

Анализ торфа и количественное определение органического углерода методом окситермографии

м.н.с. Сараева Анастасия Евгеньевна

Лаборатория химических сенсоров и определения газообразующих примесей

Введение

Состав органической части природных веществ всегда интересовал исследователей различных областей науки. Например, в агрохимии одним из ключевых показателей плодородия почв служит содержание органических веществ (ОВ), а именно – гуминовых (ГВ). До сих пор ведутся споры и появляются противоречивые сведения о точности методов их выделения, идентификации и определения (особенно химического). Чаще всего, общее содержание ОВ почв определяют косвенными химическими методами с применением трудоемких операций, часто не позволяющих провести валидацию полученных результатов. Однако с появлением новых аналитических приборов возможности экспериментальной химии значительно расширились. Неоспоримым плюсом современных инструментальных методов является то, что они позволяют получать полную информацию в реальное время не только в лаборатории, но и в полевых условиях с применением малогабаритных приборов.

Нехватка стандартных образцов (СО) определения ОВ почв и грунтов является огромной проблемой, так как известные методы химии – косвенные, и калибровка приборов, их эффективная работа зависят от наличия подобных анализируемому объекту образцов. Поэтому цель работы: разработка методологии экспрессного «безреагентного» анализа твердых природных объектов (прежде всего – торфяных почв) и подходов для идентификации фракции ОВ, соответствующей ГВ торфа, и количественного определения органического углерода (ООУ) методом окситермографии – термоокислительной спектроскопии [1]. Предлагаемый метод относится к современному направлению «зеленая химия». Это научное направление в химии, к которому можно отнести любое усовершенствование химических процессов, которое положительно влияет на окружающую среду. После выполнения анализа методом окситермографии нет необходимости в утилизации химических реактивов. Существенным преимуществом является то, что в качестве реактива используется кислород воздуха, который доступен повсеместно и абсолютно ничего не стоит. В данной экспериментальной установке впервые наряду с регистрацией изменения концентрации кислорода [2] в потоке бинарной смеси газов регистрируется изменение содержания диоксида углерода, что позволяет говорить о многомерности термоокислительного спектра.

Метод окситермографии наиболее перспективен для анализа торфа и продукции из него, поскольку он и содержащиеся в нем ГВ горючи и легко окисляются на воздухе даже при низких температурах. Это экспрессный метод, «безреагентный», требует малые навески.

Составлен следующий план исследования, в котором ключевыми этапами явились:

1. Выбор препарата ГВ аналогичного анализируемым торфяным почвам;
2. Идентификация ГВ и торфа методом ИК-спектроскопии;
3. Определение содержания ОУ в выбранном препарате ГВ альтернативным методом пиролизной хроматографии;
4. Экспериментальный выбор оптимальных условий проведения эксперимента;
5. Испытания препарата ГВ методом окситермографии для разработки лабораторного стандартного образца и определение его метрологических характеристик.
6. Проведение анализа природных образцов.

Основная часть

Для работы был выбран препарат ГВ (гуминовых кислот) производства ООО «НПЦ «Эврика» Государственного аграрного университета Северного Зауралья, Тюмень, РФ [3].

Работа проводилась на разработанной в ГЕОХИ РАН установке окситермографа [1,2] в новой комплектации – с двумя сенсорными датчиками для регистрации сигнала – «кислородным» и «СО₂». Предложен многоступенчатый температурный режим для

окисления торфяных проб (диапазон температур 100-400°C). Оптимизирована масса навески – 3-6 мг. Работа в основном выполнена с датчиком «кислорода». На этом этапе работы по датчику «CO₂» проверяли правильность регистрации сигнала «органический углерод».

Полученные результаты

Определено содержание органического углерода в ГВ Тюмень: C_o, % = 44.7±0.3 (n = 5, P = 0.95), s_r = 0.01. Результат согласуется с данными пиролизной хроматографии, где получено (%): C_o = 44.5±3.3.

Показано, что ИК-спектры ГВ и образцов торфяных почв идентичны и основные линии совпадают, наблюдается только некоторое различие по количественному составу. Поэтому возможна идентификация ГВ методом окситермографии. Ниже приведен спектр торфа массой бмг, на которой видно, что окисление происходит в интервале 100-300°C:

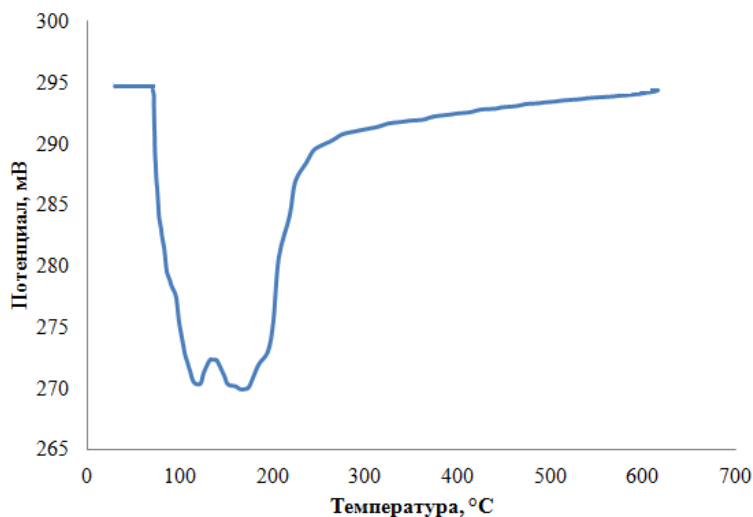


Рис.1.

Пример

термоокислительного спектра торфа (ось Y – содержание кислорода в потоке воздуха, выходящего из реактора, в котором происходит программируемый нагрев образца (отн. едн. – мВ); ось X – температура образца).

Выводы

1. Экспериментально определено, что температурный интервал окисления торфа лежит в пределах 100-400°C, и он ниже, чем у почв (200-700°C).
2. Выбран препарат для дальнейшего применения его в качестве лабораторного образца сравнения для калибровки прибора и определения органического углерода в твердых природных объектах (грунты, растительные и животные остатки).
3. Для разработки методики определения ОУ в почвах необходим многоступенчатый режим окисления образцов и развитие методов обработки термоокислительных спектров (метод главных компонент (МГК)).

Работа продолжается.

Автор благодарит проф. Б.К.Зуева и А.В. Михайлову за помощь в работе.

Список литературы

1. Зуев Б.К. Устройство для определения органических веществ в жидких и твердых образцах. Патент RU 84566 U.
2. Зуев, Б.К., Поликарпова П.Д., Филоненко В.Г., Коротков А.С., Сараева А.Е.. Пробоотбор и определение гиалуриновой кислоты на иммитаторе кожи человека методом окситермографии. Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74, № 3, с.315-220
3. Сараева А.Е., Федотова О.В., Фадейкина И.Н. Исследование препарата ГВ методами окситермографии и ИК-спектроскопии. В сборнике: Актуальные проблемы почвоведения, экологии и земледелия. Сборник докладов XV Международной научно-практической конференции Курского отделения МОО «Общество почвоведов имени В.В. Докучаева». 2020. С. 342-345.