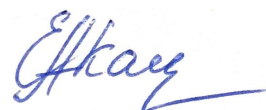


**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Научный руководитель: **Проскурнин Михаил Алексеевич**
доктор химических наук, доцент, профессор РАН

Официальные оппоненты: **Русанова Татьяна Юрьевна**
доктор химических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», кафедра аналитической химии и химической экологии, заведующий кафедрой

Гречищева Наталья Юрьевна
доктор химических наук, доцент
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», кафедра промышленной экологии, профессор

Тихова Вера Дмитриевна
кандидат химических наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория микроанализа, заведующий лабораторией

Защита диссертации состоится 02 апреля 2025 г. в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.014.5 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: dissovet02.00.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3353>

Автореферат разослан « » февраля 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Ананьева И.А.

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 значительной 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» (HIT-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» (HIT-2017) (Россия, Москва, 15–21 октября, стендовый доклад), XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2017» (Россия, Москва, 10–14 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель исследования, поставлены задачи, отражена научная новизна и практическая значимость работы, степень апробации работы и публикации по теме исследования, структура и объем работы.

Обзор литературы

Первая и вторая главы представляют собой обзор литературы за последние несколько десятилетий. **В первой главе** рассмотрены проблемы дефиниции ГВ, особенности их строения и их классификация. Систематизированы различные методы определения ГВ. Рассмотрены преимущества и ограничения каждого метода. **Вторая глава** посвящена методам анализа компонентов удобрений на основе ГВ — солей ГК в агрохимикатах и органических (ЛС, мочевины) и неорганических компонентов в них.

Из существующих данных следует, что ИК-спектроскопия обладает рядом преимуществ по сравнению с существующими методами анализа ГВ: не требует использования труднодоступных реактивов, многоступенчатости анализа и пробоподготовки, является неразрушающим методом анализа и позволяет количественно определять компоненты в концентрированных водных растворах. Анализ препаратов на основе ГВ осложняется присутствием в смеси ЛС и мочевины. Такой анализ требует трудоёмкой пробоподготовки и использования высокочувствительных методов, так как макромолекулы ГВ и ЛС очень похожи по составу и строению.

Также отсутствуют методики комплексного микроэлементного анализа препаратов на основе ГВ. Общим недостатком существующих подходов 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 ранее не рассматривалась.

На основании изложенного сформулирован *план экспериментальной части работы*. Первая часть работы заключается в разработке методического подхода к анализу водных растворов солей ГК методом ИК-спектроскопии. Вторая часть — в разработке подходов к анализу органических (ЛС, мочевины) и неорганических (микроэлементов) добавок в препаратах на основе ГВ методами ИК-спектроскопии и ИСП–АЭС соответственно.

Экспериментальная часть

Третья глава содержит описание объектов анализа, реактивов, стандартных образцов, основного и вспомогательного оборудования, процедур пробоподготовки, методик проведения экспериментов, расчетных формул.

При выполнении работы использовали коммерческие образцы солей ГК бурого угля (леонардита) — гуматов натрия («Aldrich», «Сила жизни») и калия («Powhumus», «Сахалин»). Для разработки методик определения добавок в гумат-

ных агрохимикатах использовали лигносульфонат натрия марки «Сила жизни», мочевины, коммерческие удобрения А и Б (марки зашифрованы).

ИК-спектры регистрировали на двух приборах: (1) однолучевом ИК-спектрометре Agilent Cary 630 (Agilent Technologies, США), оснащённом проточной кюветой DialPath (длина оптического пути 50 мкм) и приставкой однократного НПВО с алмазным кристаллом (диапазон сканирования составлял 650–4000 см⁻¹, разрешение 2 см⁻¹, 32 сканирования); (2) однолучевом ИК-спектрометре Bruker Vertex 70 (Bruker Optik GmbH, Германия), оснащённом нагреваемой приставкой однократного НПВО с фиксированным углом (45°) GladiATR (Pike Technologies, США) с алмазным кристаллом (диапазон сканирования 4000–400 см⁻¹, разрешение 2 см⁻¹, 64 сканирования). В обоих случаях после автоматического экспорта данные обрабатывали в программном обеспечении OPUS (Bruker Optik GmbH 2012, версия 7.2.139.1294) в режиме MIR R&D. 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. Для всех ИК-НПВО-спектров проводили НПВО-коррекцию (использовали показатель преломления образца 1.5). Расчет интенсивностей полос в ИК-спектрах солей ГК проводили с использованием ПО OPUS. Дальнейшую обработку данных осуществляли в программе OriginPro 8.1 (OriginLab Corp., версия 8.1.34.90).

При разработке условий определения ЛС после НПВО-коррекции проводили коррекцию интенсивности пиков в ПО OPUS тремя способами обработки. Режим коррекции (обозначение ПО OPUS, тип М «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: (1а) без учета концентрации гумата и (1б) с учетом концентрации гумата для коррекции базовой линии. Второй тип коррекции (обозначение OPUS, тип Р «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 1а калибровочная прямая проходит через ноль.

Погрешность определения компонента методом «введено–найденно» оценивали по уравнению:

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

В бинарных смесях концентрация одного компонента считалась известной и использовалась при коррекции базовой линии и расчетах концентрации. Затем второй компонент рассчитывали из двух уравнений калибровочных прямых (для гумата и лигносульфоната). Для ЛС использовали интенсивности полос 1090 и 1040

см⁻¹; для гумата — интенсивности полос 1560 и 1380 см⁻¹. Концентрации ЛС и гумата для каждой тестовой полосы рассчитывали соответственно как

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

и

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

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. Значения для обоих волновых чисел, соответствующих одному анализу, усредняли. При обработке спектров в экспериментах с мочевиной использовали Метод 2 аналогично расчетам с лигносульфонатом. Для определения мочевины и солей ГК в коммерческих препаратах использовали метод Фирордта.

Содержание влаги в образцах определяли с помощью инфракрасного термометрического анализатора влажности HG63 (Mettler-Toledo AG Laboratory & Weighing Technologies, Швейцария). Все концентрации солей ГК и лигносульфоната натрия пересчитаны с учетом содержания влаги.

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

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) и небулайзером (распылителем) OneNeb (Agilent Technologies, США) и смесительным тройником для on-line ввода внутреннего стандарта (Glass Expansion). Для ввода проб использовали автосамплеры SPS4 и SPS3. 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). Для предотвращения осаждения ГК в качестве промывочного раствора использовали раствор гидроксида аммония (0.025%). Условия

Таблица 1. 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
Репликация, 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
Репликации	4	3

измерений методом ИСП–АЭС представлены в табл. 1. Для измерений использовали эмиссионные линии, приведенные в табл. 2. Все линии измеряли одновременно (режим MultiCal). Для калибровки использовали линейные или квадратичные функции. Для каждого образца гумата брали по 3 параллельные пробы для каждого метода разложения. Для каждого образца выполняли 2 параллельных определения. Полученные данные усредняли.

Таблица 2. Эмиссионные линии элементов, использованные для ИСП–АЭС измерений

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

Основные результаты диссертационной работы и их обсуждение представлены в главах 4–7. Глава 4 посвящена определению солей ГК. Главы 5 и 6 — анализу смесей, включая определение добавок ЛС и мочевины. Глава 7 — микроэлементному анализу.

Глава 4 посвящена разработке методики экспрессного определения солей ГК при помощи ИК-спектроскопии.

Основные характеристические полосы ИК-спектров коммерческих гуматов натрия и калия (рис. 1): 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 перекрывания с полосой 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 [1]. 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 [2].

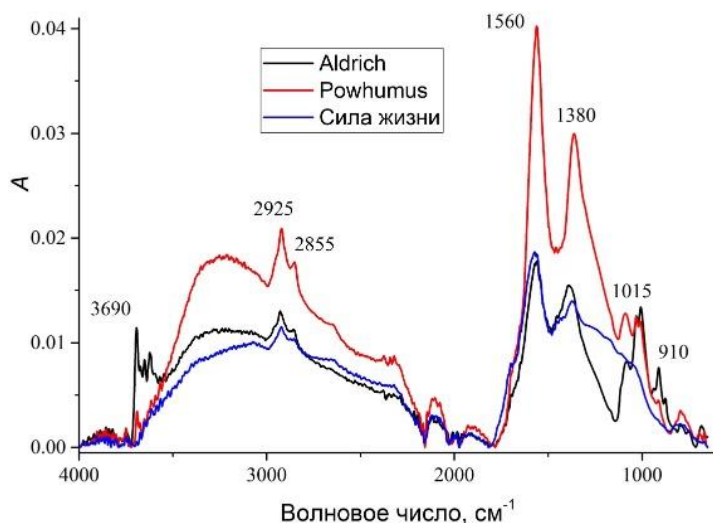


Рис. 1. ИК-НПВО-спектры порошков гуматов калия и натрия в диапазоне 4000–660 см^{-1} .

В предварительных исследованиях наблюдали, что интенсивность сигнала в режиме НПВО росла 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 эту гипотезу, центрифугировали исходный раствор гумата и сравнили ИК-НПВО-спектры высушенного центрифугата и осадка гумата Aldrich. Спектр осадка имел более интенсивные полосы 3690 и 1100–1000 см^{-1} , относящиеся к неорганическим компонентам, что подтвердило присутствие значительной части 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

Для количественного анализа растворов гуматов выбраны характеристические ИК-полосы 3690, 2925, 2855, 1560, 1380, 1110, 1100, 1035 и 1015 см^{-1} . Приготовлены водные растворы трех выбранных образцов гуматов с содержанием 2–200 г/л (что соответствует содержанию органического углерода 0.7–70.5 г/л). Этот диапазон концентраций соответствует жидким коммерческим удобрениям и активаторам роста растений (например, «LiqHumus», 18% гумата калия). Все полученные градуировочные зависимости линейны в этом диапазоне. Параметры определения гумата в водных растворах с помощью градуировочных растворов на основе гумата натрия Aldrich приведены в табл. 3. Для растворов гумата калия Powhumus и гумата натрия «Сила жизни» получены аналогичные результаты.

Таблица 3. Параметры определения гумата в водных растворах с использованием различных полос поглощения их водных растворов в режиме пропускания (Di-alPath), для приготовления градуировочных растворов использован гумат натрия Aldrich ($n = 10$, $P = 0.95$)

Волновое число, (см ⁻¹)	Наклон градуировочной зависимости по углероду (л/г) × 10 ⁴	Коэффициент корреляции	Предел обнаружения (г/л)	Предел определения (г/л)
3690	17.7 ± 0.6	0.9952	20	70
2925	4.2 ± 0.2	0.9953	60	190
2855	1.5 ± 0.1	0.9935	10	30
1560	52 ± 2	0.9961	3	8
1380	23.1 ± 0.3	0.9994	4	30
1110	23.6 ± 0.4	0.9986	2	5
1100	24.0 ± 0.5	0.9983	3	9
1035	27.6 ± 0.2	0.9998	2	8
1015	38.6 ± 0.3	0.9997	4	10

На первом этапе проведены измерения образцов гуматов, используя градуировочные растворы, приготовленные из образца той же торговой марки. Проверку правильности методики проводили методом «введено–найдено». Мы поставили критерий количественного определения — погрешность менее 20%. 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 [3].

Самый низкий предел обнаружения (3 г/л) получен для полосы 1560 см⁻¹ (COO⁻), что согласуется с данными, представленными в литературе [4, 5]. Тем не менее, стоит отметить, что этот уровень достигнут с использованием компактного портативного прибора среднего класса. Предел обнаружения для полосы 2855 см⁻¹ (CH₂) выше из-за ее низкой интенсивности.

В режиме НПВО линейные градуировочные зависимости получены только для полос 1560 и 1380 см⁻¹. Пределы обнаружения для этих полос сопоставимы с достигнутыми в режиме пропускания. Спектры в этом режиме имеют более высокий уровень шума, поэтому слабоинтенсивные полосы 2925 и 2855 см⁻¹ не могут быть использованы для количественного анализа.

Для режима пропускания провели кросс-валидацию определения трех солей ГК, использованных в исследовании, методом «введено–найдено». Для этой цели готовили градуировочные растворы, используя один образец солей ГК из трех (Aldrich, Powhumus или «Сила жизни»), и контрольный образец, используя образец другой (отличной от контрольной) торговой марки. В таком случае определение солей ГК оказалось возможным лишь по полосе 1560 см⁻¹ с заданной погрешностью 20%. По остальным полосам возможна лишь грубая оценка содержания гумата. Эти результаты менее точные, чем для одинаковых стандартных и тестовых об-

разцов. Тем не менее, кросс-градуировочные зависимости могут быть использованы для оценки содержания гумата.

Силикатные примеси идентифицированы по полосам 3690, 1035, 1015 и 910 см^{-1} , и их количественное определение выполнено с использованием полосы 1015 см^{-1} . Градуировочные зависимости НПВО силикатных полос линейны при низких концентрациях, но при высоких концентрациях гумата они искажаются. Диапазон концентраций — 0.01–10 г/л содержания кремния. Предел обнаружения 0.5 г/л. Режим пропускания (в конфигурации с открытой горизонтальной ячейкой) лучше 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.

Оценили содержание кремния в других образцах, используя прямые измерения ИСП–АЭС и косвенные измерения на основе расчета по калибровке по ГК Aldrich. При низких концентрациях кремния погрешность увеличивалась: концентрация кремния недооценена из-за малой интенсивности полосы 1015 см^{-1} .

Для практических применений режим НПВО представляется более удобным. Чувствительность измерений в режиме НПВО такая же, как и в режиме пропускания. 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 НПВО-измерений могут считаться подходящими. Следует также отметить, что силикаты могут быть предварительно отделены, и может исследоваться только растворимая часть образца. Однако в этом случае мы можем потерять часть гуминовых компонентов, связанных с минеральной матрицей.

Главы 5 и 6 посвящены анализу органических и неорганических добавок гуматных агрохимикатов. **Глава 5** посвящена разработке методики одновременного определения содержания ЛС и солей ГК в агрохимикатах методом ИК-НПВО-спектроскопии. В табл. 4 приведены характеристические полосы ЛС и полосы солей ГК, пересекающиеся с ЛС, для сухих образцов и их растворов до и после центрифугирования.

Полосы ЛС на уровне концентрации 10 г/л проявляются на фоне двукратного избытка гумата. Характеристические полосы ЛС 1260, 1190 и 1040 см^{-1} чётко выражены. Однако значительные примеси силиката в солях ГК затрудняют количественное определение ЛС, поскольку полосы силикатов в солях ГК 3690, 1100, 1035, 1015, 940, 910 и 875 см^{-1} имеют высокую интенсивность и перекрываются с большинством полос ЛС. Таким образом, без отделения силикатов ЛС можно только качественно обнаружить по относительно слабоинтенсивной полосе 1260 см^{-1} .

Таблица 4. Полосы поглощения порошка ЛС натрия и его водного раствора. Жирным шрифтом выделены полосы, характерные только для ЛС и не встречающиеся в спектрах солей ГК

Волновое число, см ⁻¹	Колебание [1, 2, 6-21]
3400–3300	Валентные колебания О–Н, валентные колебания N–Н (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=C 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=C
1510	Валентные колебания ароматического кольца С=C
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=C, 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 , симметричные валентные колебания группы –СОО ⁻ , фенольная ОН-группа
1260	Валентные колебания связи Ar–O, колебания С–O в гваяцильном кольце
1190	S=O в SO ₃ ²⁻
1130	Валентные колебания связи Ar–O
1090	С–O–C и ОН спиртов
1070–1050	Валентные колебания С–O 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

При определении ЛС в смесях, очищенных от силиката, строго необходимо делать поправку на фоновое содержание солей ГК, так как последние все же вносят вклад в общий спектр с широкими полосами во всем диапазоне и могут привести к значительной погрешности определения ЛС. Концентрацию ЛС рассчитывали по полосам 1260, 1190, 1090 и 1040 см⁻¹, которые относятся только к ЛС. Из рассмотренных способов обработки пика выбран способ, заключающийся в определении абсолютной интенсивности на этой длине волны. При этом учитывается концентрация соответствующего фонового компонента для минимизации погрешности определения при расчете концентрации исследуемого соединения.

Для всех характеристических полос ЛС градуировочные зависимости линейны во всем диапазоне концентраций ЛС 10–100 г/л. Наибольшая чувствительность (коэффициенты чувствительности и пределы обнаружения) среди всех характеристических полос ЛС достигается для наиболее интенсивных полос 1260, 1190, 1090 и 1040 см⁻¹, которые не перекрываются с полосами гумата (табл. 5).

Таблица 5. Погрешность определения лигносульфоната в индивидуальных растворах ($n = 6$, $P = 0.95$)

Введено ЛС, г/л	Погрешность расчета концентрации ЛС, г/л			
	1260 см^{-1}	1190 см^{-1}	1090 см^{-1}	1040 см^{-1}
20	-3.0	-3.0	-1.0	1.0
50	0.1	-0.1	0.6	0.7
100	-0.7	-0.5	0	0.8

Минимально достижимый предел обнаружения составляет 0.4 г/л по полосе 1040 см^{-1} . Поэтому эти четыре полосы выбраны для количественного определения ЛС в присутствии гумата. Погрешность определения ЛС в водных растворах по этим полосам не превышает 3%, а при концентрациях менее 50 г/л составляет менее 1% (табл. 5).

При определении ЛС на фоне солей ГК по полосам 1190 и 1260 см^{-1} погрешность определения составила до 10% при концентрациях ЛС выше 20 г/л (для индивидуальных растворов соответствующая погрешность — до 3%).

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

При анализе модельных смесей удобрений на основе солей ГК другой марки, все рассчитанные концентрации ЛС занижены. Полосы 1260 и 1190 см^{-1} дают значительные погрешности, более 15% во всем диапазоне концентраций и соотношений ЛС : гумат. 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 возросла до 20%. При высоких концентрациях ЛС и его двукратном избытке по отношению к соли ГК погрешность наиболее чувствительных полос 1090 и 1040 см^{-1} составила примерно 10%. Таким образом, используя различные соли ГК в качестве градуировочного стандарта, можно количественно (с погрешностью до 20%) определять ЛС в гуматном удобрении.

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

Для оценки содержания соли ГК в смеси с ЛС выбраны характеристические полосы гумата 1560 и 1380 см^{-1} , которые дают наименьшую погрешность определения гумата в растворе. Параметры определения гумата калия Powhumus представлены в табл. 6.

Таблица 6. Параметры определения гумата (Powhumus) по полосам 1560 и 1380 см^{-1} без коррекции базовой линии ($n = 10$, $P = 0.95$)

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

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 определение гумата в смеси с ЛС возможно с меньшей точностью, чем в индивидуальных растворах гуматов, для большинства задач, связанных с определением ЛС в 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 этой работы.

Предложенные ранее методы не позволяли одновременное количественное определение ЛС и гумата в одной и той же смеси без разделения; ГВ, выделенные из смеси, еще загрязнены ЛС, что вносит погрешность в их определение, дополнительно вносимые компоненты влияли на вид спектра, а уровень определяемых концентраций ограничивался пропускающей способностью растворов [22-25]. 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).

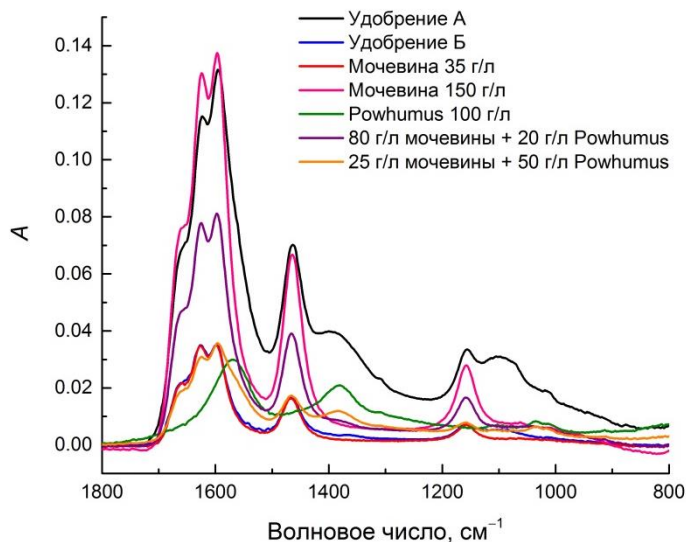
Глава 6 посвящена разработке методики определения мочевины в гуматных удобрениях и солей ГК на фоне мочевины. Самыми интенсивными полосами мочевины являются 1660 (NH_2), 1630 (NH_2), 1600 ($\text{C}=\text{O}$), 1470 ($\text{C}-\text{N}$) и 1160 см^{-1} (NH_2); по их наличию можно судить о присутствии мочевины в смеси. Наибольшая чувствительность определения мочевины достигается при измерениях по полосам 1630 и 1600 см^{-1} (колебания NH_2 и $\text{C}=\text{O}$ соответственно) в диапазоне концентраций 10–100 г/л , а для ГК — 1560 см^{-1} (колебания ароматических $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, COO^-) и 1380 см^{-1} ($\text{C}-\text{N}$ колебания в группах CH_2 и CH_3 ; COO^-) в диапазоне концентраций 10–200 г/л .

Наилучшие по точности результаты определения мочевины на фоне избытка соли ГК достигаются по полосам 1630 и 1600 см^{-1} . На погрешность определения мочевины влияет не только уровень ее концентрации, но и фоновое содержание соли ГК. 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%. Абсолютная погрешность определения мочевины в большинстве случаев отрицательна, особенно для полос 1660, 1600 и 1160

cm^{-1} , которым соответствуют колебания групп $\text{C}=\text{O}$ и NH_2 . Скорее всего, это связано с образованием водородных связей между молекулами мочевины и соли ГК, что приводит к смещению максимумов пиков и, соответственно, к занижению значений найденных концентраций мочевины [26]. В присутствии соли ГК чувствительность определения мочевины сохраняется в рабочем диапазоне концентраций 10–100 г/л.

Гумат калия определяли по полосам 1560, 1380, 1100, 1035 и 1010 cm^{-1} . Наилучший результат достигается по полосе 1380 cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$ в CH_2 , и CH_3 ; COO^-), где погрешность определения не превышает 5% практически во всем диапазоне соотношений компонентов. Однако при концентрациях соли ГК 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 cm^{-1} . Погрешность определения по полосе 1560 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$, $-\text{COO}^-$, ароматические $\text{C}=\text{C}$) 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 cm^{-1} (колебания групп $\text{C}-\text{O}$, $\text{O}-\text{H}$ спиртов, силикатные примеси) неудовлетворительны из-за малой интенсивности полос. Абсолютная погрешность определения в большинстве случаев положительная.

Поскольку у мочевины и солей ГК нет характеристических полос, которые бы не пересекались друг с другом, для расчёта содержания компонентов в модельных удобрениях использовали метод Фирордта. Выбирали полосы, погрешность определения по которым наименьшая: 1630 cm^{-1} (NH_2 -группа) и 1600 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ группа) для мочевины, 1380 cm^{-1} (колебания $\text{C}-\text{H}$ в группах CH_2 и CH_3 ; COO^-) для соли ГК. Для модельной смеси с содержанием мочевины и соли ГК 40 и 20 г/л соответственно рассчитали содержания каждого компонента по методу Фирордта и провели сравнение со значениями, полученными предыдущим методом расчёта. Погрешность определения рассчитывали как разницу с заложенным содержанием соответствующего компонента. Полученные данные с точностью до 1% 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 соли ГК в модельных и коммерческих удобрениях (рис. 2).

Рис. 2. ИК-НПВО-спектры поглощения жидких удобрений А и Б, водных растворов мочевины и гумата Powhumus в средней ИК-области (1800–800 cm^{-1}).

Найденные содержания компонентов в модельных удобрениях хорошо согласуются с введенными количествами веществ. В спектре удобрения А выражены все полосы как мочевины, так и гумата. Спектр удобрения А практически идентичен спектру модельного удобрения 1. 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 1100–1000 см⁻¹. Спектр удобрения Б практически идентичен спектру раствора мочевины 35 г/л с небольшим отличием в интенсивности в области пиков гумата (1380 и 1100 см⁻¹). В этом случае содержание мочевины оказалось на уровне 34 г/л, хотя в составе удобрения мочевина не указана. Содержание гумата оказалось на уровне 5–10 г/л при заявленных 25% (275 г/л).

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. По основным полосам в области 1700–1400 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 1700–1400 см⁻¹. 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 анализу, удобрение А представляет собой концентрированный раствор гумата с мочевиной, что и заявлено производителем. В отличие от этого, удобрение Б представляет собой раствор мочевины с небольшой добавкой гумата, хотя производителем заявлено, что это удобрение — концентрированный раствор гумата без добавления мочевины.

Глава 7 посвящена элементному анализу солей ГК методом ИСП-АЭС. Водные образцы солей ГК без очистки неизбежно будут представлять собой коллоидные растворы с нерастворимыми компонентами. Задачи исследования заключались в оценке (i) насколько возможно использовать прямой ввод таких растворов без разложения в ИСП-АЭС спектрометр и (ii) какие элементы остаются в осадке.

Для определения элементного состава выбрали 5 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 LiBO₂, (4) обработку кипящей азотной кислотой и (5) обработку азотной кислотой при 250°C с использованием микроволнового автоклава. Для оценки точности определяли содержание элементов в 2 стандартных образцах воды и 3 стандартных образцах почвы. Получены результаты для 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) в каждом образце (рис. 3).

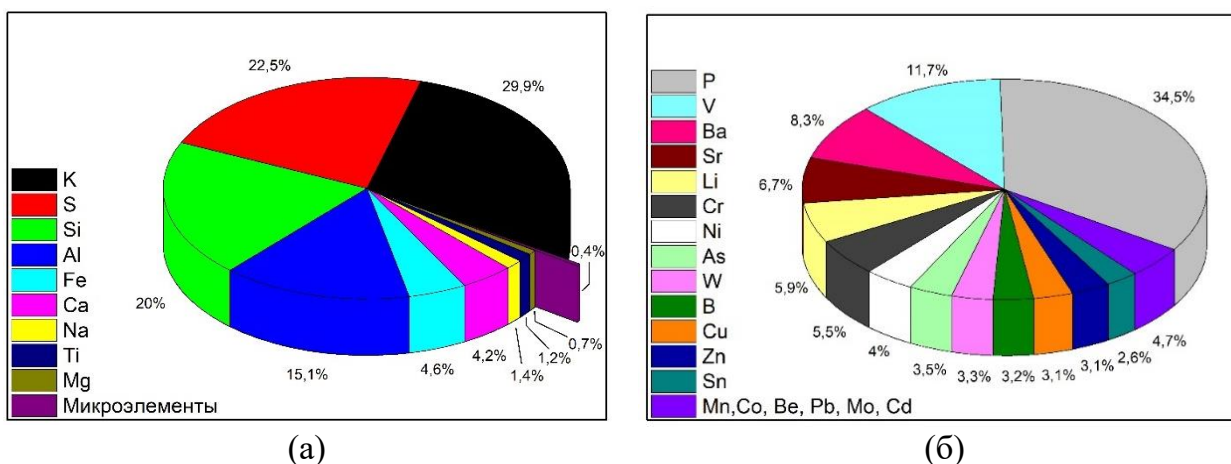


Рис. 3. Содержание основных (а) и микроэлементов (б) (в оксидной форме) в образце гумата калия «Rowhumus». Общее содержание микроэлементов, показанных на диаграмме б, составляет 0.4% образца.

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. 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–сплавление с метабо- ратом 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 этих 17 элементов.

Содержание As, B, Cd, Li, Pb и S не может быть определено методом сплавления. Кипячение солей ГК с азотной кислотой не информативно для оценки общего содержания металлов. Все пять методов подготовки образцов можно использовать только для определения Ca и K. Содержание Cd, Pb, S, а также P, Si, Sn, Ti, V, W и Zn можно определить путем микроволнового разложения с азотной кислотой. Mo 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 прямым вводом водного раствора без центрифугирования, с помощью микроволнового разложения с азотной кислотой или сплавления.

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 кис-

лотой 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.

Основными компонентами минеральной части являются Al, Fe, S и Si. К и Na выступают в качестве противоионов для исследованных гуматов. Ca, Mg, P, Ti и Zn найдены в высоких концентрациях. В малых количествах (менее 0.01%) Be, Cd, Co, Mo, Pb и Sn обнаружены во всех трех препаратах. 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 коллоидных частиц, которые не оседают при центрифугировании, так и в виде более крупных частиц, химически связанных с силикатами.

Для расчета пределов обнаружения и определения взяли за основу российский национальный природоохранный нормативный документ по количественному химическому анализу воды методом ИСП–АЭС ПНД Ф 14.1: 2: 4.135-98. Выбранные методики пробоподготовки позволяют достичь ожидаемых пределов определения для большинства исследуемых элементов, особенно для основных токсичных элементов (As, Cd, Pb и Ni). Показатели точности разработанной методики рассчитаны согласно РМГ 76-2014 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.). Рассчитанные показатели точности, полученные в результате эксперимента в этой работе, не превышают значений показателей, установленных в нормативном документе на метод измерений.

Таким образом, одного метода разложения недостаточно для одновременного определения всех элементов солей ГК. Микроволновое разложение и/или сплавление с метаборатом делают возможным наиболее полное определение (валового) содержания металлов. Анализа водных экстрактов достаточно для определения большинства элементов наряду со стандартными методиками пробоподготовки. Такое поведение объясняет, почему, несмотря на различную природу образцов, получили более высокое содержание некоторых элементов в солях ГК по сравнению с опубликованными данными; не все методики, использованные в предыдущих исследованиях, одновременно полностью позволяют извлечь все элементы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных 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 солях ГК различного происхождения, в дальнейшем необходимо проверить применимость подхода для торфяных и почвенных гуматов. Кроме того, если этот подход будет распространен 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 образцов. 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.

Цитируемая литература

1. *Senesi N., D'Orazio V., Ricca G.* Humic acids in the first generation of EUROSOLS // *Geoderma*. 2003. V. 116. № 3. P. 325.
2. *Madejova J., Komadel P.* Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Infrared methods // *Clay Clay Min.* 2001. V. 49. № 5. P. 410.
3. *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.
4. *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.
5. *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.
6. *Orlov D.S.*, Humic Substances of Soils and General Theory of Humification: Taylor & Francis, 1995. p.
7. *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.
8. *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.

9. *Stevenson F.J.* Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, Second Edition (Stevenson, F. J.) // Journal of Chemical Education. 1995. V. 72. № 4. P. A93.
10. *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.
11. *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.
12. *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.
13. *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.
14. *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.
15. *Chen R., Wu Q.* Modified lignosulfonate as adhesive // Journal of Applied Polymer Science. 1994. V. 52. № 3. P. 437.
16. *Mansouri N., Yuan Q., Huang F.* Characterization of alkaline lignins for use in penol-formaldehyde and epoxy resins // Bioresources. 2011. V. 6.
17. *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.
18. *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.
19. *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.
20. *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.
21. *Roeges N.P.G.*, A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectral of Organic Structures: Wiley, 1994. p.
22. *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.
23. *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.
24. *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.
25. *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.
26. *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.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2 Аналитическая химия:

1. **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.
2. **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.
3. **Karpukhina E.A., Volkov D.S., Proskurnin M.A.** Quantification of Lignosulfonates and Humic Components in Mixtures by ATR FTIR Spectroscopy. // *Agronomy*. 2023. V. 13. № 4. P. 1141. <https://doi.org/10.3390/agronomy13041141>. ИФ (Web of Science, JIF) – **3.30**. 65%. 2.012 п.л.
4. **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.

Благодарности

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность научному руководителю, заведующему кафедрой аналитической химии, д.х.н., доц., проф. РАН Проскурнину Михаилу Алексеевичу и к.х.н., в.н.с. Волкову Дмитрию Сергеевичу за помощь в постановке задач, обсуждении результатов исследований, а также за проявленное терпение и поддержку; заведующей лабораторией природных гуминовых систем, д.х.н., г.н.с. Перминовой Ирине Васильевне за помощь и консультацию по тематике работы и предоставленные образцы гуминовых веществ; сотруднику Аналитического центра МГУ им. М.В.Ломоносова Кошелевой Анне Евгеньевне за помощь в статистической обработке данных элементного анализа; коллегам, друзьям и родным за помощь и моральную поддержку.

Автор выражает благодарность Российскому научному фонду и Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку выполненных исследований в рамках грантов РНФ 16-14-00167 и 19-13-00117, РФФИ 20-33-70211.