого определения лигносульфонатов в присутствии гуматов в водных растворах на уровне концентраций 10–100 г/л. Наиболее чувствительные полосы для определения лигносульфоната — 1260, 1190, 1090 и 1040 см^{-1} , пределы обнаружения в чистых растворах — менее 1.5 г/л. Наименьшая погрешность определения лигносульфоната в присутствии гумата — для 1190 и 1090

см⁻¹. При соотношении гумат : ЛС 1:2 и выше погрешность определения, не более 20%.

Проведенное исследование показывает возможность количественного определения ЛС в водных растворах на фоне солей ГК, концентрация которых в несколько раз превышает концентрацию ЛС. Это может помочь в регулировании стандартных продуктов ЛС и их определении в гуматных агрохимикатах. Разработанная методика применима для анализа смешанных двухкомпонентных удобрений и контроля качества чистых гуматов, используемых для роста растений, хотя на данном этапе только с выбранными марками ЛС и гуматов. Для наиболее точных результатов необходимы градуировочные растворы тех же марок. Учитывая сложный состав ЛС и ГВ, важно расширить спектр исследуемых марок. Поскольку гуматные агрохимикаты могут быть основаны на солях ГК различного происхождения (не только угольного, что рассмотрено в данной главе), в дальнейшей работе необходимо проверить применимость подхода для торфяных и почвенных гуматов. Также возможно построение хемометрической модели для одновременного количественного определения ЛС и гумата с целью возможного дальнейшего снижения погрешности по сравнению со значениями, достигнутыми в данном исследовании. Кроме того, агрохимикаты на основе гуматов часто содержат другие органические и неорганические компоненты, что может значительно усложнить их анализ. Поэтому необходима разработка методов, позволяющих разделять сопутствующие компоненты перед анализом и количественно определять гуматы и ЛС в многокомпонентных системах.

Глава 6. Определение мочевины и солей ГК в агрохимикатах на основе солей гуминовых кислот методом ИК-спектроскопии³

Мочевина является одним из распространённых компонентов гуматных агрохимикатов. Она усиливает действие гуматов, помогает стабилизировать раствор, выступает в качестве буферного агента.

Цель этой главы — разработка способа совместного определения мочевины и солей гуминовых кислот в агрохимикатах на их основе методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО-спектроскопии).

Работа состояла из следующих этапов:

- 1) Регистрация ИК-НПВО-спектров твёрдой мочевины и её водного раствора и идентификация полос, сравнение с характеристическими полосами солей ГК,
- 2) Построение градуировочных графиков мочевины,
- 3) Определение мочевины в модельных удобрениях в присутствии избытка соли ГК,
- 4) Определение соли ГК в присутствии избытка мочевины,
- 5) Анализ реальных удобрений.

Для разработки и верификации методики использованы гуматы натрия марок «Aldrich» и «Сила жизни», гумат калия «Powhumus».

6.1. Спектры индивидуальных соединений и выбор условий анализа.

Для выбора полос, подходящих для определения мочевины и солей ГК как в индивидуальных, так и в смешанных растворах, провели полную идентификацию ИК-НПВО-спектров чистых сухих образцов (рис. 20) и их индивидуальных водных растворов (рис. 21). Область $3000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ исключили из рассмотрения, так как в этом диапазоне волновых чисел отсутствуют характеристические полосы как моче-

³ При подготовке данной главы диссертации использована публикация, выполненная автором лично или в соавторстве, в которой, согласно Положению о присуждении учёных степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

Karpukhina E.A., Khromov G.A., Volkov D.S., Proskurnin M.A. Determination of Urea and Humate in Humate Fertilizers Using ATR FTIR Spectroscopy // *Journal of Analytical Chemistry*. 2024. V. 79. № 12. P. 1764-1772. <https://doi.org/10.1134/S1061934824701338>. ИФ (Web of Science, JIF) – 1.00. 65%. 0.857 п.л.

вины, так и гумата. Кроме того, эта область волновых чисел неинформативна, так как в ней поглощают НПВО-кристалл и углекислый газ. Спектры гумата и мочевины состоят из набора характеристических полос, практически не пересекающихся друг с другом, что позволяет определять их совместно.

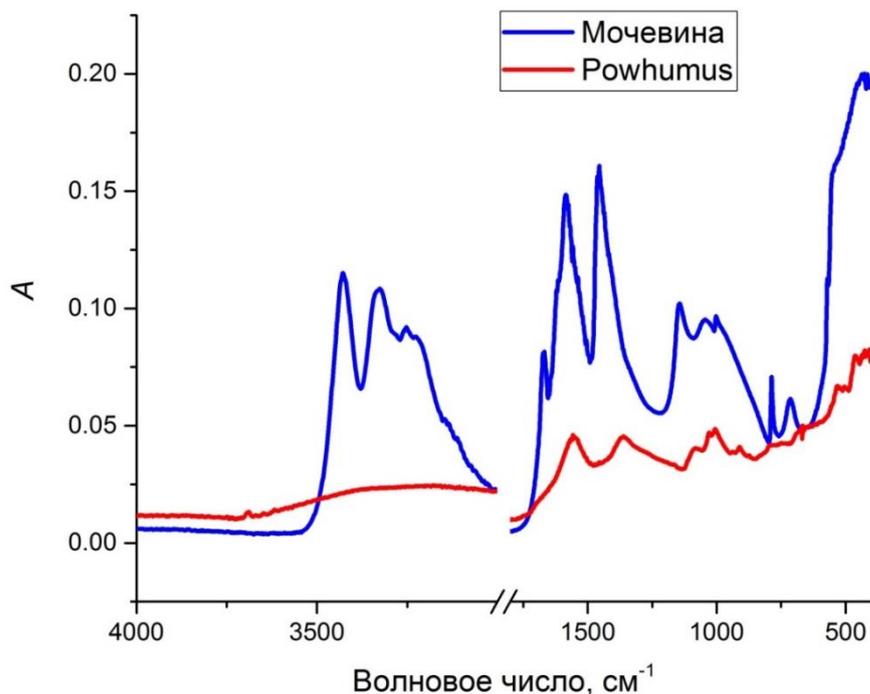


Рис. 20. ИК-НПВО-спектры поглощения порошков гумата «Ровhumus» и мочевины в средней ИК-области (4000–400 см⁻¹).

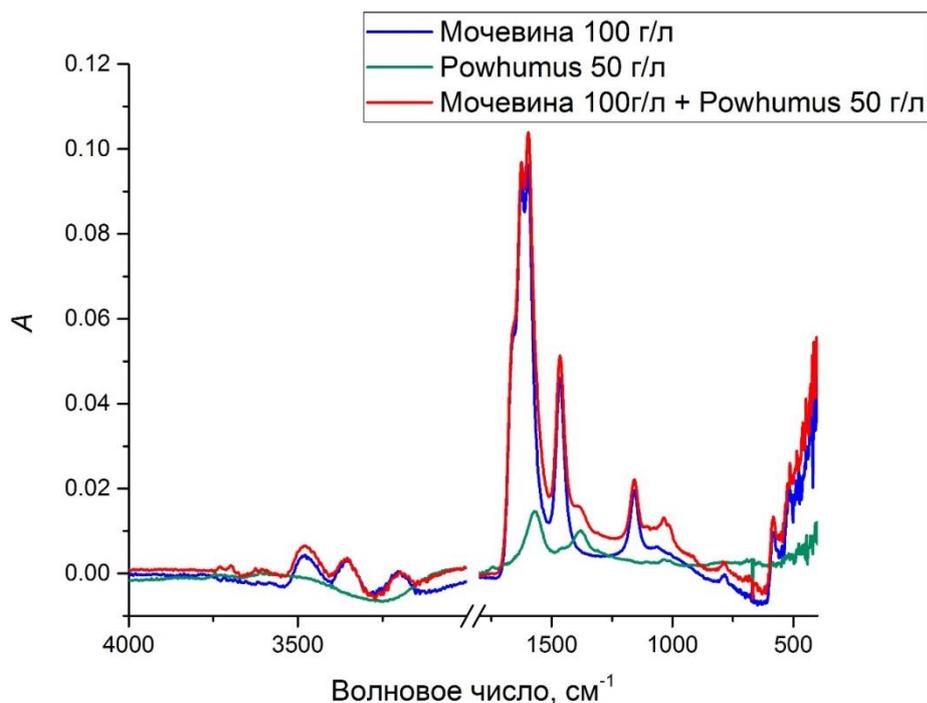


Рис. 21. ИК-НПВО-спектры поглощения водных растворов гумата «Ровhumus», мочевины и их смеси в средней ИК-области (4000–400 см⁻¹).

В табл. 19 и табл. 20 приведены характерные полосы поглощения и соответствующие им колебания для твёрдой мочевины и её водного раствора. Интенсивность полос поглощения водного раствора мочевины (рис. 21) в области 3500–3200 см^{-1} значительно ниже по сравнению со спектром твёрдого образца (рис. 20), а сами полосы немного смещены в высокочастотную область. В области 1700–1100 см^{-1} полосы раствора мочевины по сравнению с твёрдой мочевиной также немного смещены в высокочастотную область. Некоторые полосы, которые имеются в спектре твёрдой мочевины, в спектрах водных растворов отсутствуют (область 1000–400 см^{-1}). Все эти результаты совпадают с описанными в литературе [219]. Самыми интенсивными полосами мочевины являются 1660, 1630, 1600, 1470 и 1160 см^{-1} ; по их наличию можно судить о присутствии мочевины в смеси.

Таблица 19. Идентификация полос поглощения твёрдой мочевины в области 4000–400 см^{-1} (в скобках указаны волновые числа полос, наблюдавшихся в литературе) [219-223]

Волновое число, см^{-1}	Функциональная группа
3430 (3436)	Антисимметричные колебания NH_2
3330 (3333)	Симметричные колебания NH_2
3260 (3264)	Симметричное деформационное колебание NH_2 и валентное колебание $\text{C}=\text{O}$
1670 (1675)	Симметричное деформационное колебание NH_2
1590 (1601–1599)	Валентное колебание $\text{C}=\text{O}$ и валентное антисимметричное колебание $\text{C}-\text{N}$
1460 (1466)	Валентное антисимметричное колебание $\text{C}-\text{N}$ и валентное колебание $\text{C}=\text{O}$
1150 (1156)	Симметричное (и антисимметричное) маятниковое колебание NH_2
1050 (1057)	Антисимметричное маятниковое колебание NH_2
1000 (1003)	Симметричное валентное колебание $\text{C}-\text{N}$
790 (789)	Антисимметричные торсионные колебания $\text{C}=\text{O}$
715 (717)	Антисимметричное торсионное колебание NH_2

Таблица 20. Идентификация полос поглощения водного раствора мочевины (100 г/л) в области 4000–400 см⁻¹ с погрешностью 2 см⁻¹ (в скобках указаны волновые числа полос, наблюдавшихся в литературе) [220]

Волновое число, см ⁻¹	Функциональная группа
1660 (1668)	Деформационное симметричное колебание NH ₂
1630 (1629)	Деформационное антисимметричное колебание NH ₂
1600 (1597)	Валентное колебание C=O
1470 (1463)	Валентное симметричное колебание C–N
1160 (1160)	Маятниковое колебание NH ₂

Характеристические полосы гумата соответствуют набору пиков спектров гу-матов, описанных в Главе 4. Самыми интенсивными являются полосы 1560, 1380, 1100, 1035 и 1010 см⁻¹ (табл. 4).

Спектр смесей мочевины с гуматом выглядит как суперпозиция их индивиду-альных спектров (рис. 21). Таким образом, можно предположить, что взаимодей-ствие мочевины с гуматом не происходит в явном виде и не вносит качественных изменений в форму полос или их положение на спектрах. Однако в работе [222] показано, что между молекулами мочевины и гумата образуются водородные связи и вследствие этого максимумы пиков могут смещаться. В связи с этим очень важно перед определением подобрать такой набор характеристических полос, при кото-ром погрешность определения компонентов в смеси будет минимальна. Пики спек-тра мочевины 1660, 1630, 1600, 1470 и 1160 см⁻¹ и гумата 1560, 1380, 1100, 1035 и 1010 см⁻¹ являются индивидуально характеристическими для каждого вещества, и нет такой полосы, которая имела бы в спектре обоих соединений. Однако в сме-сях мочевины с гуматом полосы 1600 см⁻¹ мочевины и 1560 см⁻¹ гумата, 1160 см⁻¹ мочевины и 1100 см⁻¹ гумата перекрываются в значительной степени. Полоса гу-мата 1380 см⁻¹ попадает на плечо полосы мочевины 1470 см⁻¹.

В агрохимикатах предполагается сопоставимое количество мочевины и гумата или избыток мочевины по отношению к гумату, поэтому количественное опреде-ление гумата на фоне мочевины возможно по полосам 1560, 1380, 1035 и 1010 см⁻¹. Мочевину можно определить на качественном уровне в присутствии гумата по по-лосам 1630, 1600, 1470 и 1160 см⁻¹ за счёт их высокой интенсивности, несмотря на перекрывание с полосами гумата.

Для количественного анализа выбрали самые интенсивные полосы спектра мочевины 1660, 1630, 1600, 1470, 1160 см^{-1} и гумата 1560, 1380, 1100, 1035, 1010 см^{-1} . В Главе 5 показано на примере лигносульфонатных смесей, что гумат можно определить в смеси с другими соединениями даже при перекрывании характеристических полос. Для этих целей необходимо использовать математические модели при расчётах.

6.2. Определение мочевины и гуматов в агрохимикатах

6.2.1. Построение градуировочных графиков

Для определения мочевины на фоне гумата в водных растворах использовали ранее разработанный подход, описанный в Главах 4 и 5. Для всех характеристических полос мочевины и гумата построены градуировочные графики, которые линейны во всем рассматриваемом диапазоне (рис. 22, рис. 23).

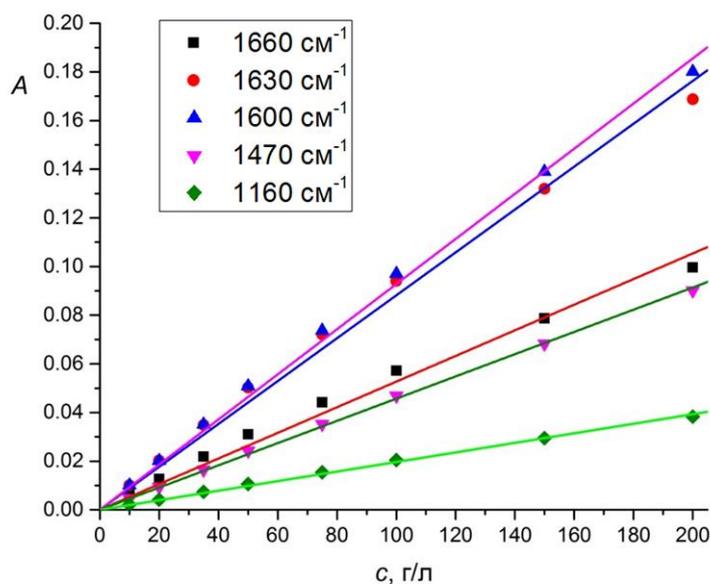


Рис. 22. Градуировочные графики водных растворов мочевины в диапазоне 10–200 г/л для полос 1660, 1630, 1600, 1470 и 1160 см^{-1} .

Наибольшая чувствительность определения мочевины достигается при измерениях на полосах 1630 и 1600 см^{-1} (колебания NH_2 и $\text{C}=\text{O}$ соответственно) в диапазоне концентраций 10–100 г/л, а для гумата — 1560 см^{-1} (колебания ароматических $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, COO^-) и 1380 см^{-1} ($\text{C}-\text{H}$ колебания в группах CH_2 и CH_3 ; COO^-) в диапазоне концентраций 10–200 г/л (табл. 21). Это согласуется с данными [144], где, например, при определении мочевины в молоке наиболее подходящими поло-

сами являются 1627, 1602 и 1585.5 см^{-1} в пределах 70 г/л. ИК-спектроскопия позволяет работать в диапазоне больших концентраций по сравнению со спектрофотометрией, где линейность сохраняется в диапазоне от 0.05 до 0.24 г/л [138].

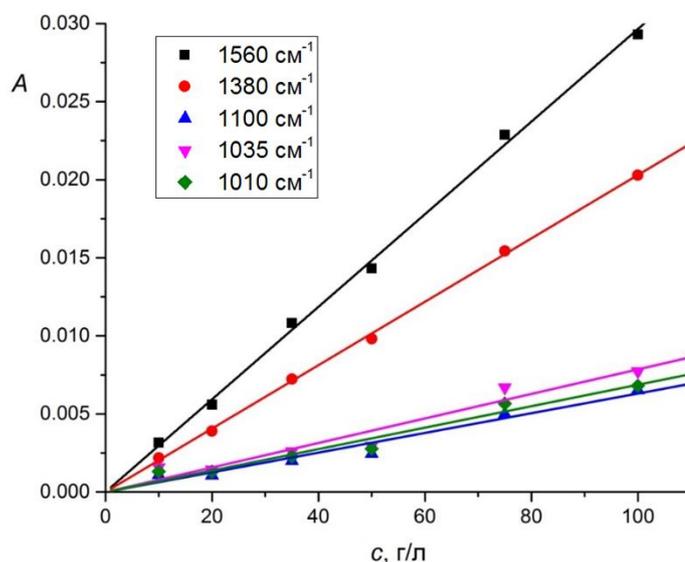


Рис. 23. Градуировочные графики водных растворов гумата «Powhumus» в диапазоне 10–100 г/л для полос 1560, 1380, 1100, 1035 и 1010 см^{-1} .

Таблица 21. Параметры определения мочевины и гумата «Powhumus»

Волновое число, см^{-1}	Мочевина		Powhumus		$k_M : k_P$
	Угол наклона k_M $\times 10^4$, л/г	Коэффициент корреляции	Угол наклона k_P $\times 10^4$, л/г	Коэффициент корреляции	
1560	4.0 ± 0.2	0.9998	3.0 ± 0.2	0.9986	1.33 : 1
1380	0.5 ± 0.1	0.9980	2.0 ± 0.2	0.9994	1 : 4
1100	0.5 ± 0.1	0.9971	0.7 ± 0.1	0.9863	1 : 1.4
1035	0.4 ± 0.1	0.9931	0.8 ± 0.1	0.9702	1 : 2
1010	0.4 ± 0.1	0.9935	0.7 ± 0.1	0.9826	1 : 1.75
1660	5.0 ± 0.3	0.9964	0.7 ± 0.1	0.9938	7 : 1
1630	8.0 ± 0.4	0.9973	1.0 ± 0.1	0.9980	8 : 1
1600	9.0 ± 0.5	0.9990	2.0 ± 0.2	0.9986	4.5 : 1
1470	4.0 ± 0.2	0.9994	1.0 ± 0.1	0.9997	4 : 1
1160	2.0 ± 0.1	0.9993	0.6 ± 0.1	0.9951	3.33 : 1

6.2.2. Определение мочевины в присутствии гумата

Для выбора оптимальных условий определения содержания мочевины готовили растворы смесей мочевины с гуматом с различным соотношением компонентов и после центрифугирования получали их ИК-НПВО-спектры (рис. 24) и рассчитано содержание мочевины по полосам 1660, 1630, 1600, 1470 и 1160 см^{-1} (табл. 22).

Таблица 22. Результаты определения мочевины в смесях с гуматом «Powhumus»

Введено, г/л		e_r , %				
Powhumus	Мочевина	1660 см^{-1}	1630 см^{-1}	1600 см^{-1}	1470 см^{-1}	1160 см^{-1}
20	10	-70	-60	-30	-10	-50
20	20	-20	-10	-5	5	-25
20	40	-5	3	-3	8	-15
20	80	1	6	1	11	-10
50	25	-16	-8	-4	8	-24
50	50	-8	0	-6	4	-20
50	75	-7	-1	-11	-1	-23
50	100	-2	4	-1	11	-9

Наилучшие результаты по точности достигаются при использовании полос 1630 и 1600 см^{-1} . Эти результаты совпадают с данными работы [140], в которой применяли метод ИК-НПВО-спектроскопии и определяли мочевину в молоке методом добавок в диапазоне 1670–1564 см^{-1} по четырем полосам, причем наилучший результат получили при использовании тех же полос 1649–1621 и 1611–1580 см^{-1} . На погрешность определения мочевины влияет не только уровень ее концентрации, но и фоновое содержание гумата. Так, при определении мочевины на уровне до 10 г/л и соотношении гумат : мочевина = 2 : 1 погрешность определения достигает 30–70%. Однако при соотношении гумат : мочевина = 1 : 1 погрешность снижается до 10–20%, а при соотношении 1 : 2 и 1 : 4 не превышает 10%. Стоит отметить, что абсолютная погрешность определения мочевины в большинстве случаев отрицательна, особенно для полос 1660, 1600 и 1160 см^{-1} , которым соответствуют колебания групп C=O и NH₂ (табл. 19). Скорее всего, это связано с образованием водородных связей между молекулами мочевины и гумата, что приводит к смещению максимумов пиков и, соответственно, к занижению значений найденных

концентраций мочевины [222]. В присутствии гумата чувствительность определения мочевины сохраняется в рабочем диапазоне концентраций 10–100 г/л.

6.2.3. Определение гумата в присутствии мочевины

Гумат калия определяли по полосам 1560, 1380, 1100, 1035 и 1010 см^{-1} (табл. 23). Наилучший результат достигается при использовании полосы 1380 см^{-1} (C–H колебания в группах CH_2 , и CH_3 ; колебания COO^-), где погрешность определения не превышает 5% практически во всем диапазоне соотношений компонентов. Однако при концентрациях гумата и мочевины 50 и 50, 50 и 75 г/л происходит резкое увеличение погрешности примерно до 10 и 50% соответственно. Фоновое содержание мочевины даже в избытке по отношению к гумату мало влияет на погрешность его определения по полосе 1380 см^{-1} . Погрешность определения по полосе 1560 см^{-1} (колебания C=O, $-\text{COO}^-$, ароматических C=C) достигает 20% и также резко увеличивается до 50% при концентрациях гумата и мочевины 50 и 75 г/л. Результаты определения по полосам 1100, 1035 и 1010 см^{-1} (колебания групп C–O, O–H спиртов, силикатные примеси) неудовлетворительны из-за малой интенсивности полос. Абсолютная погрешность определения в большинстве случаев положительная.

Таблица 23. Результаты определения гумата калия «Rowhumus» в смесях с мочевиной

Введено мочевины, г/л	Введено «Rowhumus», г/л	e_r , %				
		1560 см^{-1}	1380 см^{-1}	1100 см^{-1}	1035 см^{-1}	1010 см^{-1}
10	20	10	0	20	10	25
20	20	20	5	30	30	30
40	20	10	0	35	55	55
80	20	20	5	65	55	55
25	50	6	4	4	20	20
50	50	–10	–12	2	20	12
75	50	–52	–52	–18	–6	–14
100	50	10	2	64	110	96

6.2.4. Определение мочевины и гумата методом Фирордта

Метод расчёта, использованный выше для определения мочевины и гумата, можно применять для определения содержания одного компонента, когда известно фоновое содержание второго. Однако часто стоит задача одновременного определения обоих компонентов — и мочевины, и гумата — в неизвестной смеси. Поскольку у мочевины и гумата нет характеристических полос, которые бы не пересекались, для расчёта содержания компонентов в модельных удобрениях использовали метод Фирордта. Выбирали полосы, погрешность определения по которым оказалась наименьшей: 1630 см^{-1} (NH_2 -группа) и 1600 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ -группа) для мочевины, 1380 см^{-1} (колебания $\text{C}-\text{H}$ в группах CH_2 и CH_3 ; COO^-) для гумата. Для модельной смеси с содержанием мочевины и гумата 40 и 20 г/л соответственно рассчитали содержания каждого компонента по методу Фирордта (табл. 24) и провели сравнение со значениями, полученными выше (табл. 22, табл. 23). Погрешность определения рассчитывали как разницу с заложенным содержанием соответствующего компонента согласно ур-нию (1).

Таблица 24. Погрешность определения мочевины и гумата «Powhumus» (метод введено–найдено) в смеси состава 40 г/л мочевины и 20 г/л гумата

Компонент	Пара волновых чисел, см^{-1}	e_r , % (метод Фирордта),	e_r , % (без метода Фирордта)
Мочевина	1630/1380	3	3
	1600/1380	-3	-3
Гумат	1630/1380	0	0
	1600/1380	0	0

Полученные данные с точностью до процента совпали с результатами определения способом без использования метода Фирордта. Таким образом, применённый вариант метода Фирордта, несмотря на простоту, даёт достаточно точные результаты. Далее этот способ использовали для определения мочевины и гумата в модельных и коммерческих удобрениях.

6.2.5. Определение мочевины и гумата в коммерческих удобрениях методом Фирордта

Для определения мочевины и гумата выбрали коммерческие удобрения А и Б на водной основе, а также готовили водные растворы модельных удобрений. Содержание мочевины в удобрениях, как правило, находится в диапазоне 80–100 г/л. Для модельного удобрения 1 использовали концентрацию гумата ниже концентрации мочевины, моделируя ситуацию, в которой гумат является дополнительным компонентом удобрения. Чтобы усложнить задачу определения гумата при совместном присутствии с мочевиной, выбрали содержание гумата в четыре раза ниже содержания мочевины. Таким образом, состав модельного удобрения 1—80 г/л мочевины и 20 г/л гумата. В модельном удобрении 2 создали обратную ситуацию — мочевины использовали как добавку к гумату: гумат взяли в двукратном избытке. Таким образом, состав модельного удобрения 2 — 25 г/л мочевины и 50 г/л гумата.

Перед определением содержания компонентов провели идентификацию характеристических полос спектров удобрений (рис. 25). Согласно данным табл. 19 и 20, в спектрах удобрений чётко видно наличие мочевины (1660, 1630, 1600, 1470 и 1160 см^{-1}). Пики гумата также согласуются с данными табл. 4: пики при 1560 и 1380 см^{-1} и в области 1100–1000 см^{-1} . Однако нельзя строго утверждать, что соотношение интенсивностей такое же, как у пиков гумата «Powhumus», поскольку марка гумата, использованного в данных коммерческих удобрениях, неизвестна. Содержание мочевины и гумата рассчитывали по методу Фирордта по парам полос 1630/1380 см^{-1} и 1600/1380 см^{-1} , а затем значения усредняли. Результаты представлены в табл. 25.

Таблица 25. Результаты (г/л) определения мочевины и гумата в модельных удобрениях и коммерческих препаратах методом Фирордта

Компонент	Модельное удобрение 1		Модельное удобрение 2		Удобрение А		Удобрение Б	
	Введено, г/л	Найдено, г/л	Введено, г/л	Найдено, г/л	Заявлено производителем, г/л	Найдено, г/л	Заявлено производителем, г/л	Найдено, г/л
Мочевина	80	83 ± 3	25	24 ± 2	77	107 ± 4	—	34 ± 1
Гумат	20	21 ± 2	50	52 ± 4	77	164 ± 5	275	Менее 10

Несмотря на то, что соединения, входящие в этот коммерческий препарат, имеют сложный состав, погрешность измерений невысока и согласуется с данными для модельных смесей (табл. 22, табл. 23). Рассчитанное содержание компонентов в модельном удобрении согласуется с заложенным количеством веществ (погрешность определения до 5%).

Проанализировали удобрения А и Б, в составе которых имеются заявленные компоненты. В спектре удобрения А выражены все полосы как мочевины, так и гумата, которые согласуются с данными табл. 4, 19 и 20. Спектр удобрения А практически идентичен спектру модельного удобрения 1 (рис. 25). Рассчитанное содержание мочевины на 40% больше заявленного, а содержание гумата в два раза выше. Такое расхождение может быть связано с другим типом гумата, использованного для этого коммерческого препарата. Об этом свидетельствует иное соотношение интенсивности пиков гумата в области $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (рис. 25).

В случае удобрения Б его спектр практически идентичен спектру раствора мочевины 35 г/л (рис. 25) с небольшим отличием в интенсивности в области пиков гумата (1380 и 1100 см^{-1}). В данном случае содержание мочевины оказалось на уровне 34 г/л, хотя в составе удобрения мочевины не указана. Содержание гумата оказалось на уровне 5–10 г/л при заявленных 25% (275 г/л).

Таким образом, удобрение А содержит оба компонента на ожидаемом уровне, но концентрации отличаются на 30% и в два раза от заявленных. Второе удобрение представляет собой практически чистую мочевину (рис. 25). По основным полосам в области $1700\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ спектры мочевины и удобрения Б полностью согласуются. В отличие от удобрения Б, в спектре удобрения А гумат вносит вклад в интенсивность полос в области $1700\text{--}1400\text{ см}^{-1}$.

Найденные содержания компонентов в модельных удобрениях хорошо согласуются с введёнными количествами. В удобрении А рассчитанные значения выше заявленных производителем, но при грубой оценке можно считать, что соотношение компонентов также согласуется. Это может говорить о корректном технологическом процессе смешения. Согласно данным анализа, удобрение А представляет собой концентрированный раствор гумата с мочевиной, что и заявлено производителем. В отличие от этого, удобрение Б представляет собой раствор мочевины с не-

большой добавкой гумата, хотя производителем заявлено, что данное удобрение — концентрированный раствор гумата без добавления мочевины.

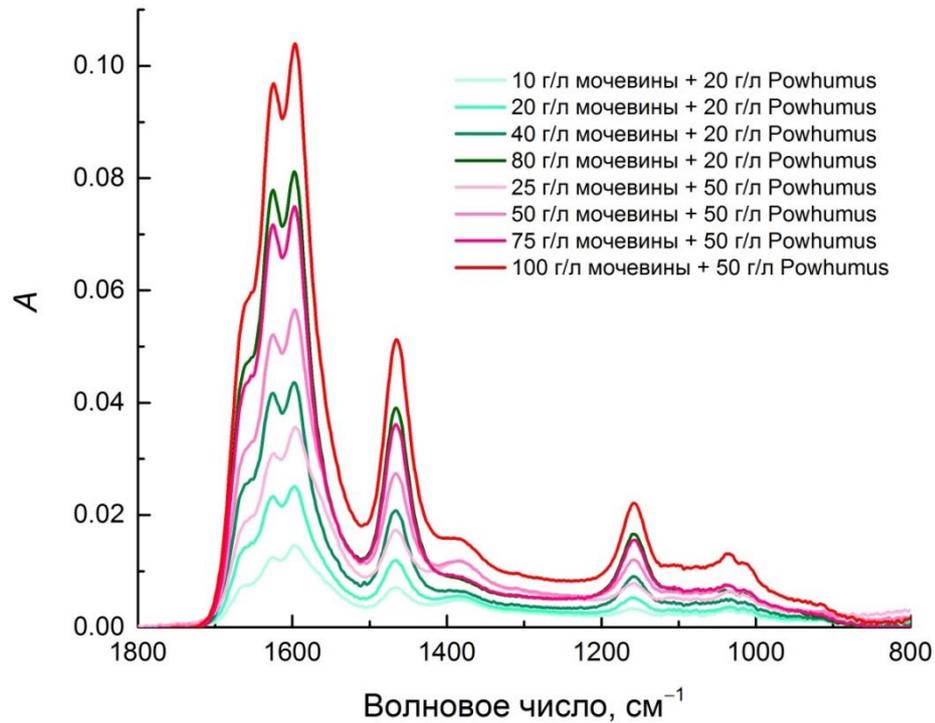


Рис. 24. ИК-НПВО-спектры поглощения смесей водных растворов гумата «Powhumus» и мочевины в области 1800–800 см⁻¹. Спектр раствора с концентрацией мочевины 20 г/л – зелёные цвета, 50 г/л – красные цвета.

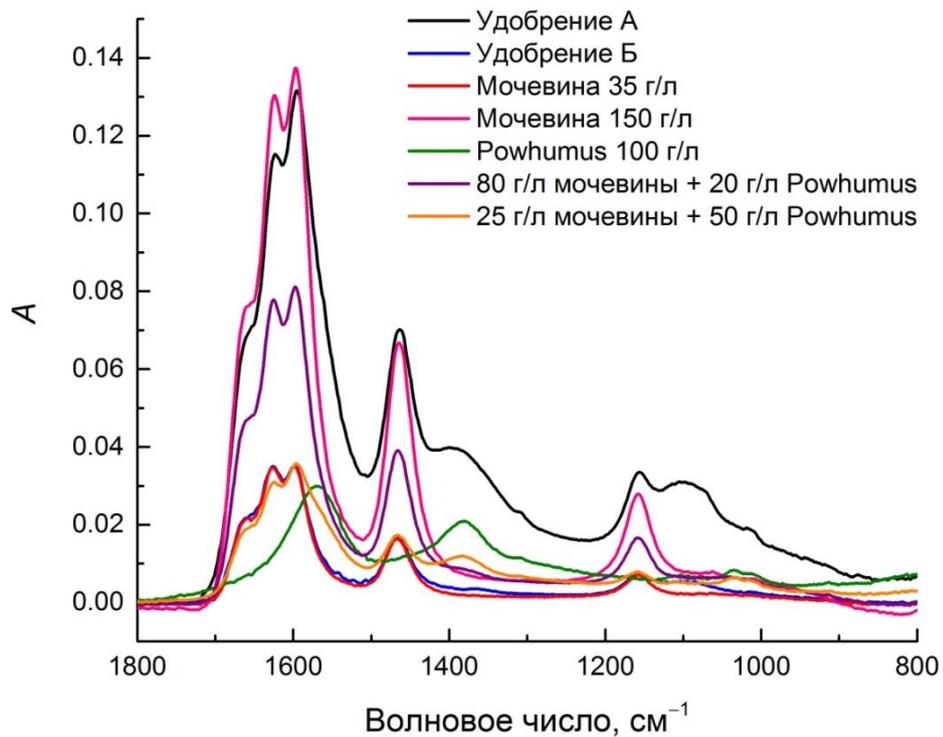


Рис. 25. ИК-НПВО-спектры поглощения жидких удобрений А и Б, водных растворов мочевины и гумата «Powhumus» в средней ИК-области (1800–800 см⁻¹).

Заключение из главы 6

Показана возможность определения содержания мочевины и гуматов в агрохимикатах на водной основе в условиях многократного избытка одного компонента по отношению к другому, что позволит контролировать и регулировать производство гуминовых агрохимикатов. Проведена полная идентификация полос гумата и мочевины (сухих индивидуальных соединений и их водных растворов). Выбраны полосы для количественного анализа, дающие наименьшую погрешность при расчётах – 1630 и 1600 см^{-1} (колебания NH_2 и $\text{C}=\text{O}$ соответственно) для мочевины в диапазоне концентраций 10–100 г/л и 1560 (колебания ароматических связей $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{COO}^-$) и 1380 см^{-1} (колебания $\text{C}-\text{H}$ в группах CH_2 и CH_3 ; $-\text{COO}^-$) для гумата в диапазоне концентраций 10–200 г/л. Предложенные условия одновременного определения гумата и мочевины применимы для анализа смешанных двухкомпонентных удобрений. Для построения градуировочных графиков важно использовать гумат той же марки, что и гумат в агрохимикате. В ином случае погрешность расчётов может быть высокой из-за разного функционально-группового состава гуматов различного происхождения.

Глава 7. Определение металлов в гуминовых препаратах при помощи ИСП–АЭС⁴

В настоящее время большое внимание уделяется органическим компонентам ГВ, в то время как практически все образцы ГВ содержат определенные количества неорганических веществ. Эти неорганические компоненты все еще присутствуют в конечном образце после отделения ГВ из угля, торфа или почвы.

Эта глава направлена на разработку подхода к количественному анализу элементного состава солей ГК методом ИСП–АЭС с использованием различных методов пробоподготовки. Для определения полного состава гуматов выбран 31 элемент, чаще всего встречающийся в природных объектах (почвах, углях). Впервые сравнены пять подходов к пробоподготовке ГВ для количественного анализа методом ИСП–АЭС.

Для определения элементного состава выбрали пять методик пробоподготовки: приготовление водного коллоидного раствора солей ГК с последующим прямым вводом пробы без разложения с предварительным центрифугированием (1) и без (2), (3) озоление проб солей ГК с последующим разложением путем сплавления с LiVO_2 , (4) обработку кипящей азотной кислотой и (5) обработку азотной кислотой при 250°C с использованием микроволнового автоклава.

При использовании различных методов пробоподготовки с последующим ИСП–АЭС анализом для каждого образца (гуматы калия «Powhumus» и «Сахалинский», гумат натрия «Сила жизни») получены результаты для Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W и Zn (рис. 26-30). Ag, Sb и Se не обнаружены ни в одном образце на уровне 0.6 мг/кг. Содержание лития и бора для растворов, полученных сплавлением с метабора́том лития, исключено из рассмотрения.

⁴ При подготовке данной главы диссертации использована публикация, выполненная автором лично или в соавторстве, в которой, согласно Положению о присуждении учёных степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

Karpukhina E.A., Vlasova E.A., Volkov D.S., Proskurnin M.A. Comparative Study of Sample-Preparation Techniques for Quantitative Analysis of the Mineral Composition of Humic Substances by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy // *Agronomy*. 2021. V. 11. № 12. P. 2453. <https://doi.org/10.3390/agronomy11122453>. ИФ (Web of Science, JIF) – 3.949. 50%. 1.830 п.л.

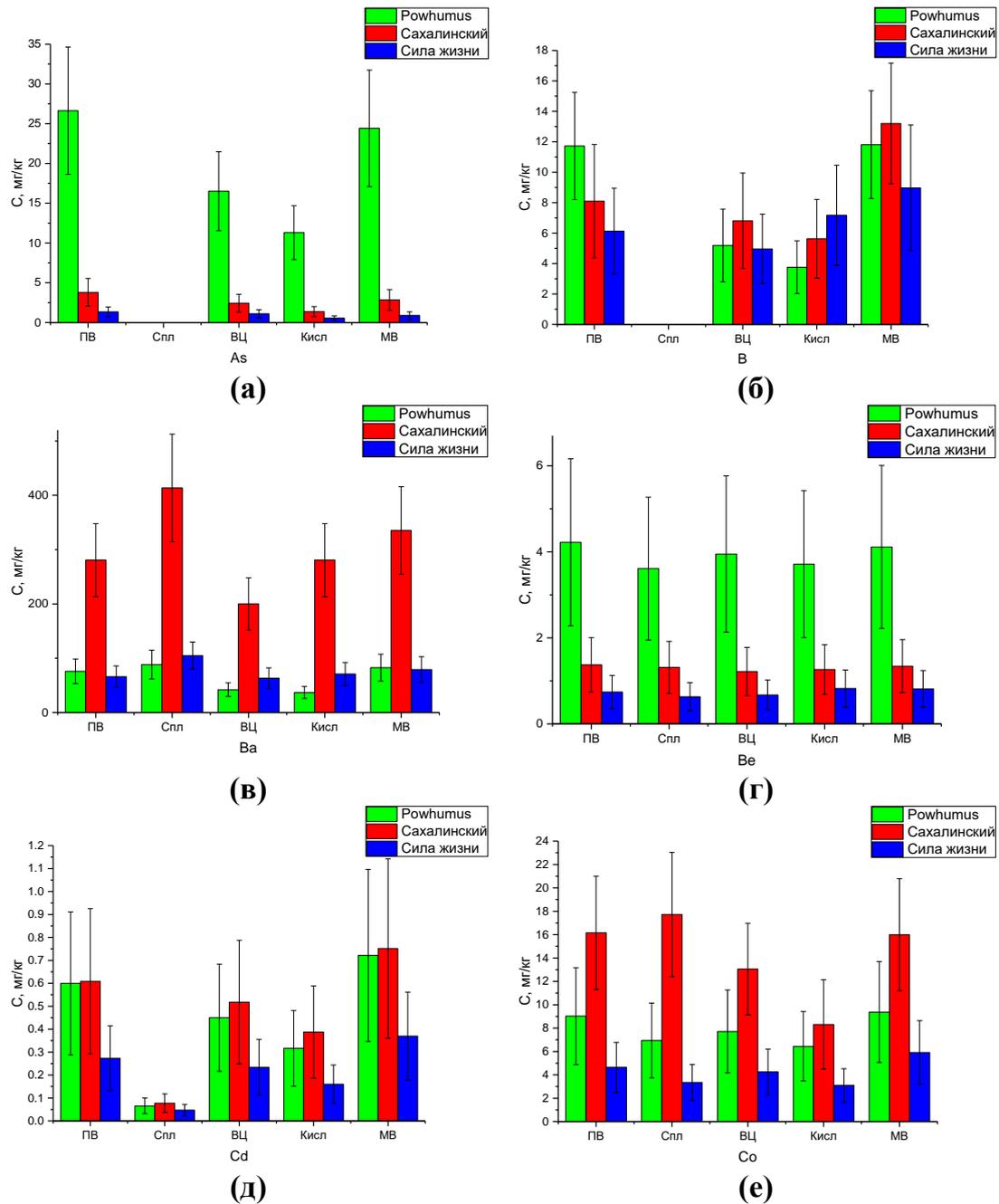


Рис. 26. Содержание элементов (мг/кг) при различных способах пробоподготовки для образцов «Powhutus», «Сахалинский» и «Сила жизни»: прямой ввод водного коллоидного раствора соли ГК (ПВ), сплавление с LiBO₂ (Спл), водный коллоидный раствор соли ГК после центрифугирования (ВЦ), обработка кипящей азотной кислотой (Кисл), обработка азотной кислотой при 250 °С в микроволновом автоклаве (МВ): As (а); В (б); Ва (в); Ве (г); Cd (д) и Со (е).

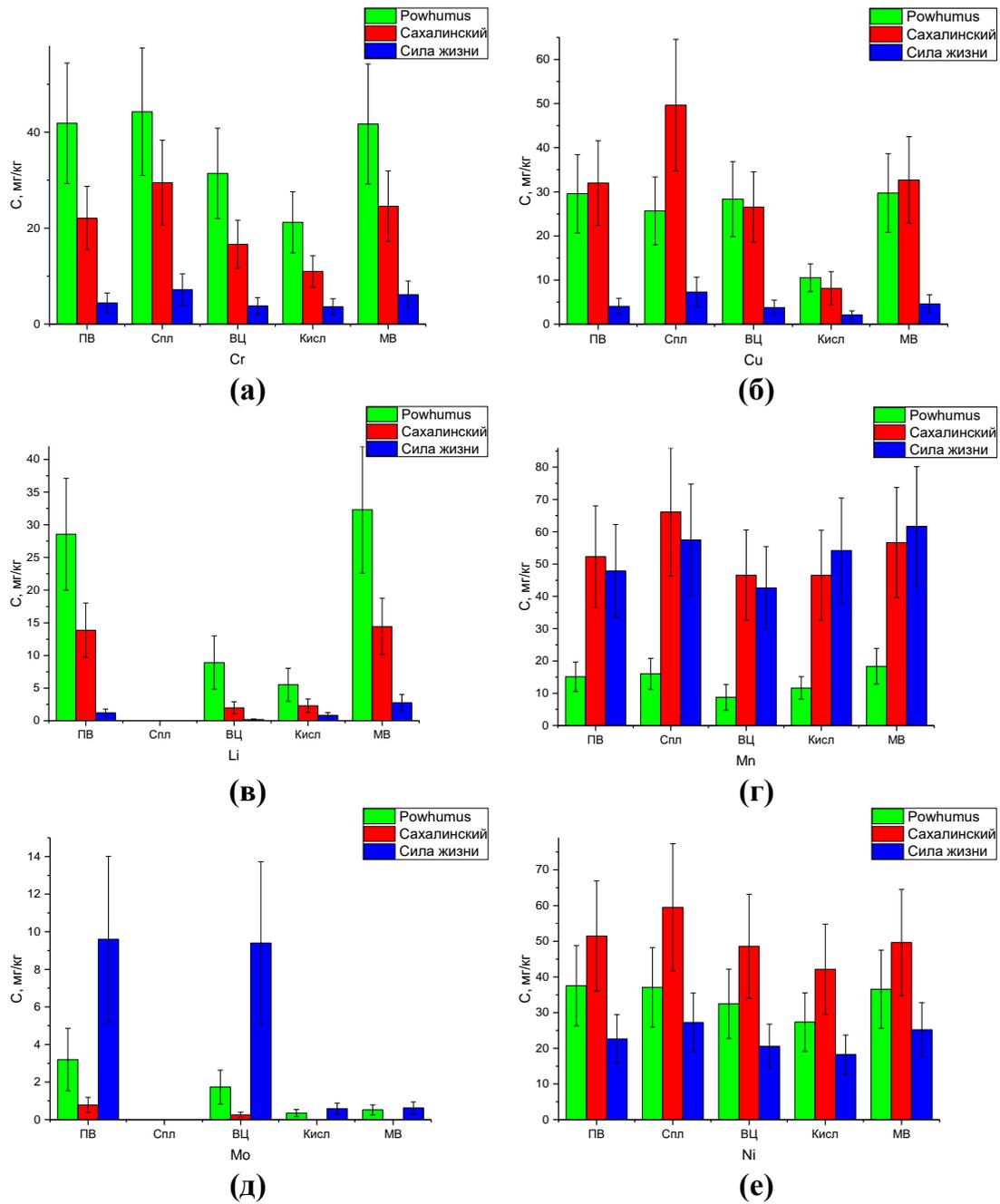


Рис. 27. Содержание элементов (мг/кг) при различных способах пробоподготовки для образцов «Powhymus», «Сахалинский» и «Сила жизни»: прямой ввод водного коллоидного раствора соли ГК (ПВ), сплавление с LiBO_2 (Спл), водный коллоидный раствор соли ГК после центрифугирования (ВЦ), обработка кипящей азотной кислотой (Кисл), обработка азотной кислотой при 250°C в микроволновом автоклаве (МВ): Cr (а); Cu (б); Li (в); Mn (г); Mo (д) и Ni (е).

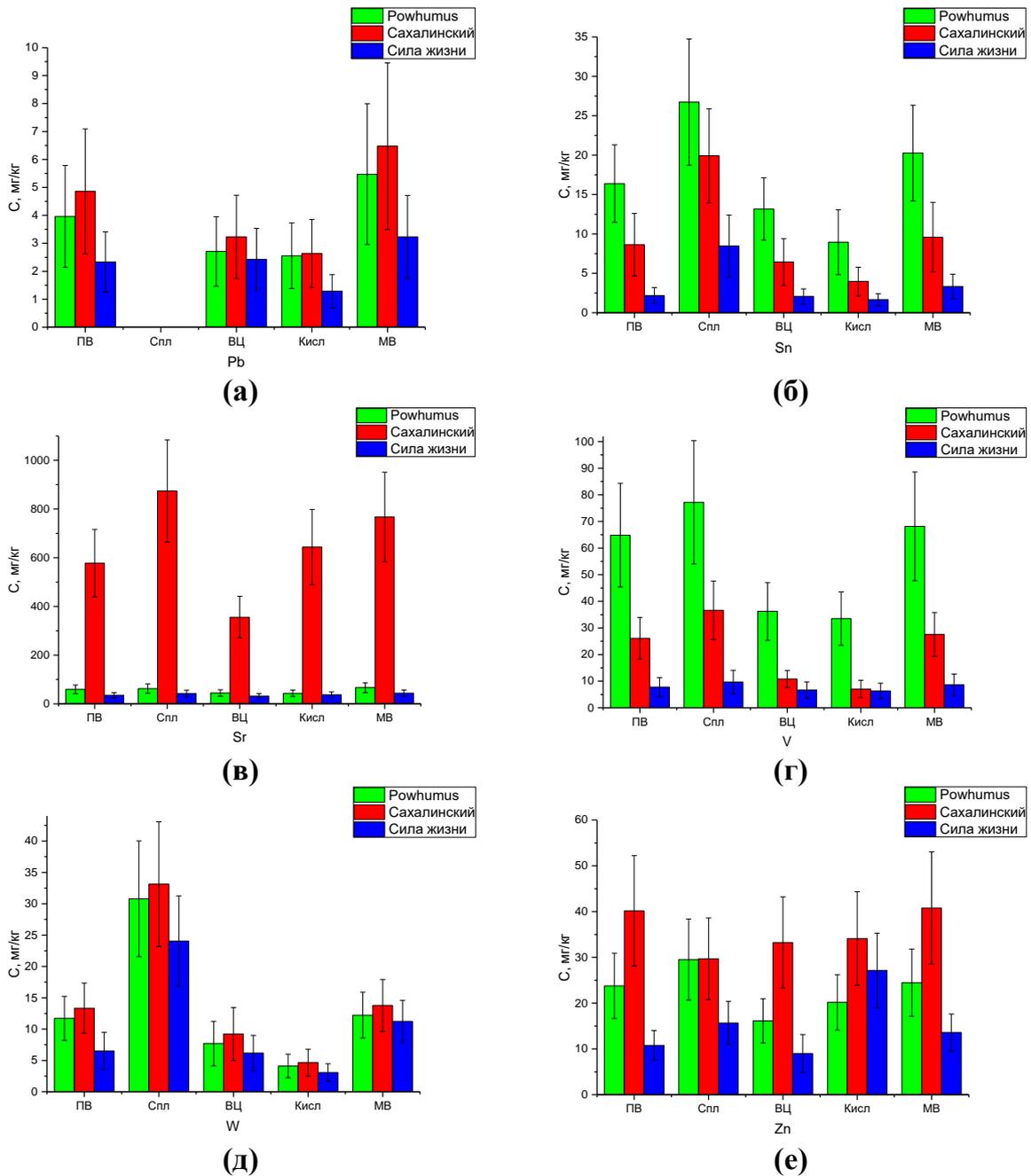


Рис. 28. Содержание элементов (мг/кг) при различных способах пробоподготовки для образцов «Powhimus», «Сахалинский» и «Сила жизни»: прямой ввод водного коллоидного раствора соли ГК (ПВ), сплавление с LiBO_2 (Спл), водный коллоидный раствор соли ГК после центрифугирования (ВЦ), обработка кипящей азотной кислотой (Кисл), обработка азотной кислотой при $250\text{ }^\circ\text{C}$ в микроволновом автоклаве (МВ): Pb (а); Sn (б); Sr (в); V (г); W (д) и Zn (е).

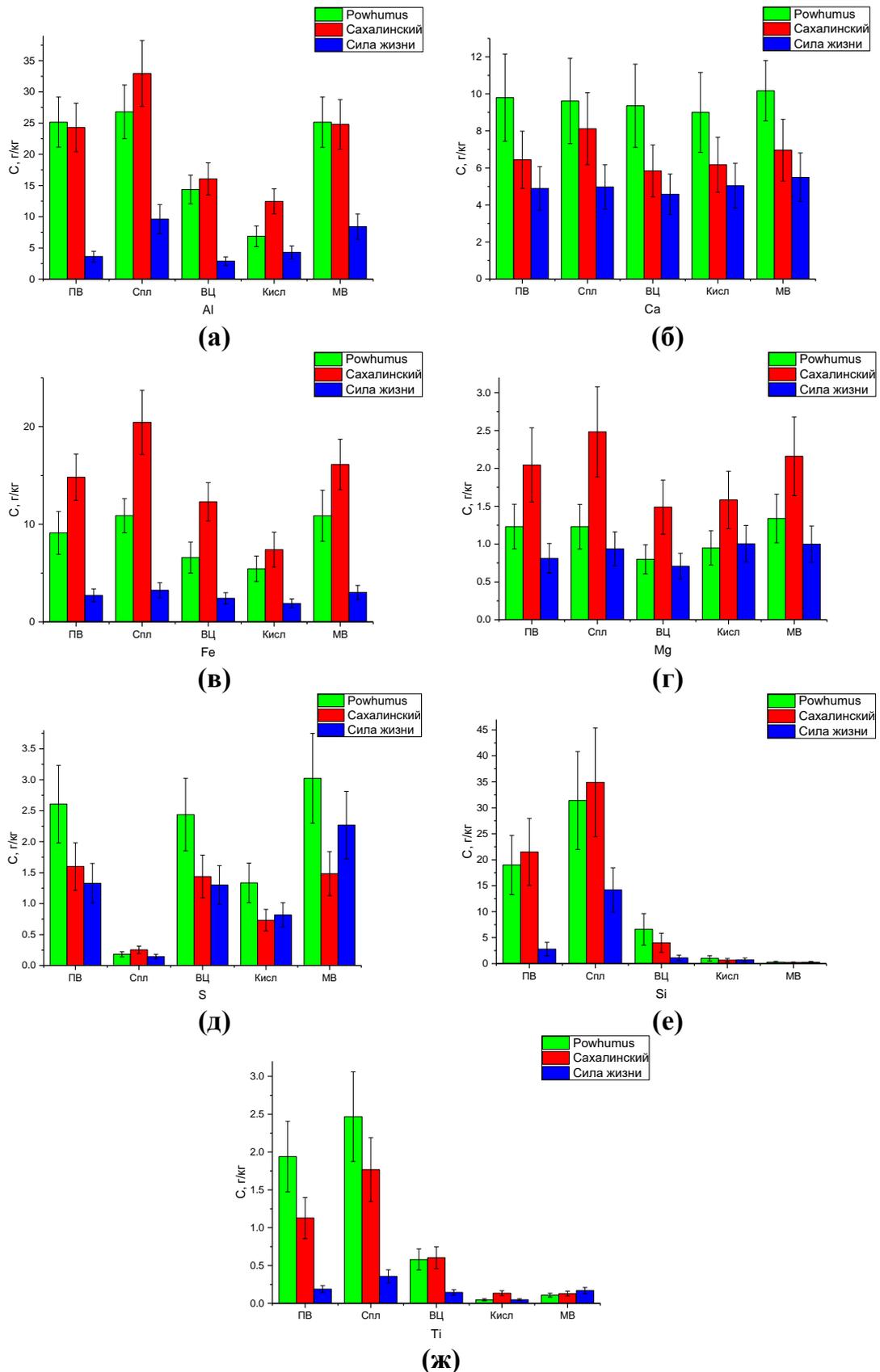


Рис. 29. Содержание элементов (г/кг) при различных способах пробоподготовки для образцов «Powhumus», «Сахалинский» и «Сила жизни»: прямой ввод водного коллоидного раствора соли ГК (ПВ), сплавление с LiVO_2 (Спл), водный коллоидный раствор соли ГК после центрифугирования (ВЦ), обработка кипящей азотной кислотой (Кисл), обработка азотной кислотой при $250\text{ }^\circ\text{C}$ в микроволновом автоклаве (МВ): Al (а); Ca (б); Fe (в); Mg (г); S (д); Si (е) и Ti (ж).

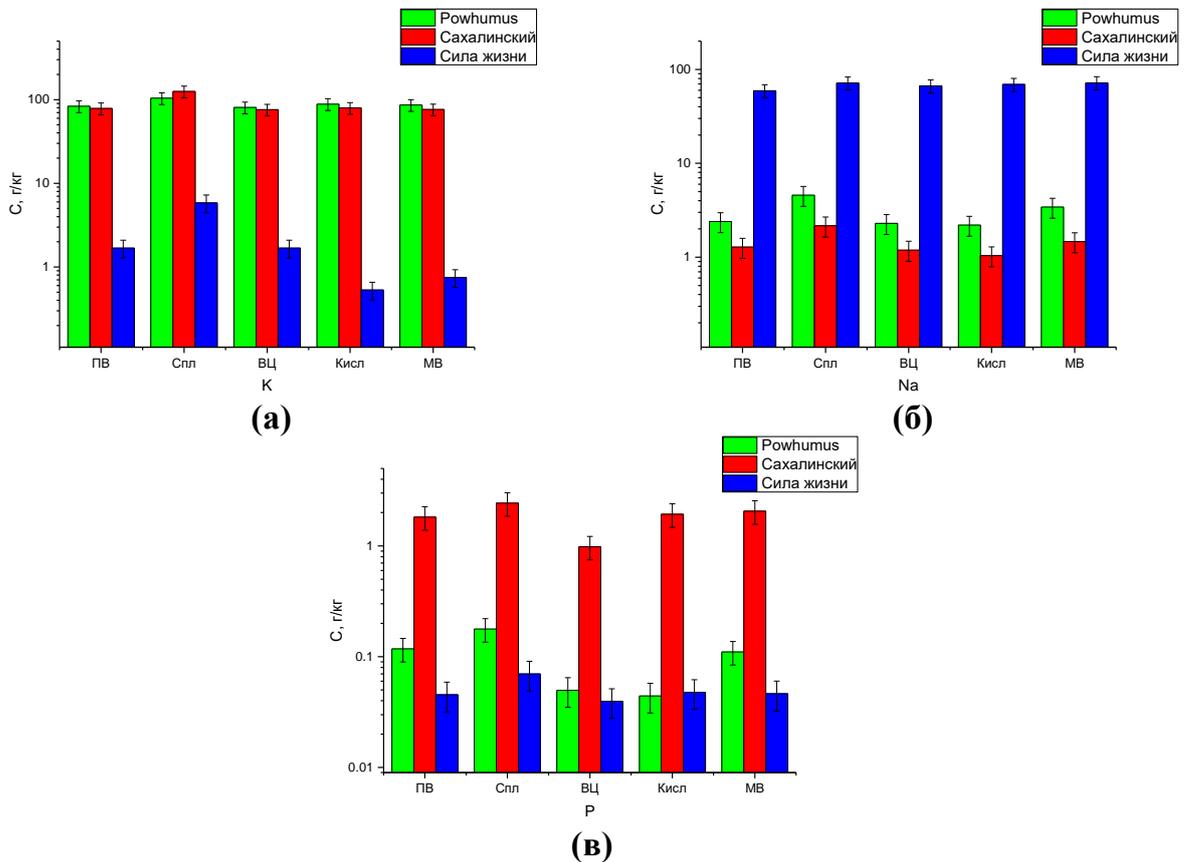


Рис. 30. Содержание элементов (г/кг) при различных способах пробоподготовки для образцов «Powhumus», «Сахалинский» и «Сила жизни»: прямой ввод водного коллоидного раствора соли ГК (ПВ), сплавление с LiVO_2 (Спл), водный коллоидный раствор соли ГК после центрифугирования (ВЦ), обработка кипящей азотной кислотой (Кисл), обработка азотной кислотой при 250°C в микроволновом автоклаве (МВ): К (а); Na (б); и P (в). Ось Y представлена в логарифмическом формате.

7.1. Особенности пробоподготовки для анализа гуминовых веществ

ГВ значительно отличаются от почв более высоким содержанием органической составляющей. Поэтому препараты ГВ требуют других подходов к разложению. Специфические особенности ГВ состоят в том, что, с одной стороны, образец в основном состоит из органических соединений и содержит значительную долю неорганических компонентов. С другой стороны, соли гуминовых кислот хорошо растворимы в воде, что позволяет их прямой анализ. Однако следует иметь в виду, что образцы ГВ, особенно не подвергнутые глубокой очистке и деминерализации с помощью HCl/HF , часто содержат соэкстрагируемые минеральные компоненты, такие как глинистые минералы и кварц [224]. Мы обнаружили алюмосиликатные компоненты в гумате натрия методом ИК-спектроскопии (Глава 4). Эти минеральные компоненты нерастворимы в воде, но хорошо адсорбируют ГВ на своей поверхности [225]. Таким образом, водные образцы без очистки неизбежно будут

представлять собой коллоидные растворы с нерастворимыми компонентами. Одной из задач исследования было оценить (1) насколько возможно использовать прямой ввод таких растворов без разложения в ИСП-АЭС спектрометр и (2) какие элементы остаются в осадке.

Сплавление с метаборатом является универсальным методом для макроструктуры силикатов [226] и многих других материалов. В образцах с высоким содержанием органических веществ обычно необходимо предварительное сухое озоление, поскольку сплавление с метаборатом проводится в платиновых или графитовых тиглях. В платиновых тиглях большая углеродная матрица ГВ может привести к необратимому повреждению тигля из-за образования карбида платины. В графитовых тиглях условия анализа восстановительные, поэтому необходимо предварительное превращение всех форм в оксиды. Кроме того, в обоих случаях углерод в образце существенно усложняет образование боратов остальных элементов. При этом предварительное сухое озоление способствует потере многих микроэлементов в виде летучих соединений. Поэтому этот метод пробоподготовки для ГВ не может быть единственным подходом независимо от чувствительности последующего инструментального определения.

Кислотное разложение в микроволновой печи требует гораздо более высокого процента окисляющих кислот для окисления органической части солей ГК и меньшего процента плавиковой кислоты из-за меньшего количества минеральной части. Однако плавиковая кислота приводит к образованию значительных количеств труднорастворимых фторидов кальция и алюминия, что приводит к соосаждению микроколичеств ряда элементов. Существуют методы противодействия этому, основанные на избытке борной кислоты и дополнительном микроволновом нагреве. Помимо сложности, этот метод не всегда полностью разлагает образовавшиеся фториды, поэтому мы не использовали его в данном исследовании. Таким образом, мы выбрали микроволновое разложение с использованием только концентрированной азотной кислоты. В сочетании с высокой температурой 250 °С эта кислота достигала давления около 120 бар и не нуждалась в других окислителях. Тем не менее следует отметить, что не все серийные микроволновые печи обеспечивают такие высокие температуры и давления.

Разложение концентрированной азотной кислотой при кипячении при атмосферном давлении использовалось для сравнения и как более доступная альтернатива микроволновому разложению. Холодные кислотные экстракты из солей ГК получить невозможно, поскольку ГК осаждаются из сильноокислой среды, а металлы осаждаются вместе с ними. Поэтому выбрано получение азотнокислых экстрактов кипячением, которое используется для получения экстрактов из почв.

7.2. Определение валового состава прямым вводом коллоидных растворов солей ГК без разложения

Присутствие коллоидных частиц в составе коллоидных растворов солей ГК не является серьезным препятствием для их прямого анализа методом ИСП–АЭС. Этот метод используется для глин [227] и успешно применялся для анализа суспензий наноалмазов [228]. Тем не менее, его применение к каждому новому объекту требует сравнения с более классическими подходами, основанными на полном разложении образцов.

Для многих элементов результаты для коллоидных растворов и растворов, полученных микроволновым разложением, различаются незначительно. Однако содержание таких элементов, как кремний и алюминий, которые являются основными компонентами глинистых минералов, значительно ниже, чем при сплавлении, что указывает на недостаточность условий ИСП–АЭС для разложения глинистых частиц ГВ. Таким образом, определение валового содержания Si и Al прямым вводом не дает удовлетворительных результатов.

С другой стороны, результаты определения As, Be, Co и Li сопоставимы с результатами микроволнового разложения, а содержание Al, Cr, Fe, Mg, Mn и Ni сопоставимо с результатами сплавления (разница не более 15%). Также метод прямого ввода дает согласующиеся с другими методами результаты для натрия и калия как основных противоионов гуминовых кислот.

Внимания заслуживают As и Mo. В случае As прямой ввод имеет преимущество перед сухим озолением, так как отсутствует опасность улетучивания мышьяка. Для Mo азотная кислота, вероятно, приводит к осаждению оксидов молибдена и их осаждению на оставшихся неразложившихся глинистых частицах. В случае сплавления с метаборатом содержание молибдена в растворе ниже примененного диапазона концентраций.

Поскольку соли ГК образуют коллоидные растворы в воде, этот подход к пробоподготовке позволяет оценить содержание многих элементов, за исключением тех, которые присутствуют в виде крупных частиц. В результате их седиментации концентрации соответствующих элементов занижаются, что видно при сравнении с методами азотнокислого разложения и сплавления.

Следует отметить, что прямой ввод растворов солей ГК без разложения в ИСП–АЭС спектрометр требует слабощелочного аммиачного раствора в качестве промывочного раствора для системы ввода проб. Раствор внутреннего стандарта также должен быть приготовлен без подкисления. В противном случае гуминовые кислоты осаждаются при онлайн-смешивании с внутренним стандартом в кислой среде или распыляются в распылительной камере, что делает их определение невозможным. Более того, это приведет к засорению системы ввода проб спектрометра. Часть катионов может адсорбироваться на осажденных частицах и приводить к заниженным результатам, а осажденные частицы могут засорить тонкий капилляр атомизатора и повредить систему. В целом полученные результаты позволяют сделать вывод, что прямой ввод коллоидных растворов солей ГК может быть использован для быстрой и относительно точной оценки содержания практически всех неорганических элементов с учетом вышеуказанных мер предосторожности.

7.3. Определение валового состава методом сухого озоления с последующим сплавлением с метаборатом

При сухом озолении с последующим сплавлением с метаборатом получены наиболее высокие содержания Al, Ba, Cr, Si, Sn, Sr, Ti и W для всех образцов и Cu, Fe для образцов «Powhutus» и «Сахалинский». Таким образом, сплавление обеспечивает наиболее надежное определение содержания макроэлементов, особенно Si, Al и Ti. Это основные порообразующие элементы, образующие минералы, извлекаемые вместе с солями ГК; остальные элементы этого списка, вероятно, существуют в их составе в качестве примесей. Более того, соединения вольфрама в значительных количествах (более половины всего вольфрама по массе) химически и/или физически связаны с алюмосиликатной частью образцов солей ГК и не поддаются кислотному разложению.

С другой стороны, в случае As, Cd, Pb и S наблюдается значительное занижение результатов по сравнению с другими методами разложения. Этот результат

связан с летучим характером соединений первых трех элементов, особенно на стадии сухого озоления. Сера в виде сульфатов очень стабильна и нелетуча, но в условиях графитовых тиглей восстанавливается до элементарной серы и сублимируется. Поэтому результаты определения этих элементов методом боратного сплавления ненадежны. Определение Li и B невозможно по очевидным причинам.

Отсутствие результатов для Mo объясняется чувствительностью метода, а не условиями разложения. С точки зрения химии молибдена, сплавление должно давать наибольший перевод этого элемента в растворимые соединения, однако для повышения чувствительности его определения необходимо либо увеличить навеску и применять методы предварительного концентрирования в ИСП–АЭС, либо использовать ИСП–МС как более чувствительный метод.

В целом для основных элементов, особенно присутствующих в больших количествах, сухое озоление с боратым сплавлением дает наиболее надежную информацию об их содержании и может быть рекомендовано как основной метод пробоподготовки для анализа общего макросостава солей ГК. При этом ИСП–АЭС является наиболее универсальным и точным среди всех других методов количественного анализа. С другой стороны, ИСП–МС потребовал бы значительного разбавления для устранения матричного влияния метабората, а РФА для достижения приемлемой точности требует калибровочных образцов в виде сплавленных метаборатных дисков с использованием стандартных образцов состава, максимально близкого к ГВ, что значительно усложнило бы анализ.

7.4. Определение водорастворимых форм элементов в ГВ

Как отмечалось выше, образцы солей ГК представляют собой коллоидные растворы, содержащие высокодисперсные частицы глин и других минералов. Эти частицы могут быть отделены различными способами, простейший — центрифугирование. Однако не все частицы осаждаются при центрифугировании; полнота осаждения зависит от скорости центрифугирования, точнее от относительного центробежного ускорения и размера коллоидных частиц. Поскольку в экстрактах солей ГК можно ожидать присутствия коллоидных частиц размером от нескольких нанометров до субмикронных частиц, строгую границу между истинным и коллоидным раствором провести невозможно. Выбранные нами условия центрифугирования обеспечивают устойчивые к седиментации растворы в течение как минимум

нескольких месяцев без образования видимого осадка. Поэтому название «водорастворимые» в данной работе следует считать условным. Фракционирование растворов солей ГК по размеру частиц с последующим элементным анализом является отдельной задачей и выходит за рамки данной работы.

Результаты, полученные для супернатантов, показывают, что содержание водорастворимых форм для многих элементов ниже, чем содержание элементов в коллоидных растворах. На этот эффект влияют как нерастворимые формы элементов в солях ГК, так и адсорбция катионов на силикатных компонентах. Поскольку содержание К и Na для всех образцов в растворах после центрифугирования незначительно отличается от результатов, полученных другими методами, мы можем заключить, что эти элементы почти полностью находятся в виде гидратированных ионов. В случае К его содержание в образце «Сила жизни» различалось до и после центрифугирования и по сравнению с образцом после озонирования. Таким образом, некоторое количество калия находится в форме нерастворимых в воде соединений. Поведение лития совершенно неожиданно и также обусловлено коллоидными частицами, содержащими литий в связанных формах.

Остальные элементы присутствуют как в водорастворимой, так и в нерастворимой формах. Наблюдались незначительные различия в содержании растворимых и нерастворимых форм Be, Ca, Cu, Mn, Ni и S. Таким образом, их растворимые формы преобладают в гуматах. Сера, вероятнее всего, представлена растворимыми сульфатами и также может входить в растворимую органическую часть гуматов.

Таким образом, анализ солей ГК с центрифугированием может быть расширен для использования серии растворов с увеличением времени центрифугирования или числа оборотов для более глубокой характеристики образцов с этой точки зрения. При сравнении результатов анализа с другими методами мы можем оценить долю водорастворимых форм по сравнению с нерастворимыми формами.

7.5. Определение форм элементов при кипячении в азотной кислоте

Экстракция азотной кислотой является одним из классических методов анализа микроэлементов в почвах [229]. Метод кипячения с азотной кислотой дает содержание на уровне водорастворимых форм или даже в несколько раз ниже для некоторых элементов. Этот результат обусловлен значительной долей алюмосиликатных компонентов, нерастворимых в азотной кислоте и адсорбирующих многие

катионы. После кипячения и фильтрования на фильтре остается значительный осадок — смесь ГК и алюмосиликатных компонентов. Только Be, Ca, K, P, Sr и Zn при использовании этой методики находятся на том же уровне или выше, чем их содержание в водных растворах с центрифугированием. Тем не менее, кипячение солей ГК с азотной кислотой неинформативно для оценки валового содержания металлов, но может помочь в определении форм нахождения металлов в солях ГК.

В целом можно утверждать, что основной каркас солей ГК достаточно прочен, чтобы не окисляться при простом кипячении в азотной кислоте даже в течение 3 ч. Этих условий недостаточно для разложения минералов или полного извлечения элементов из матрицы соли ГК.

7.6. Определение форм элементов при обработке азотной кислотой при 250 °С

Микроволновое разложение образцов солей ГК с азотной кислотой обеспечивает определение общего содержания 20 элементов (табл. 26), включая элементы, которые невозможно определить методом боратного сплавления, такие как As, В, Cd, Li, Pb и S. Более того, стоит отметить значительную разницу между кипячением в азотной кислоте и микроволновым разложением с азотной кислотой для лития и бора. Кроме того, В, Cd, Li, Pb и S могут быть надежно определены только после микроволнового разложения с азотной кислотой.

Однако содержание Ti при микроволновом разложении заметно занижено по сравнению с другими методами; соединения титана нерастворимы в азотной кислоте без плавиковой кислоты. Этот эффект еще более выражен для соединений кремния.

Кислоторастворимые формы в основном представляют магний в образцах солей ГК; более того, в растворах после микроволнового разложения его содержание выше, чем в коллоидных растворах, что может быть связано с седиментацией крупных частиц, содержащих Mg. Таким образом, микроволновое разложение полностью разлагает образец и устраняет ошибочные результаты из-за седиментации частиц. Содержание Cu и Sn в растворах после кислотного разложения занижено по сравнению со сплавлением. Вероятнее всего, эти металлы присутствуют в образце, в том числе в виде оксидных форм, плохо растворимых в азотной кислоте (примерно 30–40% масс.). Таким образом, микроволновое разложение с использо-

ванием азотной кислоты обеспечивает надежное определение микроэлементов, особенно опасных, а также общего содержания лития и бора.

Таблица 26. Оптимальные методы оценки валового содержания элементов в образцах гуматов («н/о» означает, что элемент не определяется данным методом; +, данная методика может быть использована; х, недостаточная чувствительность или химические свойства не обеспечивают определение; пустая ячейка, неполное извлечение элемента данным методом).

	Водный экстракт с центрифугированием	Водный экстракт без центрифугирования	Кипячение с азотной кислотой	Микроволновое разложение азотной кислотой	Сплавление с метаборатом лития
Ag	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
Al		+		+	+
As		+		+	х
B		+		+	х
Ba				+	+
Be		+		+	
Ca	+	+	+	+	+
Cd				+	х
Co		+		+	
Cr		+		+	+
Cu	+	+		+	
Fe		+		+	+
K	+	+	+	+	
Li		+		+	х
Mg		+		+	+
Mn		+		+	+
Mo		+			х
Na				+	+
Ni		+		+	+
P					+
Pb				+	
S				+	х
Sb	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
Se	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
Si					+
Sn					+
Sr				+	+
Ti					+
V					+
W					+
Zn					+

7.7. Сравнение методов пробоподготовки и элементного состава образцов солей ГК

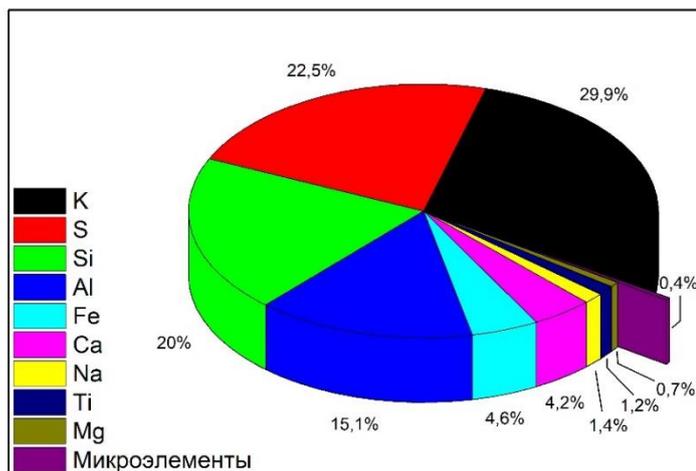
Для большинства металлов (Al, Ba, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti, V и W) наблюдается увеличение содержания элемента в ряду «водный экстракт с центрифугированием–без центрифугирования–микроволновое разложение азотной кислотой–сплавнение с метаборатом лития». Такая же зависимость наблюдается для Ca, K, P, Sr и Zn, но не для всех препаратов, что может быть обусловлено неоднородностью образца. Метод сплавления обеспечивает определение валового содержания всех этих 17 элементов (табл. 26).

Обобщая исследования по элементному анализу солей ГК, получаем следующий набор элементов: Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mo, Mn, Na, Ni, P, Pb, Ti, S, Se, Sr, V, Zn и Zr. В данном исследовании мы расширили набор до 31 элемента. Табл. 27 включает анализ образцов ГВ из различных источников, географических мест, глубин, и определение элементов различными методами. Мы выбрали минимальные и максимальные концентрации каждого элемента для оценки того, присутствует ли элемент обычно в ГВ.

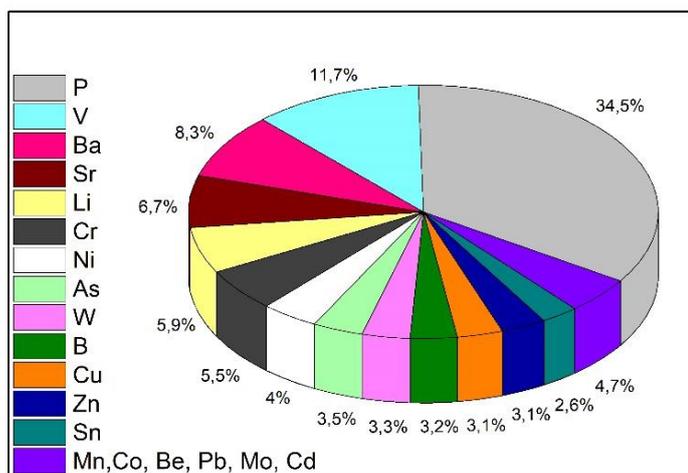
Содержание элементов в солях ГК сильно варьируется в зависимости от этих параметров. Тем не менее, можно проследить общую тенденцию, подтверждаемую нашими результатами. Основными компонентами минеральной части являются Al, Fe, S и Si. K и Na выступают в качестве противоионов для исследованных гуматов. Ca, Mg, P, Ti и Zn обнаружены в высоких концентрациях. В малых количествах (менее 0,01%) Be, Cd, Co, Mo, Pb и Sn обнаружены во всех трех препаратах (рис. 31-33). Хотя содержание Al, Ba, Fe, Mn и Sr в водных растворах без центрифугирования и при микроволновом разложении отличается от результатов сплавления не более чем на 15%, сплавление обеспечивает более высокие концентрации извлекаемых элементов по сравнению с кислотным разложением. Таким образом, эти элементы присутствуют как в виде мельчайших частиц, которые не оседают при центрифугировании, так и в виде крупных частиц, химически связанных с силикатами.

Таблица 27. Элементный состав гуминовых веществ в виде c_1/c_2 , где c_1 — минимальная найденная концентрация (мг/кг) и c_2 — максимальная найденная концентрация (мг/кг); н/о — не определено или ниже предела обнаружения.

Элемент	Содержание, мг/кг								
	ФК из почв [155]	ГВ из осадков [156]	ГВ из осадков [157]	ГВ из осадков [158]	Гумин из почвы [159]	ГВ водного происхождения [161]	ГК из почвы [163]	ГВ из осадков [164]	Данное исследование (макс. концентрация)
Al		н.о./3100	60/656		3000/6890		552	322/668	9600/33,000
As					200/400				1.3/27
B			н.о./17						9/13
Ba			2/29						88/410
Be									0.7/4
Ca	2.9/5.6		н.о./84		н.о./24600		560		5500/10200
Cd		0.3/2.9		0.5/1.3		4.7/1290		$3 \times 10^{-5}/$ 8×10^{-5}	0.4/0.8
Co			н.о./19	8/33			н.о.	0.02/0.04	6/16
Cr			н.о./59	10/31			22	0.3/0.9	7/44
Cu		118/433	126/1264	900/1706	н.о./800	17.2/224	304	0.5/1.06	5/33
Fe	н.о./0.720		26/786	9270/17720	200/41900	345/29020	2800	200/428	3200/33000
K	4.9/8.8				60/470				1700/83000
Li									3/32
Mg			н.о./57		100/29600				1000/2200
Mn			н.о./60	н.о./136	н.о./3200	4/1094	225	0.07/0.15	16/66
Mo			109/981						0.8/10
Na	4.6/14								1469/72000
Ni			1/87	н.о./240		6/178	н.о.	1.4/3.2	27/59
P			694/2727		480/1890				48/2400
Pb		3.9/28.1	н.о./12	н.о./102		17/360	н.о.	0.8/2.0	3/7
S					600/3300				1500/3000
Si					3300/6700				14200/34900
Sn									9/27
Sr							5.2		44/770
Ti			11/98		н.д./40200				360/2500
V			н.о./11		700/7900		н.о.		10/77
W									24/33
Zn	0.01/0.05	56/363	11/462	39/146		32/1479	67	1/2.4	16/30



(а)

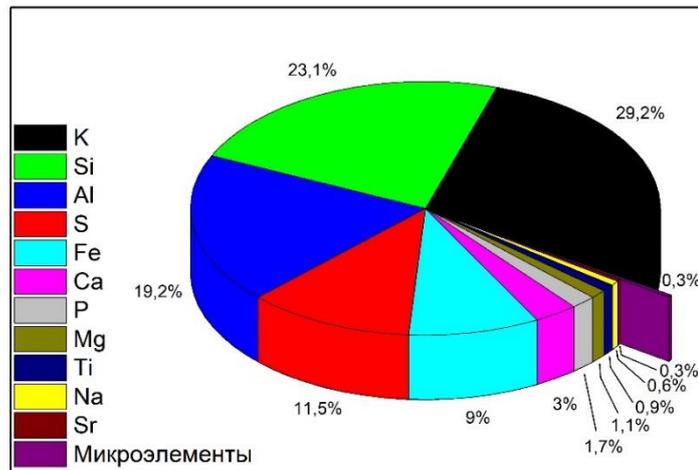


(б)

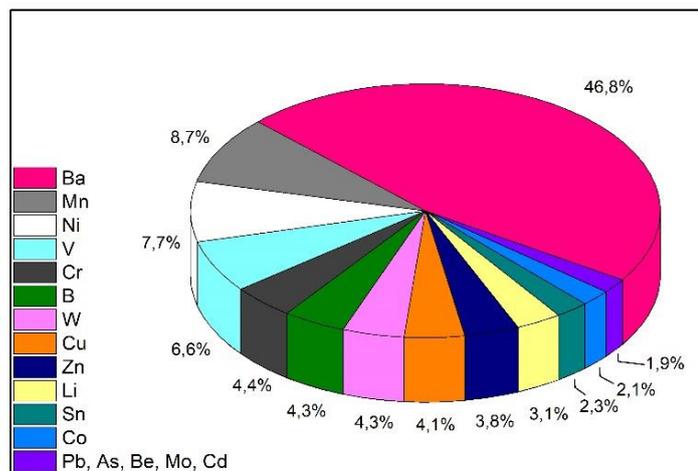
Рис. 31. Содержание основных (а) и микроэлементов (б) (в оксидной форме) в образце гумата калия «Powhumus». Общее содержание микроэлементов, показанных на диаграмме б, составляет 0.4% образца.

Важно понимать, что результаты определения зависят от чувствительности метода, поскольку в некоторых исследованиях элемент удалось определить только одним из двух методов. В последнем столбце табл. 27 показано валовое содержание элементов в данном исследовании. Для этого выбраны наивысшие концентрации среди всех методов. Это показывает, что все три образца солей ГК имеют одинаковый качественный элементный состав, но количество некоторых элементов отличается от среднего: «Powhumus» имеет более высокое содержание As, Cr, Li и V; «Сахалинский» — Ba, Co, Cr, Fe, Ni, P и Sr; а «Сила жизни» — Mo. Для расчета минерального состава для каждого элемента выбрана валовая концентрация (наивысшая среди всех методов разложения) и пересчитана на оксид. Наибольшее

содержание минеральных компонентов обнаружено в образцах «Ровдумус» и «Сахалинский» (336 и 323 г/кг соответственно). «Сила жизни» показывает 220 г/кг минеральных компонентов. Процентное распределение металлов показано на рис. 31-33. Обобщенные данные о наиболее полных методах определения валового содержания элементов в образцах гуматов представлены в табл. 26. Поскольку К и Na в некоторых образцах солей ГК являются основными противоионами для COO^- групп, в то время как в других они могут быть минорными компонентами, их примеры показывают связь между навеской образца и результатом анализа. В зависимости от метода пробоподготовки (и, следовательно, уровня концентрации элемента) их концентрационные отношения по выбранным методам различаются.

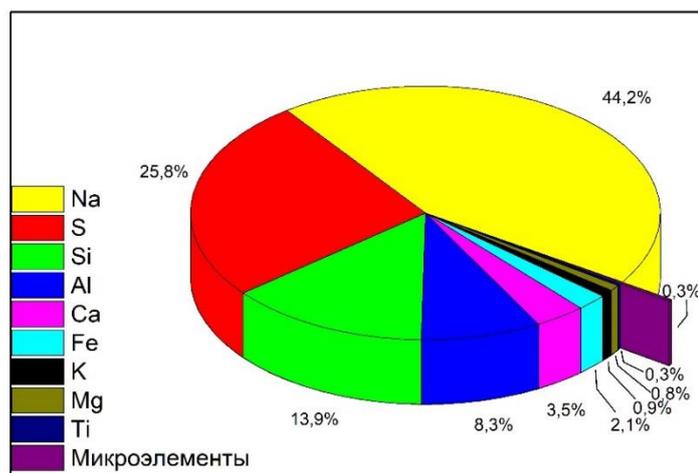


(a)

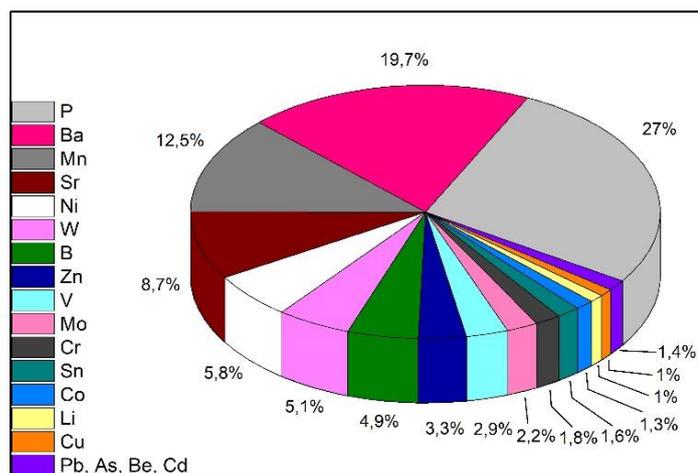


(b)

Рис. 32. Содержание основных (a) и микроэлементов (b) (в оксидной форме) в образце гумата калия «Сахалинский». Общее содержание микроэлементов, показанных на диаграмме б, составляет 0.3% образца.



(а)



(б)

Рис. 33. Содержание основных (а) и микроэлементов (б) (в оксидной форме) в образце гумата натрия «Сила жизни». Общее содержание микроэлементов, показанных на диаграмме б, составляет 0.3% образца.

Выбранные методы дают различные результаты по содержанию элементов из-за их химических свойств; также стоит учитывать пределы обнаружения элементов этими методами, которые зависят от навески образца на стадии разложения (табл. 28).

Для расчета пределов обнаружения и определения элементов в солях ГК взяли за основу российский национальный природоохранный нормативный документ по количественному химическому анализу воды методом ИСП–АЭС (ПНД Ф 14.1: 2: 4.135-98, Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно

связанной плазмой). Выбранные методики пробоподготовки позволяют достичь ожидаемых пределов определения для большинства исследуемых элементов, особенно для основных токсичных элементов (As, Cd, Pb и Ni).

В табл. 29 представлены пределы обнаружения элементов для водных растворов и содержание этих элементов в анализируемых образцах, которые находятся ниже соответствующих характерных пределов обнаружения. Эта проблема может быть решена путем увеличения навески образца на порядок. Однако это технически сложно (увеличение размера тиглей для сплавления или пробирок для микроволнового разложения); экстракты с азотной кислотой требуют того же соотношения образца к экстрагирующему раствору. Таким образом, для существенного снижения пределов определения следует использовать ИСП–МС. Однако, по нашему мнению, для большинства применений солей ГК чувствительности ИСП–АЭС достаточно, что подтверждается достижением уровней предельно допустимых концентраций и подробно обсуждается в разделе ниже.

Таким образом, одного метода разложения недостаточно для одновременного количественного определения всех элементов гуматов. Микроволновое разложение и/или сплавление с метаборатом делают возможным наиболее полное определение (валового) содержания металлов. На рис. 34 показана корреляция содержания элементов при прямом определении коллоидных растворов и озолении/сплавлении для различных образцов. Это показывает, что анализа водных экстрактов достаточно для определения As, В, Ве, Са, Со, Мо и Zn. Более того, микроволновое разложение с азотной кислотой и сплавление для Мо дают неудовлетворительные результаты. Такое поведение объясняет (табл. 26), почему, несмотря на различную природу образцов, мы получили более высокое содержание некоторых элементов в гуматах по сравнению с опубликованными данными; не все методики, использованные в предыдущих исследованиях, одновременно полностью извлекают все элементы.

Таблица 28. Пределы определения (мг/кг) элементов в водных растворах и при выбранных способах разложения образцов солей ГК

Методика	ИСП-АЭС в водных образцах*	Прямой анализ водного экстракта	Кипячение с азотной кислотой	Микроволновое разложение азотной кислотой	Сплавление с метаборатом
Элемент	мг/л	мг/кг			
Ag	0.005	0.25	0.125	0.625	0.625
Al	0.01	0.5	0.25	1.25	1.25
As	0.005	0.25	0.125	0.625	0.625
B	0.01	0.5	0.25	1.25	1.25
Ba	0.001	0.05	0.025	0.125	0.125
Be	0.0001	0.005	0.0025	0.0125	0.0125
Ca	0.01	0.5	0.25	1.25	1.25
Cd	0.0001	0.005	0.0025	0.0125	0.0125
Co	0.001	0.05	0.025	0.125	0.125
Cr	0.001	0.05	0.025	0.125	0.125
Cu	0.001	0.05	0.025	0.125	0.125
Fe	0.05	2.5	1.25	6.25	6.25
K	0.05	2.5	1.25	6.25	6.25
Li	0.01	0.5	0.25	1.25	1.25
Mg	0.05	2.5	1.25	6.25	6.25
Mn	0.001	0.05	0.025	0.125	0.125
Mo	0.001	0.05	0.025	0.125	0.125
Na	0.5	25	12.5	62.5	62.5
Ni	0.001	0.05	0.025	0.125	0.125
P	0.02	1	0.5	2.5	2.5
Pb	0.001	0.05	0.025	0.125	0.125
S	0.05	2.5	1.25	6.25	6.25
Sb	0.005	0.25	0.125	0.625	0.625
Se	0.005	0.25	0.125	0.625	0.625
Si	0.05	2.5	1.25	6.25	6.25
Sn	0.005	0.25	0.125	0.625	0.625
Sr	0.001	0.05	0.025	0.125	0.125
Ti	0.001	0.05	0.025	0.125	0.125
V	0.001	0.05	0.025	0.125	0.125
W	0.01	0.5	0.25	1.25	1.25
Zn	0.005	0.25	0.125	0.625	0.625

* ПНД Ф 14.1: 2: 4.135-98, Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом ИСП-АЭС.

Таблица 29. Пределы обнаружения элементов и их содержание в анализируемых образцах солей ГК ниже пределов обнаружения

Элемент	Длина волны, нм	Предел обнаружения, мкг/л*	Прямой анализ водного экстракта	Кипячение с азотной кислотой	Микроволновое разложение азотной кислотой	Сплавление с метаборатом
Ag	328.068	0.3	0.015	0.008	0.038	0.038
Al	396.153	1.1	0.055	0.028	0.138	0.138
As	193.759	4.9	0.245	0.123	0.613	0.613
B	208.956	2.1	0.105	0.053	0.263	0.263
Ba	455.403	0.03	0.002	0.001	0.004	0.004
Be	313.042	0.06	0.003	0.002	0.008	0.008
Ca	393.366	0.07	0.004	0.002	0.009	0.009
Cd	228.802	0.09	0.005	0.002	0.011	0.011
Co	230.786	0.2	0.010	0.005	0.025	0.025
Cr	267.716	0.8	0.040	0.020	0.100	0.100
Cu	327.395	0.5	0.025	0.013	0.063	0.063
Fe	238.204	0.4	0.020	0.010	0.050	0.050
K	766.491	20	1.000	0.500	2.500	2.500
Li	670.784	0.3	0.015	0.008	0.038	0.038
Mg	279.553	0.5	0.025	0.013	0.063	0.063
Mn	257.61	0.4	0.020	0.010	0.050	0.050
Mo	202.032	0.6	0.030	0.015	0.075	0.075
Na	589.592	10	0.500	0.250	1.250	1.250
Ni	221.648	0.2	0.010	0.005	0.025	0.025
P	214.914	7.2	0.360	0.180	0.900	0.900
Pb	220.353	0.9	0.045	0.023	0.113	0.113
S	180.669	5	0.250	0.125	0.625	0.625
Sb	206.833	1.4	0.070	0.035	0.175	0.175
Se	196.09	2.2	0.110	0.055	0.275	0.275
Si	251.611	3.1	0.155	0.078	0.388	0.388
Sn	189.989	2.8	0.140	0.070	0.350	0.350
Sr	407.771	0.1	0.005	0.003	0.013	0.013
Ti	334.941	0.3	0.015	0.008	0.038	0.038
V	292.401	0.9	0.045	0.023	0.113	0.113
W	207.911	5.3	0.265	0.133	0.663	0.663
Zn	213.856	0.06	0.003	0.002	0.008	0.008

* ПНД Ф 14.1: 2: 4.135-98, Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом ИСП-АЭС.

Все пять методов подготовки образцов можно использовать только для определения Ca и K. После разложения методом сплавления с метаборатом содержание Cd, Pb и S можно надежно определить после микроволнового разложения с азотной кислотой, а также P, Si, Sn, Ti, V, W и Zn. Молибден можно определить только путем растворения образца в воде без центрифугирования. Остальные элементы можно определить несколькими методами. Так, Ba, Na и Sr можно определить с помощью микроволнового разложения и сплавления; As, B, Be, Co и Li — микроволновым разложением или растворением в воде без центрифугирования. Растворение в воде с центрифугированием и без него, а также микроволновое разложение с азотной кислотой позволяют определить общее содержание Cu. Al, Cr, Fe, Mg, Mn и Ni можно определить, растворяя в воде без центрифугирования, с помощью микроволнового разложения с азотной кислотой или сплавления. Из-за химических характеристик As, B, Cd, Li, Pb и S содержание этих элементов не может быть надежно определено методом сплавления. Кипячение солей ГК с азотной кислотой не информативно для оценки общего содержания металлов.

При анализе растворов солей ГК уровень большинства макроэлементов (за исключением Si и Al), особенно таких токсичных, как As, Co, Cr, Ni или Mn, может быть быстро оценен без длительной пробоподготовки. Однако некоторые микроэлементы, такие как Cd, Cu, Pb, Sn или Sr, могут быть значительно недооценены. В то же время, микроволновая обработка образцов концентрированной азотной кислотой при 250 °C полностью извлекает As, Cd, Cu и Pb, а также Li и B. Определение валового содержания Al, Si, Ti, V и W возможно только после разложения образца соли ГК путем сухого озоления с последующим сплавлением с метаборатом. Показано, что результаты определения неорганических компонентов солей ГК существенно зависят от пробоподготовки, особенно для микрокомпонентов. Следовательно, для определения общего минерального состава солей ГК, включая как макро-, так и микрокомпоненты, требуется комбинация методов разложения. Эти методические выводы могут быть распространены на соли ГК другого происхождения.

Выбранные в данном исследовании методы позволяют достичь характерных для ИСП–АЭС пределов обнаружения для водных образцов для большинства

определяемых элементов, особенно для основных токсичных элементов (As, Cd, Pb и Ni).

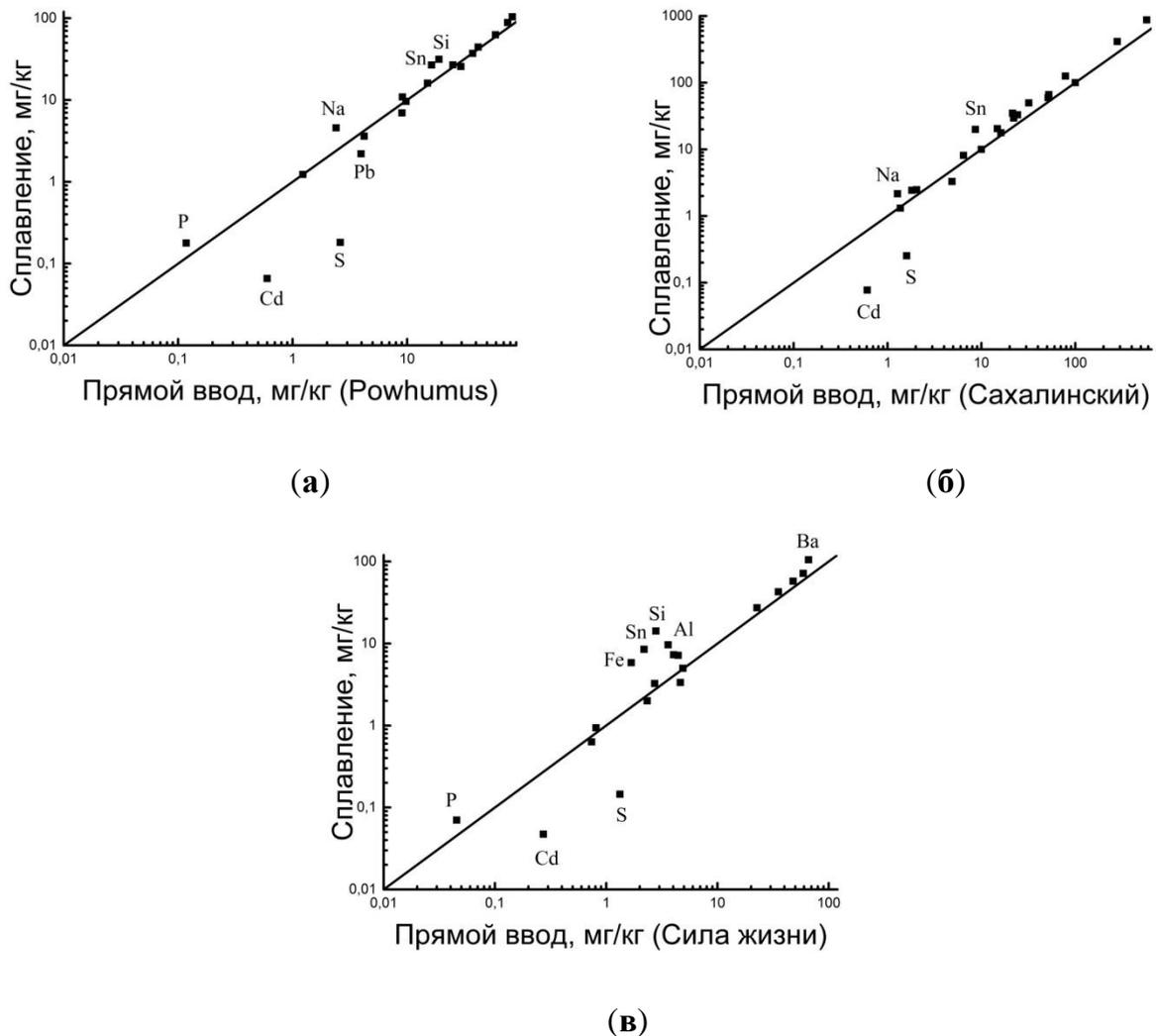


Рис. 34. Корреляция результатов определения содержания элементов прямым определением коллоидных растворов (ось абсцисс) и озолением с последующим сплавлением с метаборатом (ось ординат) для образцов гуматов «Ровhumus» (а), «Сахалинский» (б) и «Сила жизни» (в).

7.8. Минеральный состав ГВ как компонентов биологически активных добавок и лекарственных средств

Биологически активные добавки, содержащие ГВ, относятся к категории препаратов, для которых сырьем являются природные компоненты, которые еще недостаточно изучены и могут быть токсичными [177]. Поэтому необходимо помимо определения концентрации самих ГВ в коммерческих препаратах проводить оценку чистоты добавок и их соответствия ГВ.

Мы сравнили различные методы пробоподготовки для анализа микроэлементного состава ГВ, и эти испытания можно рассматривать как практическое применение предложенных подходов в том числе и в области производства БАД на основе ГВ. Предельно допустимые концентрации элементов для перорального применения представлены в табл. 30. Найденное содержание элементов пересчитано на дозу суточного поступления соли ГК 600 мг. Ни один из определяемых элементов не превышает предельно допустимую концентрацию.

Таблица 30. Максимально допустимые концентрации для ежедневного потребления элементов и рекомендуемые нормы потребления (мужчины, 31–50 лет) [190]

Элемент	Минимальные уровни риска для токсичных веществ при пероральном поступлении		Максимальное количество, обнаруженное в соли ГК, мг/кг*	Суточное поступление с добавкой (600 мг соли ГК), мг**
	мг/кг в день	В пересчёте на мужчину весом 70 кг		
Al	1	70	33	0.02
As	$3 \times 10^{-4}/5 \times 10^{-3}$ ***	0.4	27	0.02
B	0.2	14	13	0.01
Ba	0.2 (растворимые формы)	14	410	0.3
Be	0.02	1.4	4.2	3×10^{-3}
Cd	$10^{-4}/5 \times 10^{-4}$ ***	0.04	0.8	5×10^{-4}
Co	0.01	0.7	18	0.01
Cr	$9 \times 10^{-4}/5 \times 10^{-3}$ ***	0.4	0.7	4×10^{-4}
Cu	0.01	0.7	32	0.02
Mo	$8 \times 10^{-3}/0.05$ ***	3.5	10	0.01
Sb	$6 \times 10^{-4}/1$ ***	70	н.о.	н.о.
Se	$5 \cdot 10^{-3}$	0.4	н.о.	н.о.
Sn	0.3	21	27	0.02
Sr(2+)	2	140	870	0.5
V	0.01	0.7	77	0.05
Zn(2+)	0.3	21	41	0.02

* максимальное содержание элемента среди всех образцов и методов разложения.

** средние дозы в день при приеме биологически активных добавок (БАД).

*** в зависимости от продолжительности приема.

Данное исследование показывает, что исходные соли ГК содержат большой и разнообразный набор микроэлементов, и производители добавок на основе ГВ часто недооценивают эту особенность. Предложенные нами методики контроля элементного состава помогут заполнить этот пробел, что может быть предметом отдельной работы.

7.9. Стандартные образцы

Для оценки точности определено содержание элементов в стандартных образцах. Для этой задачи использованы два стандартных образца воды (поверхностной и сточной) и три стандартных образца почвы (два национальных стандартных образца и один образец межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ)). Аттестованные значения для почвенного стандарта известны только для экстракта, полученного кипячением в 5 М азотной кислоте. Результаты представлены в табл. 31 и табл. 32.

Таблица 31. Содержание элементов в стандартных образцах поверхностных и сточных вод методом ИСП–АЭС

Элемент	Образец поверхностной воды			Образец сточной воды		
	Аттестованное значение, мкг/л		Измеренное значение, мкг/л	Аттестованное значение, мкг/л		Измеренное значение, мкг/л
Al	250	± 1	268 ± 64	2000	± 10	2328 ± 372
As	50.0	± 0.3	60.7 ± 19.4	100.0	± 0.5	116 ± 37
B	250	±	219 ± 53	-		
Ca	10000	± 50	10550 ± 2530	-		
Cd	-		-	20.0	± 0.1	23.9 ± 7.7
Co	10.00	± 0.05	9.7 ± 2.5	60.0	± 0.3	59.3 ± 11.9
Cr	10.00	± 0.05	9.5 ± 2.5	200	± 1	198 ± 40
Cu	100	± 1	81 ± 21	400	± 2	344 ± 90
Fe	100	± 1	96 ± 23	1000	± 5	926 ± 139
K	1000	± 5	1258 ± 302	-		
Mg	2000	± 10	1958 ± 470	-		
Mn	50.0	± 0.3	44.5 ± 14.2	400	± 2	389 ± 93
Mo	50.0	± 0.3	43.3 ± 11.2	-		
Na	10,000	± 50	10340 ± 2480	-		
Ni	50.0	± 0.3	51.1 ± 13.3	1000	± 5	1107 ± 177
Pb	25.0	± 0.1	25.1 ± 10.5	100.0	± 0.5	94.6 ± 30.3
Si	5000	± 30	4663 ± 700	-		
V	50.0	± 0.3	44.6 ± 10.7	100.0	± 0.5	89.9 ± 18.0
Zn	100	± 2	113 ± 27	600	± 6	725 ± 131

Показатели точности разработанной методики рассчитаны согласно алгоритму, описанному в разделе 3.5.5, и сравнены с показателями точности методики определения металлов в образцах схожего состава методом ИСП–АЭС (ПНД Ф 16.2.2:2.3.71-2011, издание 2022 г.). Результаты приведены в табл. 33. Рассчитанные показатели точности, полученные в результате эксперимента в нашей лаборатории на нашем приборе, не превышают значений показателей, установленных в нормативном документе на метод измерений.

Таблица 32. Содержание элементов в стандартных образцах почв методом ИСП-АЭС (обработка кипячением с азотной кислотой).

Стандартный образец почвы	Элемент	Аттестованное значение, мг/кг	Измеренное значение, мкг/кг	
САЗП-2011	Cu	19.1	22.3 ± 6.7	
	Mn	405	455 ± 137	
	Ni	37.6	32.7 ± 9.8	
МСИ	Cr	24	20 ± 6	
	Cu	42	41 ± 12	
	Fe	44200	38000 ± 11000	
	Mn	181	188 ± 56	
	Zn	124	121 ± 36	
САДПП-10/5	Cd	0.35	0.43 ± 0.13	
	Cu	28.6	32.9 ± 9.9	
	Fe	18917	18675 ± 5603	
	Mn	923	1072 ± 322	
	Ni	39.3	36.4 ± 10.9	
	Pb	13.6	11.0 ± 3.3	
	Zn	55.9	59.2 ± 17.8	

Таблица 33. Показатели точности методики определения металлов в солях ГК методом ИСП-АЭС

Метод разложения	Образец	Диапазон	Элемент	Показатель точности, %	
				лаборатории	по методике*
Кипячение с азотной кислотой	ОСО 10902 состава почвы	От 0,01 до 1 вкл.	Cd	24	52
		Св. 1 до 10 вкл.	Pb	26	46
		Св. 100 до 10000 вкл.	Fe	20	24
Сплавление с метаборатом лития	ГСО 2506-83 (СО состава почвы ССК-3)	Св. 1 до 10 вкл.	Cd	31	46
		Св. 10 до 100 вкл.	As	28	30
			V	15	
		Св. 100 до 10000 вкл.	Co	12	24
			Ba	22	
			Ti	14	
Св. 10000 до 500000 вкл.	Al	9.2	16		

Метод разложения	Образец	Диапазон	Элемент	Показатель точности, %	
				лаборатории	по методике*
Микро-волновое разложение с азотной кислотой	ГСО 2506-83 (СО состава почвы ССК-3)	Св. 10 до 100 вкл.	В	22	30
	ГСО 8923-2007 состава листа березы ЛБ-1	От 0,01 до 1 вкл.	Со	18	52
		Св. 1 до 10 вкл.	Сu	20	46
			V	42	
		Св. 10 до 100 вкл.	Zn	19	30
		Св. 100 до 10000 вкл.	Ва	18	24
			Mg	13	
	Св. 10000 до 500000 вкл.	Са	11	16	
	ГСО 5370-90 ООПЕ401 (ИЛ)	Св. 10 до 100 вкл.	V	30	30
			Cr	20	
		Св. 100 до 10000 вкл.	Mn	9.3	24
		Св. 10000 до 500000 вкл.	Са	7.8	16

* ПНД Ф 16.2.2:2.3.71-2011 (издание 2022 г.). Методика измерений массовых долей металлов в осадках сточных вод, донных отложениях, образцах растительного происхождения спектральными методами

Заключение из главы 7

Используя три коммерчески доступных образца солей ГК, мы показали, что соли ГК имеют сложный неорганический состав по сравнению с почвами; однако значительно более высокая органическая фракция в солях ГК по сравнению с почвами создает другую ситуацию и, следовательно, требует особых подходов к разложению препаратов солей ГК.

При анализе растворов солей ГК уровень большинства макроэлементов (за исключением Si и Al), особенно таких токсичных, как As, Co, Cr, Ni или Mn, может быть быстро оценен без длительной пробоподготовки. Однако некоторые микро-

элементы, такие как Cd, Cu, Pb, Sn или Sr, могут быть значительно недооценены. В то же время, микроволновая обработка образцов концентрированной азотной кислотой при 250 °С полностью извлекает As, Cd, Cu и Pb, а также Li и В. Определение валового содержания Al, Si, Ti, V и W возможно только после разложения образца соли ГК путем сухого озоления с последующим сплавлением с метаборатом. Показано, что результаты определения неорганических компонентов солей ГК существенно зависят от пробоподготовки, особенно для микрокомпонентов. Следовательно, для определения общего минерального состава солей ГК, включая как макро-, так и микрокомпоненты, требуется комбинация методов разложения. Эти методические выводы могут быть распространены на соли ГК другого происхождения. Выбранные в данном исследовании методы позволяют достичь характерных для ИСП–АЭС пределов обнаружения для водных образцов для большинства определяемых элементов, особенно для основных токсичных элементов (As, Cd, Pb и Ni).

Заключение

В результате проведённых исследований предложены новые подходы к количественному анализу солей ГК в концентрированных водных растворах методом ИК-спектроскопии, характеристики их элементного состава, определению добавок агрохимикатов на основе солей ГК, лигносульфонатов и мочевины. Подобраны условия, которые обеспечивают такой анализ с минимальной погрешностью при минимальной пробоподготовке. Показано, что, если разные марки гумата используют в качестве стандартного и тестового образца, погрешность увеличивается, но количественное определение возможно по полосе 1560 см^{-1} (COO^-). Также показано, что полосы 3690 , 1035 , 1015 и 910 см^{-1} , которые часто в литературе приписывают колебаниям органических групп солей ГК, соответствуют минеральной части — алюмосиликатам.

Важным достижением работы, на наш взгляд, является применение ИК-спектроскопии именно в количественном анализе ГВ, так как ранее этот метод применяли лишь для характеристики функционально-группового состава ГВ, но не для количественных расчётов. Развитие количественной ИК-спектроскопии является ключом к определению компонентов гуминовых препаратов без выделения и очистки ГВ и к контролю производства агрохимикатов на основе ГВ.

Предложенная методика разработана на препаратах, выделенных из леонардита (угля). Поскольку гуматные агрохимикаты могут быть созданы на ГК различного происхождения, в дальнейшем необходимо проверить применимость подхода для торфяных и почвенных гуматов. Кроме того, если этот подход будет распространён на препараты другого происхождения (почва, торф), это позволит определять происхождение гуминового препарата с помощью ИК-спектров, а также сравнивать их эффективность.

Проведенное исследование показывает возможность количественного определения добавок в водных растворах агрохимикатов на фоне солей ГК, концентрация которых в несколько раз превышает концентрацию добавки. Это может помочь в регулировании стандартных продуктов добавок (в частности лигносульфонатов) и их определении в агрохимикатах на основе солей ГК. Разработанная методика применима для анализа смешанных двухкомпонентных агрохимикатов и контроля качества чистых гуматов, используемых в качестве агрохимикатов, хотя на этом

этапе только с выбранными марками ЛС и гуматов. Для получения наиболее точных результатов необходимы градуировочные растворы тех же марок, которые входят в состав исследуемой смеси. Поскольку ЛС и гуматы являются химически сложными объектами с нестехиометрическим и переменным химическим составом, важно не ограничиваться конкретными марками и ЛС, и гуматов.

Кроме того, результаты работы показывают, что возможно построение хемометрической модели для одновременного количественного определения добавок и солей ГК с целью дальнейшего снижения погрешности по сравнению со значениями, достигнутыми в этом исследовании. Помимо этого, агрохимикаты на основе солей ГК часто содержат другие органические и неорганические компоненты, что может значительно усложнить их анализ. Иными словами, необходима разработка методов, позволяющих разделять сопутствующие компоненты перед анализом и количественно определять соли ГК, ЛС и мочевины в многокомпонентных системах.

Используя три коммерчески доступных гумата, показано, что соли ГК имеют сложный неорганический состав по сравнению с почвами; однако методы пробоподготовки образцов солей ГК имеют свою специфику, обусловленную особенностями солей ГК. Значительно более высокая органическая фракция в солях ГК по сравнению с почвами создает другую ситуацию и, следовательно, требует особых подходов к разложению препаратов солей ГК.

Показано, что результаты определения неорганических компонентов солей ГК существенно зависят от пробоподготовки, особенно для микрокомпонентов. Следовательно, для определения общего минерального состава солей ГК, включая как макро-, так и микрокомпоненты, требуется комбинация методов разложения. Эти методические выводы могут быть распространены на соли ГК другого происхождения.

Одной из ключевых аналитических проблем на данный момент является отсутствие аттестованных стандартных образцов ГВ. Это существенно затрудняет разработку и валидацию аналитических методик, а также делает практически невозможным сравнение результатов, полученных в разных лабораториях. Для решения этой проблемы необходимо разработать процедуры выделения и очистки ГК для стандартных образцов, методы их характеристики и процедуру аттестации об-

разцов. Рынок коммерческих препаратов на основе ГВ (продуктов питания, напитков, лекарств, БАД, косметических средств) стремительно растет, но отсутствие стандартизированных методов анализа затрудняет оценку их качества и эффективности. То есть чтобы обеспечить контроль качества продукции на основе ГВ и безопасность их применения, необходимо установить критерии соответствия препаратов заявленным характеристикам и разработать процедуры сертификации. Результаты, полученные в этой работе, могут способствовать решению этих проблем.

В целом, создание современных методов анализа ГВ является необходимым условием для их дальнейшего изучения и практического использования. Успешное решение аналитических проблем позволит не только улучшить понимание природы и свойств ГВ, но и обеспечить их эффективное и безопасное использование в различных областях человеческой деятельности.

Выводы

1. ИК-спектроскопия позволила определить соли ГК на уровне десятков и сотен г/л в водных растворах агрохимикатов с погрешностью до 10% для полос 2855, 1560 и 1380 см^{-1} как в режиме пропускания, так и в режиме НПВО. Если разные марки гумата используются в качестве стандартного и тестового образца определение с погрешностью до 20% возможно по полосе 1560 см^{-1} . Силикатные примеси идентифицированы как полосы 3690, 1035, 1015 и 910 см^{-1} , и их количественное определение выполнено с использованием полосы 1015 см^{-1} .
2. Предложены условия прямого определения лигносульфонатов в присутствии гуматов в водных растворах на уровне десятков и сотен г/л. Наиболее чувствительные полосы для определения лигносульфоната — 1260, 1190, 1090 и 1040 см^{-1} , пределы обнаружения в чистых растворах — менее 1.5 г/л. Наименьшая погрешность определения лигносульфоната в присутствии гумата по полосам 1190 и 1090 см^{-1} . При соотношении гумат : лигносульфонат 1:2 и выше погрешность определения — не более 20%.
3. Показана возможность определения содержания мочевины и гуматов в агрохимикатах на водной основе в условиях многократного избытка одного компонента по отношению к другому. Выбраны полосы для количественного анализа, дающие наименьшую погрешность при расчётах на уровне десятков и сотен г/л — 1630 и 1600 см^{-1} (колебания NH_2 и $\text{C}=\text{O}$ соответственно) для мочевины и 1560 (колебания ароматических связей $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{COO}^-$) и 1380 см^{-1} (колебания $\text{C}-\text{H}$ в группах CH_2 и CH_3 ; $-\text{COO}^-$) для гумата.
4. Для определения 31 элемента (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W и Zn) методом ИСП–АЭС протестировано пять подходов к подготовке образцов: прямое растворение в воде с последующим центрифугированием и без него, кипячение с азотной кислотой, микроволновое разложение с азотной кислотой и сплавление с метаборатом лития. Для определения общего элементного состава солей ГК, включая как макро-, так и микрокомпоненты, требуется комбинация методов разложения. Выбранные в этой работе методы позволяют достичь характерных для ИСП–АЭС пределов обнаружения для водных образцов для большинства определяемых элементов, особенно для основных токсичных элементов (As, Cd, Pb и Ni).

5. Сплавление с метаборатом лития наиболее эффективно для извлечения элементов, за исключением Cd, As, Pb и S, из гуминовых препаратов. Анализа водных экстрактов достаточно для валового определения большинства элементов методом ИСП–АЭС. Для Ca, S, Ni и Be пробоподготовка не имеет большого значения. Для остальных элементов их содержание в экстрактах увеличивалось в ряду: водный раствор – разложение азотной кислотой – сплавление. Кипячение солей ГК с азотной кислотой не информативно для оценки общего содержания металлов.

Список литературы

1. Orlov D.S., Humic Substances of Soils and General Theory of Humification: Taylor & Francis, 1995. p.
2. Stevenson F.J., Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions: Wiley, 1994. p.
3. Tan K.H., Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies, Second Edition: CRC Press, 2014. p.
4. Allard B., Borén H., Grimvall A., Humic substances in the aquatic and terrestrial environment: proceedings of an international symposium, Linköping, Sweden, August 21-23, 1989: Springer-Verlag, 1991. p.
5. Sparks D.L., Environmental Soil Chemistry: Elsevier Science, 2003. p.
6. Violante A., Bollag J.M., Gianfreda L., Huang P.M., Dynamics, Mobility and Transformation of Pollutants and Nutrients: Elsevier Science, 2002. p.
7. Gerstl Z., Toxic organic chemicals in porous media, Berlin ; New York: Springer-Verlag, 1989. p.
8. Pinheiro J.P., Monteiro A.S.C., Janot N., Groenenberg B.J., Rosa A.H. Trace metal thermodynamic speciation with humic substances: the NICA-Donnan model // Quimica Nova. 2017. V. 40. № 10. P. 1191.
9. Holland A., Duivenvoorden L.J., Kinnear S.H.W. Humic substances: remediation option for anthropogenically acidified waterways // Rev. Environ. Sci. Bio-Technol. 2016. V. 15. № 4. P. 665.
10. de Melo B.A.G., Motta F.L., Santana M.H.A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments // Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biol. Appl. 2016. V. 62. P. 967.
11. Verryho N., Ponikowska I., Latour T. Humus Acids - Physico-Chemical Properties, the Mechanism of Action and Applications in Balneotherapy // Acta Balneol. 2016. V. 58. № 1. P. 45.
12. van Rensburg C.E.J. The Antiinflammatory Properties of Humic Substances: A Mini Review // Phytother. Res. 2015. V. 29. № 6. P. 791.
13. Billingham K., Humic Products: Potential or presumption for agriculture: New South Wales, Department of Primary Industries, 2015. p.
14. Joshi R., Singh J., Vig A.P. Vermicompost as an effective organic fertilizer and biocontrol agent: effect on growth, yield and quality of plants // Rev. Environ. Sci. Bio-Technol. 2015. V. 14. № 1. P. 137.
15. De Pascale S., Rouphael Y., Colla G. Plant biostimulants: innovative tool for enhancing plant nutrition in organic farming // Eur. J. Hortic. Sci. 2017. V. 82. № 6. P. 277.
16. Nardi S., Ertani A., Francioso O. Soil-root cross-talking: The role of humic substances // J. Plant Nutr. Soil Sci. 2017. V. 180. № 1. P. 5.
17. Yakhin O.I., Lubyantsev A.A., Yakhin I.A., Brown P.H. Biostimulants in Plant Science: A Global Perspective // Front. Plant Sci. 2017. V. 7. P. 32.
18. Canellas L.P., Olivares F.L., Aguiar N.O., Jones D.L., Nebbioso A., Mazzei P., Piccolo A. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture // Scientia Horticulturae. 2015. V. 196. P. 15.
19. Орлов Д.С., Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации, Москва: Изд-во МГУ, 1990. С. 325 p.
20. Erro J., Urrutia O., Baigorri R., Fuentes M., Zamarreño A.M., Garcia-Mina J.M. Incorporation of humic-derived active molecules into compound NPK granulated fertilizers: main technical difficulties and potential solutions // Chem. Biol. Technol. Agric. 2016. V. 3. № 1. P. 18.
21. Angelico R., Colombo C., Di Iorio E., Brtnický M., Fojt J., Conte P. Humic Substances: From Supramolecular Aggregation to Fractal Conformation—Is There Time for a New Paradigm? // Applied Sciences. 2023. V. 13. № 4. P. 2236.

22. *Tiwari J., Ramanathan A.L., Baudhdh K., Korstad J.* Humic substances: Structure, function and benefits for agroecosystems—a review // *Pedosphere*. 2023. V. 33. № 2. P. 237.
23. *Stevenson F.J.*, Nitrogen in Agricultural Soils: American Society of Agronomy, 1982. p.
24. *Schmidt M.W.I., Torn M.S., Abiven S., Dittmar T., Guggenberger G., Janssens I.A., Kleber M., Kögel-Knabner I., Lehmann J., Manning D.A.C., Nannipieri P., Rasse D.P., Weiner S., Trumbore S.E.* Persistence of soil organic matter as an ecosystem property // *Nature*. 2011. V. 478. № 7367. P. 49.
25. *McDonald S., Bishop A.G., Prenzler P.D., Robards K.* Analytical chemistry of freshwater humic substances // *Anal. Chim. Acta*. 2004. V. 527. № 2. P. 105.
26. *Wershaw R.L., Pinckney D.J., Llaguno E.C., Vicente-Beckett V.* NMR characterization of humic acid fractions from different Philippine soils and sediments // *Anal. Chim. Acta*. 1990. V. 232. P. 31.
27. *Piccolo A.*, The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science / *Advances in Agronomy* / Ed.: Academic Press, 2002. 57 p.
28. *Д.С. О. Орлов Д.С.* // Соросовский образовательный журнал. 1997. V. № 2. P. 56.
29. *Mu D., Mu L., Geng X., Mohamed T.A., Wei Z.* Evolution from basic to advanced structure of fulvic acid and humic acid prepared by food waste // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024. V. 256. P. 128413.
30. *Schellekens J., Buurman P., Kalbitz K., Zomer A.v., Vidal-Torrado P., Cerli C., Comans R.N.J.* Molecular Features of Humic Acids and Fulvic Acids from Contrasting Environments // *Environmental Science & Technology*. 2017. V. 51. № 3. P. 1330.
31. *Thurman E.M., Wershaw R.L., Malcolm R.L., Pinckney D.J.* Molecular size of aquatic humic substances // *Organic Geochemistry*. 1982. V. 4. № 1. P. 27.
32. *Spietz T., Kazankapova M., Dobras S., Kassenova Z., Yermagambet B., Khalimon A.Y., Stelmach S.* Characterization of Humic Acid Salts and Their Use for CO₂ Reduction // *Minerals*. 2024. V. 14. № 9. P. 947.
33. *Michalska J., Turek-Szytow J., Dudło A., Kowalska K., Surmacz-Górska J.* Evaluation of the applicability of selected analytical techniques for determining the characteristics of humic substances sourced from by-products of the wastewater treatment process // *Sci. Total Environ.* 2023. V. 888. P. 164237.
34. *Dhein C.A., Dick D.P., Bender A.C.* Comparação de métodos para determinação de substâncias húmicas em fertilizantes líquidos comerciais. // *Quim. Nova*. 2020. V. 43. № 8. P. 1138.
35. *Marzi M., Shahbazi K., Tabakhian S., Kazemian H.* Introducing a Modified Method for Quantitative Determination of Humic Acid in Commercial Fertilizers // *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. 2022. V. 22. № 3. P. 3835.
36. CDFA. 2009. Humic acid method. California Depart Food Agric. 4:1-4. // V.
37. *Sarlaki E., Sharif Paghaleh A., Kianmehr M.H., Asefpour Vakilian K.* Extraction and purification of humic acids from lignite wastes using alkaline treatment and membrane ultrafiltration // *Journal of Cleaner Production*. 2019. V. 235. P. 712.
38. *Cristina G., Camelin E., Ottone C., Fraterrigo Garofalo S., Jorquera L., Castro M., Fino D., Schiappacasse M.C., Tommasi T.* Recovery of humic acids from anaerobic sewage sludge: Extraction, characterization and encapsulation in alginate beads // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. V. 164. P. 277.
39. *Wali A., Ben Salah I., Zerrouki M., Choukchou-Braham A., Kamoun Y., Ksibi M.* A novel humic acid extraction procedure from Tunisian lignite // *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*. 2019. V. 4. № 1. P. 24.
40. *Genuino D.A.D., Bataller B.G., Capareda S.C., de Luna M.D.G.* Application of artificial neural network in the modeling and optimization of humic acid extraction from municipal solid waste biochar // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017. V. 5. № 4. P. 4101.

41. *Cuthbert I.D., del Giorgio P.* Toward a standard method of measuring color in freshwater // *Limnology and Oceanography*. 1992. V. 37. № 6. P. 1319.
42. *Raposo J.C., Villanueva U., Olivares M., Madariaga J.M.* Determination of humic substances in sediments by focused ultrasound extraction and ultraviolet visible spectroscopy // *Microchemical Journal*. 2016. V. 128. P. 26.
43. *Ocaña-González J.A., Ramos-Payán M., Fernández-Torres R., Villar Navarro M., Bello-López M.Á.* Application of chemiluminescence in the analysis of wastewaters – A review // *Talanta*. 2014. V. 122. P. 214.
44. *Qu J., Chen H., Lu C., Wang Z., Lin J.M.* On-line solid phase extraction of humic acid from environmental water and monitoring with flow-through chemiluminescence // *The Analyst*. 2012. V. 137. № 8. P. 1824.
45. *Magdaleno G.B., Coichev N.* Chemiluminescent determination of humic substances based on the oxidation by peroxy monosulfate // *Anal. Chim. Acta*. 2005. V. 552. P. 141.
46. *Michalowski J., Halaburda P., Kojło A.* Determination of humic acid in natural waters by flow injection analysis with chemiluminescence detection // *Anal. Chim. Acta*. 2001. V. 438. № 1. P. 143.
47. *Stevenson F.J., Goh K.M.* Infrared spectra of humic acids and related substances // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1971. V. 35. № 5. P. 471.
48. *Senesi N., Miano T.M., Provenzano M.R., Brunetti G.* Spectroscopic and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origin // *Sci. Total Environ*. 1989. V. 81-82. P. 143.
49. *Sakellariadou F.* Spectroscopic studies of humic acids from subsurface sediment samples collected across the Aegean Sea // *Mediterr. Mar. Sci*. 2006. V. 7. № 2. P. 11.
50. *Senesi N., Miano T.M.* Humic substances in the global environment and implications on human health: proceedings of the 6th International Meeting of the International Humic Substances Society, Monopoli (Bari), Italy, September 20-25, 1992: Elsevier, 1994. p.
51. *Stevenson F.J., Goh K.M.* Infrared spectra of humic acids: elimination of interference due to hygroscopic moisture and structural changes accompanying heating with KBr // *Soil Sci*. 1974. V. 117. № 1. P. 34.
52. *Tanaka T., Nagao S., Ogawa H.* Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spectroscopy of Functional Groups of Humic Acid Dissolving in Aqueous Solution // *Analytical Sciences/Supplements*. 2002. V. 17. P. i1081.
53. *Davis W.M., Erickson C.L., Johnston C.T., Delfino J.J., Porter J.E.* Quantitative Fourier Transform Infrared spectroscopic investigation humic substance functional group composition // *Chemosphere*. 1999. V. 38. № 12. P. 2913.
54. *Tremblay L., Gagné J.-P.* Fast Quantification of Humic Substances and Organic Matter by Direct Analysis of Sediments Using DRIFT Spectroscopy // *Anal. Chem*. 2002. V. 74. № 13. P. 2985.
55. *MacCarthy P., Mark H.B., Griffiths P.R.* Direct measurement of the infrared spectra of humic substances in water by Fourier transform infrared spectroscopy // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1975. V. 23. № 3. P. 600.
56. *Morra M.J., Marshall D.B., Lee C.M.* FT-IR analysis of aldrich humic acid in water using cylindrical internal reflectance // *Commun. Soil Sci. Plant Anal*. 1989. V. 20. № 7-8. P. 851.
57. *Tanaka T., Sakamoto Y., Ogawa H.* In situ ATR-FTIR Spectroscopy for Functional Groups of Humic Substances Complexing with Metal Ions // *Journal of Nuclear Fuel Cycle and Environment*. 2002. V. 9. № 1. P. 29.
58. *Cabaniss S.E.* Carboxylic-acid content of a fulvic-acid determined by potentiometry and aqueous fourier-transform infrared spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 1991. V. 255. № 1. P. 23.
59. *Hadžija O., Špoljar B.* Quantitative determination of carboxylate by infrared spectroscopy: application to humic acids // *Fresenius J. Anal. Chem*. 1995. V. 351. № 7. P. 692.

60. Hay M.B., Myneni S.C.B. Structural environments of carboxyl groups in natural organic molecules from terrestrial systems. Part 1: Infrared spectroscopy // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2007. V. 71. № 14. P. 3518.
61. Hautala K., Peuravuori J., Pihlaja K. Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses // *Water Res.* 2000. V. 34. № 1. P. 246.
62. Hudson N., Baker A., Reynolds D. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters - A review // *River Res. Appl.* 2007. V. 23. № 6. P. 631.
63. Mobed J.J., Hemmingsen S.L., Autry J.L., McGown L.B. Fluorescence Characterization of IHSS Humic Substances: Total Luminescence Spectra with Absorbance Correction // *Environ. Sci. Technol.* 1996. V. 30. № 10. P. 3061.
64. Bezuglova O., Klimenko A. Application of Humic Substances in Agricultural Industry // *Agronomy*. 2022. V. 12. № 3. P. 584.
65. Mosa A.A., Taha A., Elsaied M. Agro-environmental Applications of Humic Substances: A critical review // *Egyptian Journal of Soil Science*. 2020. V. 60. № 3. P. 211.
66. Mahoney K.J., McCreary C., Depuydt D., Gillard C.L. Fulvic and humic acid fertilizers are ineffective in dry bean // *Can. J. Plant Sci.* 2017. V. 97. № 2. P. 202.
67. Bayat H., Shafie F., Aminifard M.H., Daghighi S. Comparative effects of humic and fulvic acids as biostimulants on growth, antioxidant activity and nutrient content of yarrow (*Achillea millefolium* L.) // *Sci. Hortic.* 2021. V. 279. P. 109912.
68. Lamar R.T., Olk D.C., Mayhew L., Bloom P.R. A New Standardized Method for Quantification of Humic and Fulvic Acids in Humic Ores and Commercial Products // *J. AOAC Int.* 2014. V. 97. № 3. P. 721.
69. Shahbazi K., Marzi M., Tabakhian S. The comparative evaluation of humic acid determining methods in humic-based commercial fertilizers // *Archives of Agronomy and Soil Science*. 2019. V. 65. № 12. P. 1720.
70. Fuentes M., Baigorri R., González-Gaitano G., García-Mina J.M. New methodology to assess the quantity and quality of humic substances in organic materials and commercial products for agriculture // *Journal of Soils and Sediments*. 2018. V. 18. № 4. P. 1389.
71. R.S. S., Organic matter characterization. / *Methods of soil analysis. Part 3 - chemical methods* / Ed. Sparks D.L. Soil Science Society of America, Madison: Soil Science. Society of America book series, 1996. 1011 p.
72. Mehlich A. Photometric determination of humic matter in soils, a proposed method // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 1984. V. 15. № 12. P. 1417.
73. ISO 5073 // V.
74. Peuravuori J., Lehtonen T., Pihlaja K. Sorption of aquatic humic matter by DAX-8 and XAD-8 resins: Comparative study using pyrolysis gas chromatography // *Anal. Chim. Acta*. 2002. V. 471. № 2. P. 219.
75. Naseem A., Tabasum S., Zia K.M., Zuber M., Ali M., Noreen A. Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016. V. 93. P. 296.
76. Adewole J.K., Muritala K.B. Some applications of natural polymeric materials in oilfield operations: a review // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 2019. V. 9. № 3. P. 2297.
77. Berglin N., Tomani P., Salman H., Svärd S., Åmand L.-E. Pilot-scale combustion studies with kraft lignin as a solid biofuel // *TAPPI Press - Engineering, Pulping and Environmental Conference 2008*. 2008. V. 4. P. 2571.
78. Tamilvanan A. Preparation of Biomass Briquettes using Various Agro- Residues and Waste Papers // *Journal of Biofuels*. 2013. V. 4. № 2. P. 47.
79. Hu S., Hsieh Y.L. Silver nanoparticle synthesis using lignin as reducing and capping agents: A kinetic and mechanistic study // *Int. J. Biol. Macromol.* 2016. V. 82. P. 856.
80. Hayashi J.i., Kazahaya A., Muroyama K., Watkinson A.P. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation // *Carbon*. 2000. V. 38. № 13. P. 1873.

81. *Suhas, Carrott P.J., Ribeiro Carrott M.M.* Lignin - from natural adsorbent to activated carbon: a review // *Bioresour Technol.* 2007. V. 98. № 12. P. 2301.
82. *Lu J., Cheng M., Zhao C., Li B., Peng H., Zhang Y., Shao Q., Hassan M.* Application of lignin in preparation of slow-release fertilizer: Current status and future perspectives // *Industrial Crops and Products.* 2022. V. 176. P. 114267.
83. *Savy D., Cozzolino V.* Novel fertilising products from lignin and its derivatives to enhance plant development and increase the sustainability of crop production // *Journal of Cleaner Production.* 2022. V. 366. P. 132832.
84. *Iravani S., Varma R.S.* Greener synthesis of lignin nanoparticles and their applications // *Green Chem.* 2020. V. 22. № 3. P. 612.
85. *Gao W., Kong F., Chen J., Fatehi P.,* Chapter 13 - Present and future prospective of lignin-based materials in biomedical fields / *Lignin-Based Materials for Biomedical Applications* / Ed. Santos H., Figueiredo P.: Elsevier, 2021. 395 p.
86. *Ali D.A., Mehanna M.M.* Role of lignin-based nanoparticles in anticancer drug delivery and bioimaging: An up-to-date review // *International Journal of Biological Macromolecules.* 2022. V. 221. P. 934.
87. *Nan N., Hu W., Wang J.* Lignin-Based Porous Biomaterials for Medical and Pharmaceutical Applications // *Biomedicines.* 2022. V. 10. № 4. P. 747.
88. *Kjellin M., Johansson I.,* Surfactants from Renewable Resources: Wiley, 2010. p.
89. *Megiatto J.D., Jr., Cerrutti B.M., Frollini E.* Sodium lignosulfonate as a renewable stabilizing agent for aqueous alumina suspensions // *Int J Biol Macromol.* 2016. V. 82. P. 927.
90. *Yang D., Qiu X., Zhou M., Lou H.* Properties of sodium lignosulfonate as dispersant of coal water slurry // *Energy Conversion and Management.* 2007. V. 48. № 9. P. 2433.
91. *Hong N., Li Y., Zeng W., Zhang M., Peng X., Qiu X.* Ultrahigh molecular weight, lignosulfonate-based polymers: preparation, self-assembly behaviours and dispersion property in coal-water slurry // *RSC Advances.* 2015. V. 5. № 28. P. 21588.
92. *Breilly D., Fadlallah S., Froidevaux V., Colas A., Allais F.* Origin and industrial applications of lignosulfonates with a focus on their use as superplasticizers in concrete // *Construction and Building Materials.* 2021. V. 301.
93. *Pereira A.d.E.S., Luiz de Oliveira J., Maira Savassa S., Barbara Rogério C., Araujo de Medeiros G., Fraceto L.F.* Lignin nanoparticles: New insights for a sustainable agriculture // *Journal of Cleaner Production.* 2022. V. 345. P. 131145.
94. *Garguiak J.D., Lebo S.E.,* Commercial Use of Lignin-Based Materials / *Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives* / Ed.: American Chemical Society, 1999. 304 p.
95. *Zhang T., Yang Y.L., Liu S.Y.* Application of biomass by-product lignin stabilized soils as sustainable Geomaterials: A review // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 728. P. 138830.
96. *Novák F., Šestauberová M., Hrabal R.* Structural features of lignohumic acids // *Journal of Molecular Structure.* 2015. V. 1093. P. 179.
97. *Lupoi J.S., Singh S., Parthasarathi R., Simmons B.A., Henry R.J.* Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2015. V. 49. P. 871.
98. *van Erven G., de Visser R., Merckx D.W.H., Strolenberg W., de Gijsel P., Gruppen H., Kabel M.A.* Quantification of Lignin and Its Structural Features in Plant Biomass Using ¹³C Lignin as Internal Standard for Pyrolysis-GC-SIM-MS // *Analytical Chemistry.* 2017. V. 89. № 20. P. 10907.
99. *Sluiter J.B., Ruiz R.O., Scarlata C.J., Sluiter A.D., Templeton D.W.* Compositional Analysis of Lignocellulosic Feedstocks. 1. Review and Description of Methods // *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 2010. V. 58. № 16. P. 9043.
100. *Fukushima R.* Can Lignin Be Accurately Measured? // *Crop Science.* 2005. V. 45.
101. *Dence C.W.,* Determination of Carboxyl Groups / *Methods in Lignin Chemistry* / Ed. Lin S.Y., Dence C.W. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1992. 458 p.

102. *El Mansouri N.-E., Salvadó J.* Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins // *Industrial Crops and Products*. 2007. V. 26. № 2. P. 116.
103. *Haars A., Lohner S., Hüttermann A.* Quantitative Determination of Lignosulfonates from Sulfite Spent Liquors Using Precipitation with Polyethyleneimine // *Holzforschung*. 1981. V. 35. № 2. P. 59.
104. *Carney L.L., Skelly W.G., Gullickson R.* Quantitative Determination Of Lignosulfonates in Drilling Fluids By Ultraviolet Absorption Analysis // *SPE-3531-PA*. 1972. V. 24. № 06. P. 651.
105. *Edvardsson K., Ekblad J., Magnusson R.* Methods for Quantification of Lignosulphonate and Chloride in Gravel Wearing Courses // *Road Materials and Pavement Design*. 2011. V. 11. № 1. P. 171.
106. *Lucarini M., Durazzo A., Kiefer J., Santini A., Lombardi-Boccia G., Souto E.B., Romani A., Lampe A., Ferrari Nicoli S., Gabrielli P., Bevilacqua N., Campo M., Morassut M., Cecchini F.* Grape Seeds: Chromatographic Profile of Fatty Acids and Phenolic Compounds and Qualitative Analysis by FTIR-ATR Spectroscopy // *Foods*. 2020. V. 9. № 1. P. 10.
107. *Allison G.G., Thain S.C., Morris P., Morris C., Hawkins S., Hauck B., Barraclough T., Yates N., Shield I., Bridgwater A.V., Donnison I.S.* Quantification of hydroxycinnamic acids and lignin in perennial forage and energy grasses by Fourier-transform infrared spectroscopy and partial least squares regression // *Bioresource Technology*. 2009. V. 100. № 3. P. 1252.
108. *Tamaki Y., Mazza G.* Rapid Determination of Lignin Content of Straw Using Fourier Transform Mid-Infrared Spectroscopy // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2011. V. 59. № 2. P. 504.
109. *Dao Thi H., Van Aelst K., Van den Bosch S., Katahira R., Beckham G.T., Sels B.F., Van Geem K.M.* Identification and quantification of lignin monomers and oligomers from reductive catalytic fractionation of pine wood with GC × GC – FID/MS // *Green Chemistry*. 2022. V. 24. № 1. P. 191.
110. *Khaliliyan H., Schuster C., Summerskii I., Guggenberger M., Oberlerchner J.T., Rosenau T., Potthast A., Böhmendorfer S.* Direct Quantification of Lignin in Liquors by High Performance Thin Layer Chromatography-Densitometry and Multivariate Calibration // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020. V. 8. № 45. P. 16766.
111. *Kumada K.*, Chapter 3 Spectroscopic Characteristics of Humic Acids and Fulvic Acids / *Chemistry of Soil Organic Matter* / Ed.: Elsevier, 1987. 34 p.
112. *Giovanella M., Crespo J.S., Antunes M., Adamatti D.S., Fernandes A.N., Barison A., da Silva C.W.P., Guégan R., Motelica-Heino M., Sierra M.M.D.* Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin // *J. Mol. Struct.* 2010. V. 981. № 1-3. P. 111.
113. *Ouyang X.P., Zhang P., Tan C.M., Deng Y.H., Yang D.J., Qiu X.Q.* Isolation of lignosulfonate with low polydispersity index // *Chinese Chemical Letters*. 2010. V. 21. № 12. P. 1479.
114. *Sumerskii I., Korntner P., Zinovyev G., Rosenau T., Potthast A.* Fast track for quantitative isolation of lignosulfonates from spent sulfite liquors // *RSC Advances*. 2015. V. 5. № 112. P. 92732.
115. *Chakrabarty K., Krishna K.V., Saha P., Ghoshal A.K.* Extraction and recovery of lignosulfonate from its aqueous solution using bulk liquid membrane // *J. Membr. Sci.* 2009. V. 330. № 1-2. P. 135.
116. *Zhou H., Yang D., Zhu J.Y.* Molecular Structure of Sodium Lignosulfonate from Different Sources and their Properties as Dispersant of TiO₂Slurry // *J. Dispersion Sci. Technol.* 2015. V. 37. № 2. P. 296.
117. *Li P.-Q., Lu J., Yang R., Liu Y.-j.*, в *The 2016 International Conference on Advanced Materials and Energy Sustainability (AMES2016)*, Wuhan, Hubei, China, 2016, pp. 273.
118. *Volkov D., Rogova O., Proskurnin M.* Temperature Dependences of IR Spectra of Humic Substances of Brown Coal // *Agronomy*. 2021. V. 11. № 9. P. 1822.

119. Artz R., Chapman S., Campbell C. Substrate utilisation profiles of microbial communities in peat are depth dependent and correlate with whole soil FTIR profiles // *Soil Biol. Biochem.* 2006. V. 38. № 9. P. 2958.
120. Artz R.R.E., Chapman S.J., Jean Robertson A.H., Potts J.M., Laggoun-Défarge F., Gogo S., Comont L., Disnar J.-R., Francez A.-J. FTIR spectroscopy can be used as a screening tool for organic matter quality in regenerating cutover peatlands // *Soil Biology and Biochemistry.* 2008. V. 40. № 2. P. 515.
121. Fernandes A.N., Giovanela M., Esteves V.I., Sierra M.M.d.S. Elemental and spectral properties of peat and soil samples and their respective humic substances // *J. Mol. Struct.* 2010. V. 971. № 1-3. P. 33.
122. Raphael L., Application of FTIR Spectroscopy to Agricultural Soils Analysis / *Fourier Transforms - New Analytical Approaches and FTIR Strategies* / Ed. Nikolic G.: InTech, 2011. 385 p.
123. Yeasmin S., Singh B., Johnston C.T., Sparks D.L. Organic carbon characteristics in density fractions of soils with contrasting mineralogies // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2017. V. 218. P. 215.
124. Vaudour E., Cerovic Z.G., Ebengo D.M., Latouche G. Predicting Key Agronomic Soil Properties with UV-Vis Fluorescence Measurements Combined with Vis-NIR-SWIR Reflectance Spectroscopy: A Farm-Scale Study in a Mediterranean Viticultural Agroecosystem // *Sensors (Basel).* 2018. V. 18. № 4. P. 1157.
125. Xing Z., Tian K., Du C., Li C., Zhou J., Chen Z. Agricultural soil characterization by FTIR spectroscopy at micrometer scales: Depth profiling by photoacoustic spectroscopy // *Geoderma.* 2019. V. 335. P. 94.
126. Babar Azeem, KuZilati KuShaari, Zakaria B. Man, Abdul Basit, H.Thanh T. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer // *Journal of Controlled Release.* 2014. V. 181. P. 11.
127. Bremner J.M. Recent research on problems in the use of urea as a nitrogen fertilizer // *Developments in Plant and Soil Sciences.* 1995. V. 69. P. 321.
128. Gould W.D., Hagedorn C., McCready R.G.L. Urea Transformations and Fertilizer Efficiency in Soil // *Advances in Agronomy.* 1986. V. 40. P. 209.
129. Kiran J.K., Khanif Y.M., Aminuddin H., Anuar A.R. Effects of Controlled Release Urea on the Yield and Nitrogen Nutrition of Flooded Rice // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 2010. V. 41. № 7. P. 811.
130. Chen Y., Aviad T., Effects of Humic Substances on Plant Growth 1 / *Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Readings* / Ed. MacCarthy P., Clapp C.E., Malcolm R.L., Bloom P.R. Madison, WI: Soil Science Society of America, 1990. 161 p.
131. Pettit R.E. Organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin: their importance in soil fertility and plant health // *CTI Research* 2004. V. P. 1.
132. Lambert D.F., Sherwood J.E., Francis P.S. The determination of urea in soil extracts and related samples a review // *Soil Research.* 2004. V. 42. № 7. P. 709.
133. Francis P.S., Lewis S.W., Lim K.F. Analytical methodology for the determination of urea: current practice and future trends // *Trends in Analytical Chemistry.* 2002. V. 21. № 5. P. 389.
134. Спирина В.З., Соловьева Т.П., Агрохимические методы исследования почв, растений и удобрений, Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. С. 336 p.
135. Abshahi A., Goyal S.S., Mikkelsen D.S. Simultaneous determination of urea and ammonia nitrogen in soil extracts and water by high performance liquid chromatography // *Soil Science Society of America Journal.* 1988. V. 52. № 4. P. 969.
136. Uchiyama S., Tohfuku Y., Suzuki S., Muto G. Determination of urea by ion chromatography with an immobilized urease reactor // *Anal. Chim. Acta.* 1985. V. 174. P. 313.
137. Douglas L.A., Bremner J.M. Extraction and Colorimetric Determination of Urea in Soils // *Soil Science Society of America Journal Abstract* 1970. V. 34. № 6. P. 859.

138. *Watt G.W., Chrisp J.D.* Spectrophotometric Method for Determination of Urea // *Anal. Chem.* 1954. V. 26. № 3. P. 452.
139. *Simeral L.S.* Determination of Urea, Nitrate, and Ammonium in Aqueous Solution Using Nitrogen-14 Nuclear Magnetic Resonance // *Applied Spectroscopy.* 1997. V. 51. № 10. P. 1585.
140. *Shyam Narayan Jha, Pranita Jaiswal, Anjan Borah, Anuj Kumar Gautam, Srivastava N.* Detection and Quantification of Urea in Milk Using Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy // *Food and Bioprocess Technology.* 2014. V. 8. № 4. P. 926.
141. *Jensen P.S., Bak J., Ladefoged S., Andersson-Engels S.* Determination of urea, glucose, and phosphate in dialysate with Fourier transform infrared spectroscopy // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2004. V. 60. № 4. P. 899.
142. *Low-Ying S., Shaw R.A., Leroux M., Mantsch H.H.* Quantitation of glucose and urea in whole blood by mid-infrared spectroscopy of dry films // *Vibrational Spectroscopy.* 2002. V. 28. № 1. P. 111.
143. *Shaw R.A., Kotowich S., Mantsch H.H., Leroux M.* Quantitation of protein, creatinine, and urea in urine by near-infrared spectroscopy // *Clinical Biochemistry.* 1996. V. 29. № 1. P. 11.
144. *Tan E., Binti Julmohammad N., Koh W.Y., Abdullah Sani M.S., Rasti B.* Application of ATR-FTIR Incorporated with Multivariate Data Analysis for Discrimination and Quantification of Urea as an Adulterant in UHT Milk // *Foods.* 2023. V. 12. № 15. P. 2855.
145. *Pandey A.K., Pandey S.D., Misra V.* Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmental detoxification // *Ecotoxicol Environ Saf.* 2000. V. 47. № 2. P. 195.
146. *Perelomov L.V., Sarkar B., Sizova O.I., Chilachava K.B., Shvikin A.Y., Perelomova I.V., Atroshchenko Y.M.* Zinc and lead detoxifying abilities of humic substances relevant to environmental bacterial species // *Ecotoxicol Environ Saf.* 2018. V. 151. P. 178.
147. *Sierra J., Roig N., Gimenez Papiol G., Perez-Gallego E., Schuhmacher M.* Prediction of the bioavailability of potentially toxic elements in freshwaters. Comparison between speciation models and passive samplers // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 605-606. P. 211.
148. *Bai H., Wei S., Jiang Z., He M., Ye B., Liu G.* Pb (II) bioavailability to algae (*Chlorella pyrenoidosa*) in relation to its complexation with humic acids of different molecular weight // *Ecotoxicol Environ Saf.* 2019. V. 167. P. 1.
149. *Bradl H.B.* Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 277. № 1. P. 1.
150. *Chassapis K., Roulia M., Tsirigoti D.* Chemistry of metal-humic complexes contained in Megalopolis lignite and potential application in modern organomineral fertilization // *International Journal of Coal Geology.* 2009. V. 78. № 4. P. 288.
151. *Borggaard O.K., Holm P.E., Strobel B.W.* Potential of dissolved organic matter (DOM) to extract As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from polluted soils: A review // *Geoderma.* 2019. V. 343. P. 235.
152. *Qu C., Chen W., Hu X., Cai P., Chen C., Yu X.Y., Huang Q.* Heavy metal behaviour at mineral-organo interfaces: Mechanisms, modelling and influence factors // *Environ. Int.* 2019. V. 131. P. 104995.
153. *Pant K., Singh B., Thakur N.* Shilajit: A humic matter panacea for cancer // *International Journal of Toxicological and Pharmacological Research.* 2012. V. 4. № 2. P. 17.
154. *Yang F., Tang C., Antonietti M.* Natural and artificial humic substances to manage minerals, ions, water, and soil microorganisms // *Chemical Society Reviews.* 2021. V. 50. № 10. P. 6221.
155. *Talpur M.M.A., Pirzada T., Ali W., Arain M.H., Rajper S., Khaskheli M.I.* Isolation and Characterization of Soil Fulvic Acid // *Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry.* 2016. V. 17. № 1. P. 8.
156. *Raspor B., Nürnberg H.W., Valenta P., Branica M.* Studies in seawater and lake water on interactions of trace metals with humic substances isolated from marine and estuarine sediments // *Mar. Chem.* 1984. V. 15. № 3. P. 217.

157. *Hirata S.* Trace-metals in humic substances of coastal sediments of the Seto inland sea, Japan // *Sci. Total Environ.* 1992. V. 118. P. 325.
158. *Nriagu J.O., Coker R.D.* Trace metals in humic and fulvic acids from Lake Ontario sediments // *Environ Sci Technol.* 1980. V. 14. № 4. P. 443.
159. *Tsutsuki K., Kuwatsuka S.* Characterization of humin-metal complexes in a buried volcanic ash soil profile and a peat soil // *Soil Sci. Plant Nutr.* 1992. V. 38. № 2. P. 297.
160. *Santamaria-Fernandez R., Cave M.R., Hill S.J.* The effect of humic acids on the sequential extraction of metals in soils and sediments using ICP-AES and chemometric analysis // *J. Environ. Monit.* 2003. V. 5. № 6. P. 929.
161. *Aster B., von Bohlen A., Burba P.* Determination of metals and their species in aquatic humic substances by using total-reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* 1997. V. 52. № 7. P. 1009.
162. *Hiraide M.* Heavy Metals Complexed with Humic Substances in Fresh Water // *Anal. Sci.* 1992. V. 8. № 4. P. 453.
163. *Shan X., Chen B.* Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid // *Analytical Chemistry.* 1993. V. 65. № 6. P. 802.
164. *Petronio B.M., Cosma B., Mazzucotelli A., Rivaro P.* A Multi Method Approach to Study Humic Compounds and Metal Speciation in Marine Sediment Samples // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry.* 1993. V. 54. № 1. P. 45.
165. *Huljev D.J.* Interaction of some metals between marine-origin humic acids and aqueous solutions // *Environ. Res.* 1986. V. 40. № 2. P. 470.
166. *Huljev D.J.* Trace metals in humic acids and their hydrolysis products // *Environ. Res.* 1986. V. 39. № 2. P. 258.
167. *Guo P., Zhang C., Wang Y., Yu X., Zhang Z., Zhang D.* Effect of long-term fertilization on humic redox mediators in multiple microbial redox reactions // *Environmental Pollution.* 2018. V. 234. P. 107.
168. *Pham D.M., Kasai T., Yamaura M., Katayama A.* Humin: No longer inactive natural organic matter // *Chemosphere.* 2021. V. 269. P. 128697.
169. *Zhang C., Zhang D., Xiao Z., Li Z., Suzuki D., Katayama A.* Characterization of humins from different natural sources and the effect on microbial reductive dechlorination of pentachlorophenol // *Chemosphere.* 2015. V. 131. P. 110.
170. *Swat M., Rybicka I., Gliszczynska-Swiglo A.* Characterization of Fulvic Acid Beverages by Mineral Profile and Antioxidant Capacity // *Foods.* 2019. V. 8. № 12. P. 605.
171. *Shan X., Chen B.* Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid // *Anal. Chem.* 2002. V. 65. № 6. P. 802.
172. *Trckova M., Matlova L., Hudcova H., Martin F., Zraly Z., Dvorska L., Beran V., Pavlik I.* Peat as a feed supplement for animals: A review // *Vet. Med. – Czech.* 2005. V. 50. P. 361.
173. *Peña-Méndez E.M., Havel J., Patočka J.* Humic substances - compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine // *J. App. Biomed.* 2005. V. 3. № 1. P. 13.
174. *de Melo B.A., Motta F.L., Santana M.H.* Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments // *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* 2016. V. 62. P. 967.
175. *Pukalchik M., Kydraliev K., Yakimenko O., Fedoseeva E., Terekhova V.* Outlining the Potential Role of Humic Products in Modifying Biological Properties of the Soil—A Review // *Frontiers in Environmental Science.* 2019. V. 7. P. 10.
176. *Gašparovič M., Hrnčár C., Gálik B.* The effect of feed additives in pheasants fattening: A review // *J. Cent. Eur. Agric.* 2017. V. 18. № 4. P. 749.
177. *Schepetkin I., Khlebnikov A., Kwon B.S.* Medical drugs from humus matter: Focus on mumie // *Drug Development Research.* 2002. V. 57. № 3. P. 140.

178. *Winkler J., Ghosh S.* Therapeutic Potential of Fulvic Acid in Chronic Inflammatory Diseases and Diabetes // *J Diabetes Res.* 2018. V. 2018. P. 5391014.
179. *van Rensburg C.E.* The Antiinflammatory Properties of Humic Substances: A Mini Review // *Phytother Res.* 2015. V. 29. № 6. P. 791.
180. *van Rensburg C.E., Dekker J., Weis R., Smith T.L., Janse van Rensburg E., Schneider J.* Investigation of the anti-HIV properties of oxihumate // *Chemotherapy.* 2002. V. 48. № 3. P. 138.
181. *Joone G.K., Dekker J., van Rensburg C.E.* Investigation of the immunostimulatory properties of oxihumate // *Z Naturforsch C J Biosci.* 2003. V. 58. № 3-4. P. 263.
182. *Baláz P., LaCount R.B., Kern D.G., Turčániová L.* Chemical treatment of coal by grinding and aqueous caustic leaching // *Fuel.* 2001. V. 80. № 5. P. 665.
183. *Bissen M., Frimmel F.H.* Arsenic — a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility // *Acta hydrochimica et hydrobiologica.* 2003. V. 31. № 1. P. 9.
184. *Frolova L.N., Kiseleva T.L.* Chemical composition of mumijo and methods for determining its authenticity and quality (a review) // *Pharmaceutical Chemistry Journal.* 1996. V. 30. № 8. P. 543.
185. *Dudka S., Miller W.P.* Accumulation of potentially toxic elements in plants and their transfer to human food chain // *J. Environ. Sci. Health. B.* 1999. V. 34. № 4. P. 681.
186. *Talar-Krasa M., Wolski K., Biernacik M.* Biostimulants and possibilities of their usage in grassland // *Grassl. Sci.* 2019. V. 65. № 4. P. 205.
187. *Guo X.X., Liu H.T., Wu S.B.* Humic substances developed during organic waste composting: Formation mechanisms, structural properties, and agronomic functions // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 662. P. 501.
188. *Olivares F.L., Busato J.G., de Paula A.M., da Silva Lima L., Aguiar N.O., Canellas L.P.* Plant growth promoting bacteria and humic substances: crop promotion and mechanisms of action // *Chem. Biol. Technol. Agric.* 2017. V. 4. № 1. P. 13.
189. *Arif M., Alagawany M., Abd El-Hack M.E., Saeed M., Arain M.A., Elnesr S.S.* Humic acid as a feed additive in poultry diets: a review // *Iran J. Veterinary Res.* 2019. V. 20. № 3. P. 167.
190. B.
191. Dietary Reference Intakes for Sodium and Potassium. Appendix J, Dietary Reference Intakes Summary Tables., Ed. *Oria M H.M., Stallings VA:* Washington (DC): National Academies Press (US), 2019. Pages p.
192. *Madejova J., Komadel P.* Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Infrared methods // *Clay Clay Min.* 2001. V. 49. № 5. P. 410.
193. *Senesi N., D'Orazio V., Ricca G.* Humic acids in the first generation of EUROSOLS // *Geoderma.* 2003. V. 116. № 3. P. 325.
194. *Hejzlar J., Szpakowska B., Wershaw R.L.* Comparison of humic substances isolated from peatbog water by sorption on DEAE-cellulose and amberlite XAD-2 // *Water Res.* 1994. V. 28. № 9. P. 1961.
195. *Lynch B.M., Smith-Palmer T.* Interpretation of FTIR spectral features in the 1000-1200 cm^{-1} region in humic acids - contributions from particulate silica in different sampling media // *Can. J. Appl. Spectrosc.* 1992. V. 37. № 5. P. 126.
196. *Mostofa K.M.G., Liu C.-q., Mottaleb M.A., Wan G., Ogawa H., Vione D., Yoshioka T., Wu F.* Dissolved Organic Matter in Natural Waters / Photobiogeochemistry of Organic Matter: Principles and Practices in Water Environments / Ed. Mostofa K.M.G., Yoshioka T., Mottaleb A., Vione D. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. 1 p.
197. *MacCarthy P., Mark H.B., Griffiths P.R.* Direct measurement of the infrared spectra of humic substances in water by Fourier transform infrared spectroscopy // *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 2002. V. 23. № 3. P. 600.
198. *Baes A.U., Bloom P.R.* Diffuse Reflectance and Transmission Fourier Transform Infrared (DRIFT) Spectroscopy of Humic and Fulvic Acids // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1989. V. 53. № 3. P. 695.

199. *Morra M.J., Marshall D.B., Lee C.M.* FT-IR analysis of aldrich humic acid in water using cylindrical internal reflectance // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 2008. V. 20. № 7-8. P. 851.
200. *Ribeiro J.S., Ok S.S., Garrigues S., de la Guardia M.* Ftir Tentative Characterization of Humic Acids Extracted from Organic Materials // *Spectrosc. Lett.* 2001. V. 34. № 2. P. 179.
201. *Palamarchuk I., Brovko O., Bogolitsyn K., Boitsova T., Ladesov A., Ivakhnov A.* Relationship of the structure and ion-exchange properties of polyelectrolyte complexes based on biopolymers // *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2015. V. 88. № 1. P. 103.
202. *Farad S., Manan M.A., Ismail N., Nsamba H.K., Galiwango E., Kabenge I.* Formulation of Surfactants from Coconut Coir Containing Lignosulfonate for Surfactant-Polymer Flooding // V.
203. *Xu H., Yu G., Mu X., Zhang C., DeRoussel P., Liu C., Li B., Wang H.* Effect and characterization of sodium lignosulfonate on alkali pretreatment for enhancing enzymatic saccharification of corn stover // *Industrial Crops and Products.* 2015. V. 76. P. 638.
204. *Ertani A., Francioso O., Tugnoli V., Righi V., Nardi S.* Effect of commercial lignosulfonate-humate on *Zea mays* L. metabolism // *J Agric Food Chem.* 2011. V. 59. № 22. P. 11940.
205. *Stevenson F.J.* Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, Second Edition (Stevenson, F. J.) // *Journal of Chemical Education.* 1995. V. 72. № 4. P. A93.
206. *Li B., Ouyang X.P.* Structure and Properties of Lignosulfonate with Different Molecular Weight Isolated by Gel Column Chromatography // *Advanced Materials Research.* 2012. V. 554-556. P. 2024.
207. *Han H., Li J., Wang H., Han Y., Chen Y., Li J., Zhang Y., Wang Y., Wang B.* One-Step Valorization of Calcium Lignosulfonate To Produce Phenolics with the Addition of Solid Base Oxides in the Hydrothermal Reaction System // *Energy & Fuels.* 2019. V. 33. № 5. P. 4302.
208. *Madejová J.* FTIR techniques in clay mineral studies // *Vib. Spectrosc.* 2003. V. 31. № 1. P. 1.
209. *Anas A.K., Prakoso N.I., Sasvita D.* The Initial Comparison Study of Sodium Lignosulfonate, Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate, and Sodium p-Toluene Sulfonate Surfactant for Enhanced Oil Recovery // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2018. V. 349. P. 012005.
210. *Chen R., Wu Q.* Modified lignosulfonate as adhesive // *Journal of Applied Polymer Science.* 1994. V. 52. № 3. P. 437.
211. *Mansouri N., Yuan Q., Huang F.* Characterization of alkaline lignins for use in penol-formaldehyde and epoxy resins // *Bioresources.* 2011. V. 6.
212. *Lucas S., Tognonvi M.T., Gelet J.L., Soro J., Rossignol S.* Interactions between silica sand and sodium silicate solution during consolidation process // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2011. V. 357. № 4. P. 1310.
213. *Bleken B.T., Mino L., Giordanino F., Beato P., Svelle S., Lillerud K.P., Bordiga S.* Probing the surface of nanosheet H-ZSM-5 with FTIR spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. № 32. P. 13363.
214. *Russell J.D., Fraser A.R.,* Infrared methods / *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods* / Ed. Wilson M.J. Dordrecht: Springer Netherlands, 1994. 11 p.
215. *De Benedetto G.E., Laviano R., Sabbatini L., Zambonin P.G.* Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery // *Journal of Cultural Heritage.* 2002. V. 3. № 3. P. 177.
216. *Roeges N.P.G.,* A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectral of Organic Structures: Wiley, 1994. p.
217. *Kubo S., Kadla J.F.* Hydrogen bonding in lignin: a Fourier transform infrared model compound study // *Biomacromolecules.* 2005. V. 6. № 5. P. 2815.
218. *Sutton R., Sposito G.* Molecular structure in soil humic substances: the new view // *Environ Sci Technol.* 2005. V. 39. № 23. P. 9009.

219. *Keuleers R., Desseyen H.O. Vibrational Analysis of Urea // Physical Chemistry A. 1999. V. 103 (24). P. 4621.*
220. *Grdadolnik J., Maréchal Y. Urea and urea–water solutions—an infrared study // Journal of Molecular Structure. 2002. V. 615. № 1-3. P. 177.*
221. *Laulicht I., Pinchas S., Petreanu S., Samuel D. The infra-red absorption spectrum of ¹⁸O-labelled urea // Spectrochimica Acta. 1965. V. 21. № 9. P. 1487.*
222. *Mitsui S., Takatoh H. Soil Adsorption of Urea II. An infra-red spectrophotometric analysis for a mechanism of adsorption of urea // Soil Science and Plant Nutrition 1963. V. 9. № 3. P. 19.*
223. *Stewart J.E. Infrared Absorption Spectra of Urea, Thiourea, and Some Thiourea-Alkali Halide Complexes // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. № 2. P. 248.*
224. *Sanchez M.A., Roig A., Cegarra J., Bernal M.P., Paredes C. Effects of HCl-HF purification treatment on chemical composition and structure of humic acids // Eur. J. Soil Sci. 2002. V. 53. № 3. P. 375.*
225. *Balcke G.U., Kulikova N.A., Hesse S., Kopinke F.-D., Perminova I.V., Frimmel F.H. Adsorption of Humic Substances onto Kaolin Clay Related to Their Structural Features // Soil Sci. Soc. Am. J. 2002. V. 66. № 6. P. 1805.*
226. *Ingamells C.O. Lithium metaborate flux in silicate analysis // Anal. Chim. Acta. 1970. V. 52. № 2. P. 323.*
227. *Santos M.C., Nóbrega J.A. Direct analysis of clay and refractory materials slurries by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing using the simplified generalized standard additions method // J. Anal. At. Spectrom. 2007. V. 22. № 1. P. 93.*
228. *Volkov D.S., Proskurnin M.A., Korobov M.V. Elemental analysis of nanodiamonds by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy // Carbon. 2014. V. 74. P. 1.*
229. *Chang A.C., Warneke J.E., Page A.L., Lund L.J. Accumulation of Heavy Metals in Sewage Sludge-Treated Soils // J. Environ. Qual. 1984. V. 13. № 1. P. 87.*

Приложения

Приложение 1. Результаты определения лигносульфоната натрия в смесях с гуматом калия Rowhumus по полосам 1260, 1190, 1090 и 1040 см^{-1} различными методами обработки пиков ($n = 3, p = 0.95$)

Введено, г/л		Найдено ЛС, г/л											
ЛС	Rowhumus	Метод 1а				Метод 1б				Метод 2			
		1260 см^{-1}	1190 см^{-1}	1090 см^{-1}	1040 см^{-1}	1260 см^{-1}	1190 см^{-1}	1090 см^{-1}	1040 см^{-1}	1260 см^{-1}	1190 см^{-1}	1090 см^{-1}	1040 см^{-1}
10	20	24	15	15	16	5.0	6.5	9.2	14	7.7	8.3	10	10
20	20	32	24	25	30	13	15	19	28	17	18	21	21
40	20	54	45	47	56	36	37	40	56	38	38	41	41
80	20	91	84	89	109	74	76	80	111	76	78	80	81
25	50	61	39	37	42	17	19	25	35	23	23	26	25
50	50	85	63	64	75	41	43	50	70	46	47	51	51
75	50	109	87	90	108	66	68	75	104	71	71	76	76
100	50	132	111	116	140	89	92	100	138	94	96	100	101
Введено, г/л		$e_r, \%$											
10	20	140	53	46	63	-50	-35	-8	39	-23	-17	1.3	0.2
20	20	62	20	26	49	-33	-23	-3	41	-13	-10	4	5
40	20	35	13	18	41	-11	-8	0.4	40	-5	-4	2	1.6
80	20	14	5	11	36	-8	-5	-0.2	39	-5	-3	0.5	0.9
25	50	146	55	48	66	-31	-26	-0.4	40	-9	-9	3	1.3
50	50	70	26	27	49	-18	-14	0.6	39	-8	-6	1.5	1.3
75	50	46	16	20	43	-12	-10	0.7	39	-6	-5	1	1
100	50	32	11	16	40	-11	-8	0.1	38	-6	-4	0.5	0.7

Приложение 2. Результаты определения лигносульфоната в смесях с гуматом «Сила жизни» с использованием градуировочных растворов на основе Powhumus при разных полосах ($n = 3, p = 0.95$)

Введено, г/л		Найдено, г/л			
ЛС	Сила жизни	1260 см ⁻¹	1190 см ⁻¹	1090 см ⁻¹	1040 см ⁻¹
10	20	5.1	6.4	8.0	8.2
20	20	15	16	18	18
40	20	32	34	37	37
80	20	68	71	75	75
25	50	19	20	22	22
50	50	42	42	45	46
75	50	59	64	69	69
100	50	74	83	90	91
Введено, г/л		$e_r, \%$			
10	20	-49	-36	-20	-18
20	20	-24	-21	-12	-11
40	20	-20	-15	-8	-8
80	20	-15	-11	-6	-6
25	50	-24	-21	-14	-14
50	50	-15	-15	-9	-9
75	50	-21	-15	-9	-8
100	50	-26	-17	-10	-9

Приложение 3. Результаты определения гумата калия Powhumus в смесях с лигно-сульфонатом по полосам 1560 и 1380 см^{-1} ($n = 3, p = 0.95$)

Введено, г/л		Найдено, г/л	
Powhumus	ЛС	1560 см^{-1}	1380 см^{-1}
20	10	20	19
20	20	20	19
20	40	19	19
20	80	19	18
50	25	50	49
50	50	49	48
50	75	48	47
50	100	47	47
Введено, г/л		$e_r, \%$	
20	10	-1	-3
20	20	-1	-3
20	40	-3	-5
20	80	-7	-10
50	25	0	-3
50	50	-3	-4
50	75	-4	-5
50	100	-6	-7

Приложение 4. Результаты определения мочевины в смесях с гуматом Rowhumus ($n = 3, p = 0.95$)

Введено, г/л		Найдено, г/л				
Rowhumus	Мочевина	1660 см ⁻¹	1630 см ⁻¹	1600 см ⁻¹	1470 см ⁻¹	1160 см ⁻¹
20	10	3	4	7	9	5
20	20	16	18	19	21	15
20	40	38	41	39	43	34
20	80	81	85	81	89	72
50	25	21	23	24	27	19
50	50	46	50	47	52	40
50	75	70	74	67	74	58
50	100	98	104	99	111	91
Введено, г/л		$e_r, \%$				
20	10	-70	-60	-30	-10	-50
20	20	-20	-10	-5	5	-25
20	40	-5	3	-3	8	-15
20	80	1	6	1	11	-10
50	25	-16	-8	-4	8	-24
50	50	-8	0	-6	4	-20
50	75	-7	-1	-11	-1	-23
50	100	-2	4	-1	11	-9

Приложение 5. Результаты определения гумата калия Powhumus в смесях с мочевиной ($n = 3, p = 0.95$)

Введено, г/л		Найдено, г/л				
Мочевина	Powhumus	1560 см^{-1}	1380 см^{-1}	1100 см^{-1}	1035 см^{-1}	1010 см^{-1}
10	20	22	20	24	22	25
20	20	24	21	26	26	26
40	20	22	20	27	31	31
80	20	24	21	33	31	31
25	50	53	52	52	60	60
50	50	45	44	51	60	56
75	50	24	24	41	47	43
100	50	55	51	82	105	98
Введено, г/л		$e_r, \%$				
10	20	10	0	20	10	25
20	20	20	5	30	30	30
40	20	10	0	35	55	55
80	20	20	5	65	55	55
25	50	6	4	4	20	20
50	50	-10	-12	2	20	12
75	50	-52	-52	-18	-6	-14
100	50	10	2	64	110	96

Приложение 6. Содержание элементов при различных способах пробоподготовки для солей ГК "Powhumus", "Сахалинский" и "Сила жизни": водный коллоидный раствор соли ГК (ПВ), сплавление с LiBO_2 (Спл), водный коллоидный раствор соли ГК с последующим центрифугированием (ВЦ), кипячение с азотной кислотой (Кисл), обработка азотной кислотой при 250 °С с использованием микроволновой печи (МВ)

Элемент	Образец Методика	Powhumus					Сахалинский					Сила жизни				
		ПВ	Спл	ВЦ	Кисл	МВ	ПВ	Спл	ВЦ	Кисл	МВ	ПВ	Спл	ВЦ	Кисл	МВ
Al	г/кг	25	27	14	6.9	25	24	33	16	12	25	3.6	9.6	2.9	4.3	8.4
As	мг/кг	27	–	17	11	24	3.8	–	2.4	1.4	2.8	1.3	–	1.1	0.56	0.88
B	мг/кг	12	–	5.2	3.8	12	8.1	–	6.8	5.6	13	8.1	–	6.8	5.6	13
Ba	мг/кг	76	88	42	37	83	281	413	200	281	335	66	105	63	71	79
Be	мг/кг	4.2	3.6	3.9	3.7	4.1	1.4	1.3	1.2	1.3	1.3	0.74	0.63	0.67	0.82	0.82
Ca	г/кг	9.8	9.6	9.4	9.0	10	6.4	8.1	5.8	6.2	7.0	4.9	5.0	4.6	5.0	5.5
Cd	мг/кг	0.60	0.07	0.45	0.32	0.72	0.61	0.08	0.52	0.39	0.75	0.27	0.05	0.23	0.16	0.37
Co	мг/кг	9.0	6.9	7.7	6.4	9.4	16	18	13	8	16	4.6	3.3	4.3	3.1	5.9
Cr	мг/кг	42	44	31	21	42	22	29	17	11	25	4.4	7.2	3.8	3.6	6.1
Cu	мг/кг	30	26	28	11	30	32	50	27	8.1	33	4.0	7.3	3.7	2.1	4.6
Fe	г/кг	9.1	11	6.6	5.4	11	15	20	12	7.4	16	2.7	3.2	2.4	1.9	3.0
K	г/кг	83	104	81	88	86	79	125	76	80	76	1.7	5.8	1.7	0.53	0.75
Li	мг/кг	29	–	8.9	5.5	32	14	–	2.0	2.3	14	1.2	–	0.18	0.82	2.8
Mg	г/кг	1.2	1.2	0.80	0.95	1.3	2.0	2.5	1.5	1.6	2.2	0.81	0.94	0.71	1.0	1.0
Mn	мг/кг	15	16	8.7	12	18	52	66	47	47	57	48	57	43	54	62
Mo	мг/кг	3.2	–	1.7	0.35	0.52	0.78	–	0.26	–	–	9.6	–	9.4	0.6	0.6
Na	г/кг	2.4	4.6	2.3	2.2	3.4	1.3	2.2	1.2	1.0	1.5	59	72	67	69	72
Ni	мг/кг	38	37	32	27	37	51	59	49	42	50	23	27	21	18	25
P	г/кг	0.12	0.18	0.05	0.04	0.11	1.8	2.4	1.0	1.9	2.1	0.05	0.07	0.04	0.05	0.05
Pb	мг/кг	4.0	–	2.7	2.6	5.5	4.9	–	3.2	2.6	6.5	2.3	–	2.4	1.3	3.2
S	г/кг	2.6	0.18	2.4	1.3	3.0	1.6	0.25	1.4	0.73	1.5	1.3	0.14	1.3	0.82	2.3
Si	г/кг	19	31	6.6	1.0	0.30	22	35	4.0	0.65	0.20	2.8	14.2	1.1	0.71	0.27
Sn	мг/кг	16	27	13	9.0	20	8.6	20	6.4	4.0	9.6	2.2	8.5	2.1	1.7	3.3
Sr	мг/кг	59	63	45	43	67	578	874	356	644	767	35	43	32	37	44
Ti	г/кг	1.9	2.5	0.58	0.05	0.11	1.1	1.8	0.60	0.13	0.13	0.19	0.36	0.15	0.05	0.17
V	мг/кг	65	77	36	34	68	26	37	11	7.1	28	7.8	9.7	6.7	6.3	8.6
W	мг/кг	12	31	7.7	4.1	12.2	13	33	9.2	4.6	14	6.5	24	6.2	3.1	11
Zn	мг/кг	24	30	16	20	24	40	30	33	34	41	11	16	9.0	27	14