

## Глава 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ

### 3.1 Определение элементного состава препаратов гумусовых кислот в расчете на беззольную безводную пробу

Принимая во внимание изложенные в обзоре литературы методические проблемы элементного анализа гумусовых кислот, связанные с отсутствием адекватных образцов сравнения и наличием неорганической части в составе выделяемых препаратов, в нашей работе было проведено специальное межлабораторное исследование для оценки воспроизводимости данных прямого определения элементов (CHN). Для этой цели тринадцать выделенных препаратов с различным содержанием зольных элементов были проанализированы в трех независимых лабораториях – кафедры органической химии Химического факультета МГУ, аналитического отдела Института высокомолекулярных соединений РАН (ИВС) и кафедры водной химии Технического университета Карлсруэ (ТУК, ФРГ)\*.

Для пересчета получаемых данных на беззольную безводную пробу было проведено определение равновесной влажности препаратов и содержания в них минеральных компонентов (зольности). Правильность результатов определения зольности контролировали, сопоставляя экспериментально определенную общую зольность с рассчитанной из данных ИСП-АЭС по компонентному составу минеральной части гумусовых кислот.

Полученные результаты были использованы для разработки схемы обработки данных элементного анализа гумусовых кислот, позволяющей определять элементный состав в расчете на беззольную безводную пробу гумусовых кислот. Несмотря на кажущуюся тривиальность данной задачи, подобная экспериментально обоснованная схема предложена нами впервые. При ее разработке принимали во внимание две наиболее употребимые схемы анализа гумусовых кислот. Одна из них включает определение кислорода по разности массы беззольной, безводной пробы и суммы CHNS, а другая – его прямое определение. Оба варианта предложенной схемы обработки данных были в дальнейшем использованы для расчета элементного состава использованных в работе препаратов. Правильность всех прямых

---

\* Все анализы в Техническом университете Карлсруэ были выполнены автором данной работы.

определений оценивали по близости получаемой для каждого препарата суммы (СНН, S, O, зола, гигроскопическая вода) к 100 %.

### 3.1.1 Определение СНН, S и O

Определение СНН во всех использованных в работе препаратах гумусовых кислот проводили методом автоматического полумикроанализа. 13 препаратов гумусовых кислот было проанализировано на трех анализаторах – Carlo Erba-Strumentazione (МГУ), Vario EL (ИВС), Heraeus-Rapid-O (ТУК). В качестве образца сравнения во всех лабораториях использовали ацетанилид. Сводные данные по внутри и межлабораторной воспроизводимости приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Характеристики внутрилабораторной ( $s_r^{\text{лаб}}$ ) и межлабораторной ( $s_r^{\text{межлаб}}$ ) воспроизводимости данных по прямому определению элементов в составе препаратов гумусовых кислот

Элемент	$s_r^{\text{лаб}}$ , % отн.			$s_r^{\text{межлаб}}$ , % отн
	МГУ	ТУК	ИВС	
С	1.9	0.9	1.7	2.4
Н	3.8	1.6	2.5	7.1
N	4.6	4.6	5.5	19.7
O	2.0	–	–	–
S	9.3	–	–	–

Определение S проводили по методу Шенигера (сжиганием в колбе с кислородом) на 11 препаратах. (МГУ).

Прямое определение O проводили в ТУК на анализаторе Heraeus-Rapid. Использовали два образца сравнения – ацетанилид и сульфаниловую кислоту.

Как видно из данных, приведенных в табл. 3.1, наилучшая воспроизводимость наблюдалась для данных по углероду: значения  $s_r$  составляли от 1 до 2 (%отн). Для водорода этот показатель существенно выше, достигая 10-13%. Наихудшей воспроизводимостью характеризуются данные по содержанию азота и серы. Полученные результаты в целом согласуются с тенденциями, описанными в литературе [Huffman and Stuber, 1985; Rice and MacCarthy, 1990].

Сопоставимость данных по СНН характеризовали попарно по t-критерию. В случае определения С и N она была удовлетворительной для всех трех лабораторий, для Н сопоставимыми были только данные ИВС и

ТУК, в то время как между данными МГУ и двумя другими сериями наблюдались статистически значимые различия.

Основная причина плохой воспроизводимости данных по содержанию водорода – значительный вклад водорода гигроскопической воды, присутствующей в пробе, в определяемую величину. Так, при влажности пробы 10 % водород воды составляет около 1 % (масс.) или 20-25 % от абсолютной величины общего содержания водорода в пробе гумусовых кислот. При этом следует отметить, что коррекция первичных данных по общему содержанию водорода на влажность пробы, выполненная для результатов ИВС и ТУК, практически не повлияла ни на диапазон изменения, ни на среднюю величину  $s_r$  (6 % для скорректированных данных по сравнению с исходными 4.5 %). Это может быть связано с тем, что содержание гигроскопической воды, в свою очередь, существенно зависит от атмосферной влажности. Поскольку определение влажности и CHN весьма редко выполняется одновременно, изменение атмосферной влажности может приводить к значительным погрешностям результатов анализа. Для улучшения воспроизводимости данных по содержанию водорода определение CHN и влажности пробы нужно выполнять в один день.

Наиболее вероятная причина низкой воспроизводимости данных по содержанию азота и серы – отсутствие адекватных образцов сравнения, связанное с низким содержанием этих элементов в гумусовых кислотах.

Использование для прямого определения O двух разных образцов сравнения – ацетанилида и сульфаниловой кислоты – показало систематическое занижение результатов, рассчитанных по ацетанилиду, на 14 % (отн.). Для оценки адекватности использованных образцов сравнения было проведено сопоставление с данными по содержанию кислорода, рассчитанным по разности (масса безводной беззольной пробы за вычетом CHNS). Оказалось, что данные, рассчитанные по разности, гораздо ближе к найденным по сульфаниловой кислоте. Это позволяет сделать вывод о неприменимости ацетанилида в качестве образца сравнения для определения O в гумусовых кислотах и целесообразности использования образцов сравнения с содержанием O на уровне 20-30%, что соответствует его содержанию в гумусовых кислотах.

Для результатов прямого определения O  $s_r$  лежит в пределах 1-10% (отн.). Разброс данных, как и в случае с водородом, связан с наличием гигроскопической воды в образце, однако диапазон значений  $s_r$  гораздо уже. Это объясняется высоким массовым содержанием O в органической части гумусовых кислот, что делает данные по содержанию O менее чувствительными к величине колебаний содержания гигроскопической воды.

### 3.1.2 Определение влажности

Влажность исследуемых препаратов гумусовых кислот определяли по обратному набору веса предварительно высушенной пробы согласно [Abbt-Braun et al., 1990]. Навески препаратов гумусовых кислот высушивали в вакууме при нагревании (45°C) в течение 24 часов. Типичная кривая набора массы высушенным препаратом гумусовых кислот приведена на рис. 3.1. Результаты определения влажности для одиннадцати препаратов приведены в табл. 3.2.

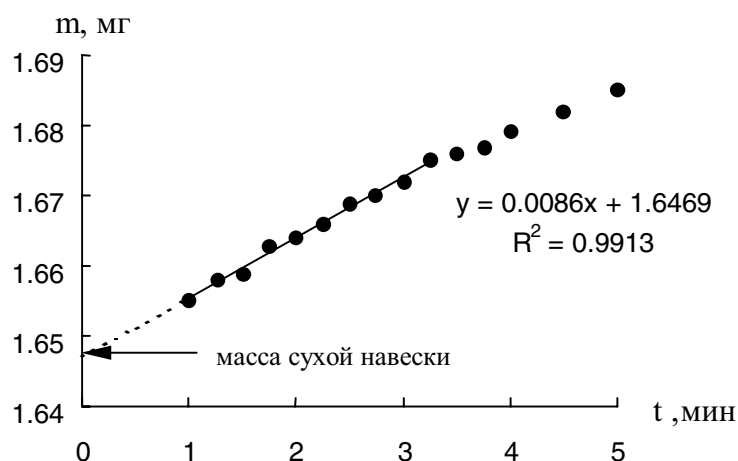


Рис. 3.1. Набор массы высушенным препаратом SHF-Co94 на воздухе.

Результаты определения влажности в 30 препаратах гумусовых кислот различного происхождения и фракционного состава приведены в Приложении 3.1. Во всех исследованных препаратах она колебалась в довольно узких пределах от 6 до 12%. Данные характеризовались хорошей воспроизводимостью: значения  $s_r$  находились в диапазоне от 1 до 7% (отн). При этом наблюдалась довольно отчетливая взаимосвязь между содержанием зольных элементов и влажностью препаратов. Так, максимальная влажность (10-12%) была характерна для наиболее зольных (7-22%) препаратов ГК почв, в то время как для низкозольных препаратов она не превышала 6-8%. Особо следует отметить, что обратный набор воды высушенными образцами происходит очень быстро – до 30% за 5 минут. Это говорит о том, что анализ высушенных образцов без уравнивания их с влагой атмосферного воздуха может приводить к существенным ошибкам из-за разного количества воды, поглощаемой пробой из воздуха в процессе ее подготовки к анализу. По-видимому, более целесообразным является использование воздушно-сухих образцов с дальнейшим учетом влажности, как рекомендовано авторами [Huffman and Stuber, 1985; Abbt-Braun et al., 1990]. Однако данный

подход имеет другой недостаток – зависимость получаемых результатов от влажности атмосферного воздуха. Особенно чувствительны к этому фактору результаты определения водорода, как это уже отмечалось при обсуждении сопоставимости данных, полученных разными лабораториями.

Принимая во внимание, что весь диапазон колебания содержания воды составляет 6-12%, нам представляется целесообразным использовать найденное среднее значение – 8% для корректировки результатов прямого определения  $\text{CHNSO}$ , если нет экспериментальных данных по влажности препаратов. С нашей точки зрения, корректировка на “среднюю влажность” позволит получать гораздо более достоверные данные по элементному составу гумусовых кислот, чем при игнорировании влажности в расчетах из-за отсутствия результатов соответствующего анализа.

Изложенный выше подход мы использовали в своей работе, проводя обязательную корректировку данных элементного анализа на экспериментально определенную влажность или на “среднюю влажность” 8% для препаратов с неизвестным содержанием гигроскопической воды.

### **3.1.3 Определение общей зольности и состава зольных элементов**

Наличие зольных элементов во всех выделенных препаратах гумусовых кислот делает обязательным их анализ на зольность. Полученную величину затем используют при расчете элементного состава беззольной пробы гумусовых кислот.

Зольность всех исследованных в работе препаратов гумусовых кислот определяли методом ручного сжигания в лаборатории полумикроанализа МГУ. Оптимальность условий определения контролировали, проводя для нескольких проб сжигание по различным регламентам. Это позволило установить, что стандартные условия анализа металлоорганических соединений (750°C, 20 минут, [Гельман, 1987]) не обеспечивают полноту сгорания гумусовых кислот – необходимо “дожигание” до постоянного веса еще в течение 20 минут. Для сравнения в табл. 3.3. приведены результаты определения зольности по стандартной методике и с доведением до постоянного веса для трех исследуемых образцов гумусовых кислот.

Учитывая приведенные данные, зольность всех препаратов гумусовых кислот определяли по регламенту, предусматривающему сжигание пробы в течение 40 минут. Содержание золы в исследованных препаратах составляло от 0.1 до 60 % (Приложение 3.1).

Результаты определения зольности препаратов гумусовых кислот  
(приведены средние величины) по различным регламентам  
сожжения пробы ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

Препарат	Зольность, %	
	по станд. методике	с дожиганием
PHF-T1H94	$11 \pm 1.7$	$4.7 \pm 0.5$
SHF-Co94	$18.6 \pm 1.5$	$8.7 \pm 0.7$
AHF-SSh2	$30 \pm 2.5$	$23 \pm 1.5$

Данные по содержанию золы во всех исследованных препаратах приведены в Приложении 3.1. Они характеризуются довольно плохой воспроизводимостью: величина  $s_r$  лежит в диапазоне 10-20% (отн.). Это может быть связано с тем, что оба использованных регламента сожжения пробы не обеспечивают полного сгорания органического вещества. Кроме того, как уже указывалось при анализе литературных данных, определяемая масса несгораемого остатка может существенно зависеть от качественного состава зольных элементов. В частности, присутствие щелочных металлов может приводить к образованию термостойких карбонатов, вызывая недоопределение углерода органической части гумусовых кислот.

Для выяснения данного вопроса нами было проведено определение состава зольных элементов. При этом учитывали, что высокая зольность могла быть обусловлена двумя причинами. Во-первых, неполным обессоливанием препаратов (в данном случае преобладающим зольным элементом будет натрий). Во-вторых, наличием минеральных компонентов, неотделимых от органической части гумусовых кислот при помощи процедур, использованных при выделении препаратов.

Расчет компонентного состава минеральной части был проведен для 43 препаратов гумусовых кислот различного происхождения на основании данных АЭС-ИСП. Для этой цели определяли содержание элементов в растворах препаратов известной концентрации. Из полученных данных рассчитывали молярное содержание соответствующего элемента в исходном препарате. Затем на основании химических свойств элемента делали предположение о форме, в которой он присутствует в золе. Для каждого элемента определяли массу зольной формы в расчете на единицу массы препарата гумусовых кислот и рассчитывали суммарную массу золы по данным АЭС-ИСП. Полученные величины соотносили с результатами прямого определения зольности.

Учитывая трудность разложения соответствующих карбонатов, считали, что все щелочные металлы в условиях определения превращаются в карбонаты, а остальные элементы – в оксиды. Однако необходимо было принять во внимание наличие в золе кислотных оксидов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), которые могут реагировать с карбонатами с выделением углекислого газа:



Поэтому содержание золы (Ash) в гумусовых кислотах из данных АЭС-ИСП рассчитывали для двух крайних случаев: (1) реакция кислотных оксидов с карбонатами отсутствует ( $\text{Ash}_{\text{max}}$ ) и (2) кислотные оксиды реагируют с карбонатами в соотношении 1:1 ( $\text{Ash}_{\text{min}}$ ). Полученные результаты приведены в табл. 3.3.

Проведенные исследования показали, что основными зольными элементами в исследованных препаратах гумусовых кислот являются Na, K, Ca, Si. При этом Ca преобладает в ряде нефракционированных препаратов гумусовых кислот торфа, донных отложений и почв, в ФК лугово-черноземной и дерново-подзолистой почв, тогда как Si – в препаратах гумусовых кислот вод и водных вытяжек из почв. Принимая во внимание, что процедура выделения препаратов гумусовых кислот почвенного раствора включала в себя фильтрование через 0.45 мкм мембранный фильтр, можно сделать вывод о том, что кремнеземные фрагменты прочно связаны с гумусовыми кислотами, а не являются механическими примесями. Это может указывать на то, что значительная часть экстрагирующихся гумусовых кислот представлена их комплексами с глинистыми минералами.

Относительно высокое содержание Na оказалось характерно для препаратов РОВ природных вод. Для остальных препаратов содержание карбоната натрия в золе (в расчете на определенную зольность) составляло 0-10% (высокозольные препараты) и 20-53% (низкозольные торфяные препараты). Это говорит о том, что обессоливание прошло достаточно полно, а зольность препаратов преимущественно обусловлена элементами, прочно связанными с гумусовыми кислотами и не отделяющимися в ходе использованных процедур выделения.

Таблица 3.3

Состав и содержание зольных форм элементов, входящих в минеральную часть препаратов гумусовых кислот

Элемент	Содержание зольной формы элемента в препарате ГФК, мг/г ОВ												Ash, %	
	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si	Ti	Mn	Zn	B	Cu	мин.-	экс.
Форма	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	макс.	
<b>ГФК торфа</b>														
PHF-TMu4L	4.5	1.5	0.4	0.1	1.1	1.3	5		0.13	0.0		0.03	1.1-1.4	0.0
PHF-T4H94	4.4	22	34	6.4	5.9	3.3	24		0.23	2.0	0.9	0.31	8.6-10	1.5
PHF-T5H94	10.3	5	32	6.9	2.9	2.6	22		0.35	0.6		0.10	6.7-8.3	3.0
PHF-T6H94	17.4	17	73	16.4	7.6	2.7	45		0.32	1.1	3.4	0.23	15-18	3.3
PHF-TH94	2.9	5	32	2.8	2.2	0.8	18		0.26	0.4		0.10	5.2-6.5	1.4
PHF-TTL94	5.2	10	15	2.9	2.5	3.6	12		0.27	0.5		0.17	4.4-5.3	2.1
<b>ГК торфа</b>														
PHA-THTO	71.4	н/о	0.9	0.2	1.0	0.3	6	0.1	0.36	0.03	0.5	0.02	8.1-8.9	12.3
PHA-TH8	30.2	н/о	0.6	0.1	1.0	0.2	3		0.14	0.01	0.2	0.01	3.4-3.5	4.8
<b>РОВ торфа</b>														
PDOM-TT	6.1	20.2	2.6	0.4	0.3	0.1	5		0.11	0.05	0.8	0.01	1.5-3.5	3.3
<b>ГФК почв</b>														
SHF-PMu9	0.7	14	9	12.5	15.7	18.7	107	1.2	0.29	0.4	2.1	0.14	17.-18	27.5
SHF-TMu12	0.08	14	53	15.3	5.5	16.8	18	1.2	0.47	0.5		0.15	11-12	5.9
SHF-Co94	2.5	8	24	2.2	1.9	0.6	18		0.19	0.3		0.10	4.0-5.7	5.3
<b>ГК почв</b>														
SHA-Pw94	14.9	н/о	0.3	0.1	1.4	2.2	1	0.2	0.05	0.01	0.0	0.02	2.0-22	11.7
SHA-Pw96	39.0	н/о	0.8	0.3	2.9	3.1	5	0.4	0.24	0.03	0.2	0.03	5.2-7.9	9.4
SHA-Pp96	58.8	н/о	1.6	1.4	6.8	2.5	16	0.3	0.30	0.15	0.3	0.05	8.8-22	21.2
SHA-Pg94	14.1	н/о	0.5	1.0	5.9	3.0	11	0.2	0.06	0.02	0.1	0.03	3.3-3.6	22.2
SHA-Pg96	49.8	н/о	0.9	0.7	4.4	1.5	11	0.1	0.28	0.06	0.3	0.05	6.9-15	11.2
SHA-Gw94	45.2	н/о	1.2	0.3	2.0	0.9	4	0.1	0.21	0.04	0.2	0.04	5.4-5.5	0.9
SHA-Cm94	83.6	н/о	1.7	0.4	1.8	0.6	8	0.1	0.46	0.05	0.6	0.10	9.7-9.8	4.5
SHA-CtV94	48.4	н/о	0.9	0.2	0.7	0.2	5		0.23	0.03	0.4	0.04	5.5-5.6	7.4
<b>ФК почв</b>														
SFA-Pw96	6.2	170.0	1.3	0.2	0.8	0.4	14	0.1	0.17	0.07	1.2	0.02	1.4-19	8.4
SFA-Pp96	18.6	963.1	13.9	0.4	1.7	0.6	47	0.1	0.52	0.10	3.3	0.16	4.9-10	2.4
SFA-Pg96	25.5	21.5	9.4	0.5	2.9	1.9	100	0.2	0.56	0.29	9.6	0.09	10-17	6.9
SFA-Gw94	9.5	330.5	10.5	2.0	2.2	1.8	9	0.1	0.36	0.46	6.3	0.10	1.1-37	16.9
<b>ГФК почвенного раствора</b>														
SDHF-Pw96	72.3	1.8	8.6	1.2	3.5	1.9	2328	0.4	1.37	0.39	2.7	0.13	233-255	60.4
SDHF-Pp96	29.2	1.9	4.8	1.5	1.6	0.7	618	0.2	0.95	0.15	1.6	0.14	62-66	46.7
SDHF-Pg96	30.4	1.6	7.1	1.0	3.9	1.6	921	0.3	2.12	0.28	3.2	0.22	92-97	30.8



Элемент	Содержание зольной формы элемента в препарате ГФК, мг/г ОВ												Ash, %	
	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si	Ti	Mn	Zn	B	Cu	мин.-	экс.
Форма	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	макс.	
<b>ГК углей</b>														
CHA-AGK	18.5	16	18	0.8	16.6	33.4	27	2.4	0.38	0.4		0.19	11-13.4	14.6
CHA-ALD	3.9	17	24	3.5	4.6	11.7	24		0.54	1.3	8.2	0.61	8.2-9.9	27.0
CHA-RO	46.9	n/o	1.7	0.3	1.4	1.8	5	0.1	0.27	0.02	0.3	0.02	5.7-5.8	9.5
<b>ГФК природных вод</b>														
AHF-RND11	19.4	61	130	19.4	8.6	2.4	89		1.36	2.3		0.71	27-33	19.2
AHF-RND14	4.2	52	50	18.7	20.0	15.1	1141		1.30	1.3	15.6	0.63	127-132	57.6
AHF-MMu7	8.9	31	82	10.8	5.9	2.1	424		0.77	1.8	5.0	0.64	52-57	48.0
AHF-MMu8	16.8	39	64	10.5	6.6	1.9	139		1.43	1.4	18.7	0.70	25-30	18.0
AHF-SSh1	4.7	31	111	7.4	4.9	1.0	412		0.81	2.0	3.8	0.55	51-58	19.6
<b>РОВ природных вод</b>														
ADOM-SMu4	94.0	67	78	57.8	0.9	7.2	84		1.16	1.4		0.63	33-39	19.6
ADOM-SMu8	86.8	181	113	47.1	15.4	10.0	170		2.60	5.0		2.14	51-63	30.7
<b>ГФК донных отложений</b>														
BHF-SMu2	0.0	12	9	2.2	6.9	19.8	23		0.40	0.5		0.28	6.5-7.4	6.0
BHF-RND13	2.7	17	24	4.0	3.2	2.4	26		0.51	0.9		0.33	6.2-8.0	4.0
BHF-RLuh	0.6	57	65	12.7	12.4	90.3	151		2.77	3.8	11.8	0.82	35-41	35.0

n/o – содержание К не определяли, т.к. образцы для ИСП готовили в растворе КОН.

Как уже указывалось выше, полученные результаты по составу минеральной части гумусовых кислот были использованы для расчета содержания их зольных форм, что позволило оценить величину минимальной ( $Ash_{min}$ ) и максимальной ( $Ash_{max}$ ) зольности препаратов. Сопоставление полученных величин с экспериментально определенной зольностью ( $Ash_{exp}$ ) приведено на рис. 3.2.

Как показывают регрессионные уравнения, приведенные на рис. 3.2, величина минимальной зольности (рассчитанной с учетом реакции с  $SiO_2$ ) хорошо аппроксимирует экспериментальную зольность, в то время как расчет  $Ash_{max}$  дает завышенные значения зольности, особенно для высокозольных образцов с повышенным содержанием кремния. Это может указывать на предпочтительность второго пути образования несгораемого остатка, – с разложением карбонатов при реакции их с  $SiO_2$ .

Наблюдаемая хорошая сходимость экспериментальных и расчетных данных по определению зольности позволяет сделать вывод о правильности метода ручного сжигания при использовании регламента МГУ,

предусматривающего прокаливание пробы гумусовых кислот при 850°C в течение 40 минут.

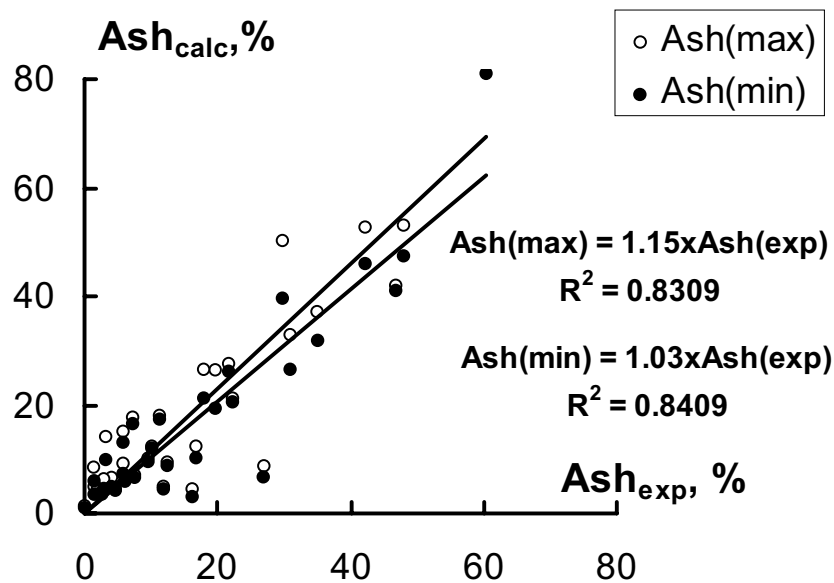


Рис. 3.2. Зависимость между экспериментально определенной зольностью ( $Ash_{exp}$ ) 43 препаратов гумусовых кислот и рассчитанной двумя способами из данных ИСП-АЭС ( $Ash_{calc}$ ) – с учетом реакции с  $SiO_2$  ( $Ash_{min}$ ) и без ( $Ash_{max}$ ).

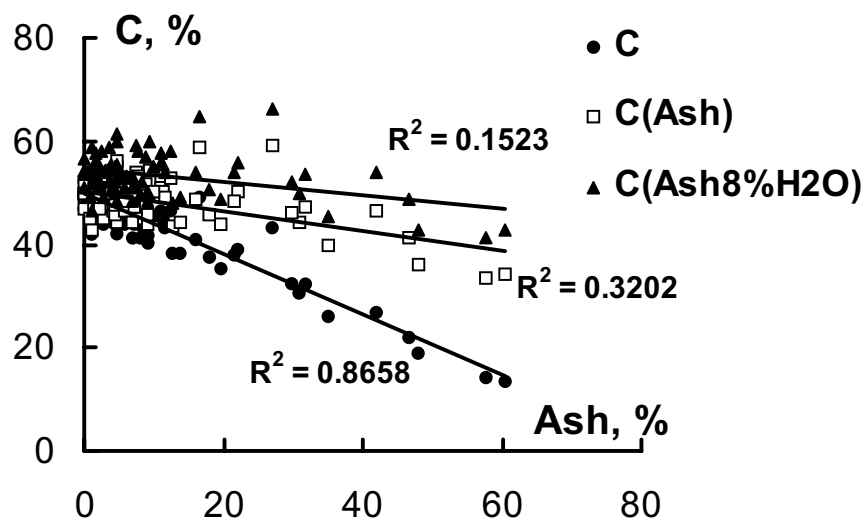


Рис. 3.3. Зависимость содержания углерода от зольности препаратов:

C – содержание углерода, определяемое на анализаторе,  
 C(Ash) – скорректированное на зольность,  
 C(Ash8%H<sub>2</sub>O) – скорректированное на зольность и среднюю влажность 8 %.

Для подтверждения данного вывода была проанализирована зависимость содержания углерода, определяемого на анализаторе (C), от зольности пробы и сопоставлена с таковыми для содержания углерода, скорректированного только на зольность пробы (C(Ash)) и на зольность и среднюю влажность 8 % (C(Ash8% $H_2O$ )) (рис. 3.3).

Предполагалось, что если масса несгораемого остатка обусловлена в основном оксидами и силикатами металлов и оксидом кремния, то коррекция на зольность должна устранять корреляцию между содержанием углерода и зольностью. Если же в процессе сжигания пробы происходит недоопределение углерода из-за образования термостойких карбонатов или имеет место недожигание органического вещества, то корреляция между содержанием углерода и зольностью должна сохраняться и для скорректированных значений.

Как видно из рис. 3.3, введение коррекции на зольность практически устраняет зависимость содержания углерода от зольности (квадрат коэффициента корреляции снижается от 0.87 до 0.32). Еще большего эффекта удастся добиться при коррекции не только на зольность, но и на влажность ( $R^2$  уменьшается до 0.15), что свидетельствует о статистической незначимости корреляции между скорректированным содержанием углерода и зольностью пробы.

#### **3.1.4 Схема обработки данных элементного анализа для расчета элементного состава гумусовых кислот**

Применение описанного выше комплекса методик, включая прямое определение кислорода, для анализа представительной выборки препаратов гумусовых кислот различного происхождения (~30 препаратов) позволило выполнить весьма важное условие для разработки корректной процедуры расчета элементного состава гумусовых кислот, а именно, сформировать “переопределенный” блок данных. Это означает, что благодаря использованию метода прямого определения кислорода, все элементы органической части (CHNOS) удалось определить напрямую, не прибегая к стандартной процедуре расчета содержания кислорода по разности. Данное обстоятельство позволяет независимо определить – рассчитать по разности – содержание каждого из элементов при известной зольности и влажности препаратов. При этом одной из самых сложных проблем, как будет показано ниже, является корректный учет влияния влажности пробы на результаты прямого определения кислорода.

При разработке схемы обработки первичных данных элементного анализа исходили из тех соображений, что масса анализируемого препарата

гумусовых кислот складывается из массы органической части, состоящей из CHNOS, и массы неорганической части, состоящей из гигроскопической воды и зольных элементов. Математически это можно записать с помощью простого выражения:

$$100 \% = C \% + H \% + N \% + O \% + S \% + H_2O \% + Ash \% \quad (3.3)$$

Следовательно, критерием правильности результатов элементного анализа гумусовых кислот может служить близость суммы прямых определений всех элементов, зольности и влажности к 100 %. Однако до проведения такого суммирования необходимо учесть, что в условиях автоматического микроанализа водород гигроскопической воды определяется вместе с водородом органической части, то есть  $H_{dir} = H_{org} + H_{H_2O}$ . Теоретически, то же самое справедливо и для определения кислорода, то есть  $O_{dir} = O_{org} + O_{H_2O}$ . Следовательно, данные анализатора по содержанию Н и О нужно сначала скорректировать на влажность, то есть вычесть из них содержание  $H_{H_2O}$  и  $O_{H_2O}$ , соответственно.

Результаты предложенной процедуры, выполненной с учетом и без учета кислорода воды для тридцати препаратов, проанализированных в МГУ и ТУК, приведены на рис. 3.4. Обращает на себя внимание, что коррекция данных прямого определения О на влажность путем вычитания кислорода экспериментально определенной гигроскопической воды приводит в среднем к занижению результатов анализа, – среднее суммы определений составляет 95%. Исключение процедуры коррекции на кислород воды дает завышенные результаты – среднее суммы определений составляет 104%.

Для дальнейшего выяснения корректности процедуры вычитания кислорода гигроскопической воды из данных прямого определения кислорода было проведено сопоставление содержания кислорода, определяемого на анализаторе ( $O_{dir}$ ), и рассчитанного по разности ( $O_{\Delta}$ ) (рис. 3.5). Оказалось, что данные прямого определения кислорода превышают рассчитанные по разности в среднем на 3.3% абс. При этом данные прямого определения, скорректированные на кислород гигроскопической воды ( $O_{dir} - O(H_2O)$ ), ниже рассчитанных по разности в среднем на 4.7% абс.

Это свидетельствует о некорректности процедуры учета влияния гигроскопической воды на результаты прямого определения кислорода путем арифметического вычитания кислорода воды. Наиболее вероятной причиной этому может быть обстоятельство, которое мы особо подчеркивали при рассмотрении методических аспектов прямого определения кислорода, а

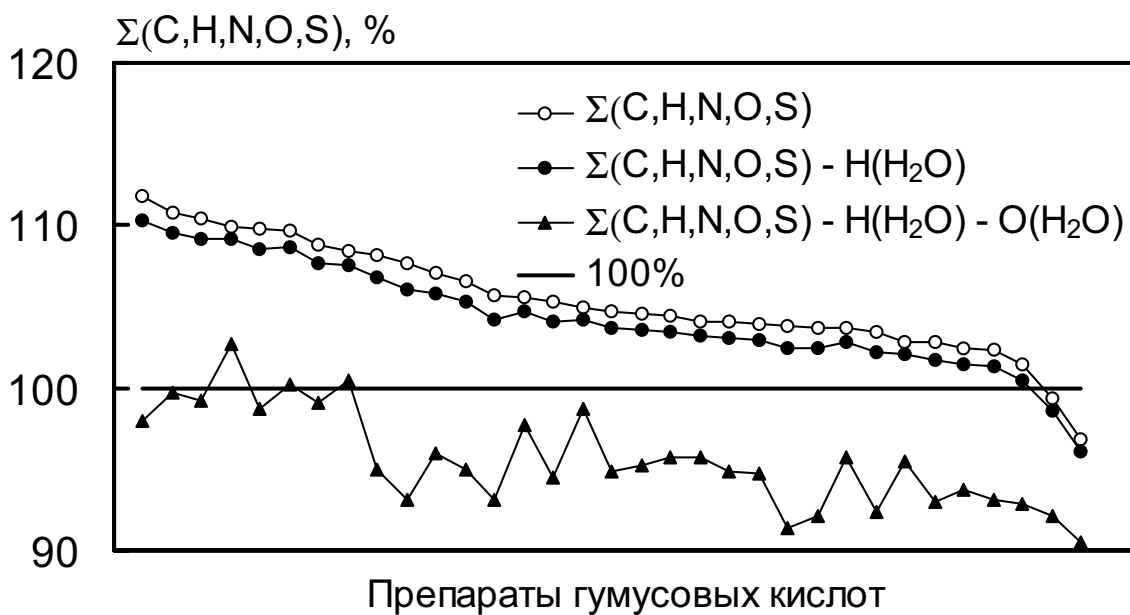


Рис. 3.4. Суммарное содержание элементов в беззольной безводной пробе гумусовых кислот;  
 $\Sigma(\text{C,H,N,O,S})$  – без коррекции на Н и О воды;  
 $\Sigma(\text{C,H,N,O,S}) - \text{H}(\text{H}_2\text{O})$  – за вычетом Н воды;  
 $\Sigma(\text{C,H,N,O,S}) - \text{H}(\text{H}_2\text{O}) - \text{O}(\text{H}_2\text{O})$  – за вычетом Н и О воды.

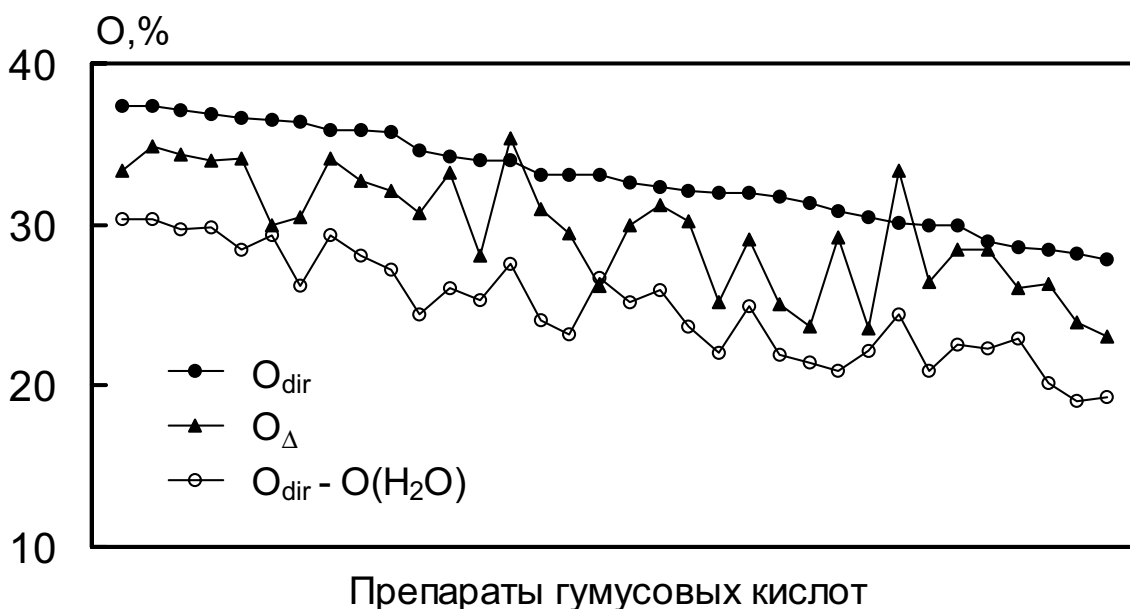


Рис. 3.5. Результаты прямого определения кислорода в препаратах гумусовых кислот (с коррекцией на содержание гигроскопической воды и без) и найденные по разности.

именно, возможное удаление слабо связанной воды из пробы при продувке анализатора. В данном случае на анализаторе будет определяться кислород не всей гигроскопической воды пробы, а только ее наиболее прочно удерживаемой части. Согласно нашим оценкам, наилучшая сходимости с данными определения кислорода по разности наблюдается, если допустить 50-60% потерю от начального (равновесного с атмосферной влажностью) содержания гигроскопической воды в пробе.

Полученные результаты говорят о том, что проблема прямого определения кислорода в гумусовых кислотах требует специального аналитического исследования. При этом наиболее важным представляется вопрос о влиянии влажности пробы на результаты анализа. Кроме того, дополнительного исследования требует выбор оптимальных образцов сравнения для получения правильных результатов по содержанию кислорода в органической части гумусовых кислот.

На основании проведенного исследования для расчета элементного состава гумусовых кислот в нашей работе была выбрана схема корректировки данных анализаторов на зольность и влажность препаратов по формулам (3.4) – (3.6), включающая определение кислорода по разности. При этом содержание воды в препаратах, для которых не было выполнено прямое определение влажности, принималось равным 8 %.

Для  $X=C, N, S$ :

$$X_{\text{corr}} = \frac{X_{\text{dir}}}{100 - \text{Ash} - \text{H}_2\text{O}} \times 100\% \quad (3.4)$$

$$H_{\text{corr}} = \frac{H_{\text{dir}} - H_{\text{H}_2\text{O}}}{100 - \text{Ash} - \text{H}_2\text{O}} \times 100\% \quad (3.5)$$

$$O_{\Delta} = 100 - C_{\text{corr}} - H_{\text{corr}} - N_{\text{corr}} - S_{\text{corr}} \quad (3.6)$$

где  $X_{\text{corr}}$  – скорректированное содержание элемента,

$X_{\text{dir}}$  – непосредственно определенное содержание элемента,

$H_{\text{H}_2\text{O}}$  – содержание водорода воды,

Ash – зольность препарата,

$\text{H}_2\text{O}$  – влажность препарата.

### **3.2 Элементный состав препаратов гумусовых кислот, использованных в работе**

Для расчета элементного состава гумусовых кислот в качестве первичных данных использовали результаты прямого определения CHNS и зольности, полученные в лаборатории органического микроанализа Химфака МГУ.

С целью сохранения максимальной информативности полученного блока данных по элементному составу использованных в работе препаратов, в Приложение 3.2 вынесены все данные по содержанию С, Н, N, О, S (% масс), скорректированные на общую зольность и влажность. Для препаратов, в которых определение влажности и серы не проводили, в соответствующих графах стоят прочерки. На основании скорректированных данных по массовому содержанию элементов, для всех препаратов были рассчитаны атомные соотношения – Н/С, О/С, С/N (Приложение 3.2). В табл. 3.4 приведены описательные статистики для данных по элементному составу препаратов, сгруппированных по источнику происхождения и фракционному составу. В последней графе приводятся значения критерия Уилка-Шапиро, который применяется для оценки нормальности распределения при малых объемах выборок [Дмитриев, 1995]. Жирным шрифтом выделены значения критерия, меньшие критических, что свидетельствует об отклонении распределения значений данного дескриптора по указанной выборке препаратов от нормального.

Как следует из приведенных данных, подавляющее большинство выборок (за исключением ГФК вод) характеризовалось нормальным распределением значений интегральных дескрипторов элементного состава. Для всей исследованной выборки препаратов гумусовых кислот диапазон значений Н/С составил 0.35-1.15, О/С – 0.3-0.97, С/N – 11-167. При этом для препаратов РОВ торфа (PDOM) была характерна величина Н/С (1.27), существенно превосходящая указанную верхнюю границу, что свидетельствует о большом вкладе углеводов в состав водных вытяжек торфа. Средние значения Н/С, О/С и С/N для всей охарактеризованной выборки, состоящей из 81 препаратов гумусовых кислот, составили 0.90, 0.52 и 37, соответственно. При этом следует отметить довольно узкий диапазон изменения атомных соотношений Н/С и О/С ( $s^2 = 0.02$  и  $0.01$ , соответственно). Наиболее близкие Н/С и О/С были характерны для всех трех подвыборок препаратов торфа (17 нефракционированных ГФК, 10 ГК и 8 ФК) и подвыборки ФК почв. В тоже время наибольшая изменчивость наблюдался для подвыборок препаратов ГК угля, нефракционированных ГФК почв и ГФК вод. Среднее значение атомного соотношения С/N по всей выборке составляло 37, однако, в отличие от обсужденных выше показателей Н/С и О/С, для него был характерен исключительно широкий диапазон вариаций – значение  $s^2$  по всей выборке составило 1047.

Описательные статистики данных по элементному составу  
препаратов гумусовых кислот, сгруппированных по источнику  
происхождения и фракционному составу  
(содержание элементов дано в % масс.)

	$\bar{x}$	Med	$X_{\min}$	$X_{\max}$	$Q_{25}$	$Q_{75}$	$s^2$	A	E	W
<b>ГФК торфа (n = 16)</b>										
C	55.2	54.4	52.8	61.5	53.8	55.8	4.9	1.84	3.61	<b>0.809</b>
H	4.2	4.3	3.5	4.8	3.9	4.5	0.1	-0.28	-0.54	0.979
N	2.1	2.1	1.3	3.6	1.7	2.5	0.4	0.68	0.41	0.938
O	36.8	37.6	30.9	39.2	36.4	38.5	6.8	-1.55	1.63	<b>0.794</b>
O/C	0.50	0.52	0.38	0.55	0.49	0.5	0.007	-1.71	2.23	<b>0.769</b>
H/C	0.92	0.89	0.76	1.03	0.86	0.99	0.01	-0.13	-1.04	0.924
C/N	33	31.11	18.81	53.04	25.66	37.21	99.42	0.69	-0.16	0.938
<b>ГК торфа (n = 10)</b>										
C	56.7	56.2	54.0	60.0	54.6	58.9	5.3	0.33	-1.66	0.903
H	4.3	4.2	3.9	4.9	4.1	4.4	0.1	1.23	2.37	0.901
N	2.3	2.3	1.4	3.2	2.0	2.6	0.3	0.10	-0.21	0.963
O	35.7	37.0	31.6	39.3	32.9	37.9	7.6	-0.44	-1.51	0.898
O/C	0.48	0.49	0.40	0.55	0.43	0.52	0.003	-0.28	-1.58	0.923
H/C	0.91	0.91	0.83	0.99	0.87	0.96	0.003	0.10	-1.40	0.948
C/N	30	28.30	22.03	46.25	25.87	35.51	57.26	1.11	0.94	0.892
<b>ФК торфа (n = 8)</b>										
C	51.6	51.97	47.1	55.9	49.9	52.9	7.3	-0.13	0.39	0.978
H	3.8	3.7	3.2	4.8	3.3	4.3	0.4	0.58	-1.02	0.897
N	1.1	1.0	0.5	2.0	0.6	1.7	0.4	0.61	-1.29	0.856
O	42.5	42.5	37.6	46.4	41.4	44.2	6.9	-0.55	1.14	0.979
O/C	0.62	0.61	0.50	0.74	0.59	0.66	0.005	0.03	0.70	0.984
H/C	0.88	0.87	0.74	1.03	0.77	1.01	0.01	0.14	-1.97	0.881
C/N	71	61.57	27.18	126.5	37.74	110.18	1593.0	0.32	-1.75	0.896
<b>ГФК почв (n = 6)</b>										
C	51.1	51.0	48.4	53.4	49.7	52.8	3.6	-0.12	-1.32	0.967
H	4.0	4.3	2.7	5.0	3.0	4.7	0.9	-0.62	-1.67	0.893
N	3.2	3.1	2.4	4.3	2.5	4.1	0.7	0.45	-2.00	0.887
O	38.3	38.8	29.0	45.1	34.3	43.7	35.7	-0.54	-0.39	0.955
O/C	0.56	0.57	0.39	0.70	0.49	0.66	0.01	-0.42	-0.46	0.962
H/C	0.93	0.99	0.65	1.11	0.75	1.10	0.04	-0.70	-1.44	0.882
C/N	19	19.69	14.58	23.67	14.66	23.27	16.02	-0.23	-1.97	0.880
<b>ГК почв (n = 14)</b>										
C	57.3	56.8	50.5	64.4	55.2	60.7	15.9	0.25	-0.38	0.970
H	4.0	4.3	2.7	5.1	3.0	4.5	0.7	-0.46	-1.11	0.891
N	4.7	4.7	3.0	5.8	4.4	5.4	0.6	-0.53	0.77	0.948
O	33.2	31.9	25.1	44.5	30.7	35.3	21.5	0.86	1.59	0.936
O/C	0.45	0.44	0.33	0.63	0.40	0.48	0.01	0.93	0.97	0.909
H/C	0.89	0.95	0.54	1.11	0.66	1.06	0.04	-0.80	-0.99	<b>0.837</b>
C/N	14	13.89	11.37	24.99	12.21	15.91	12.14	2.10	5.90	<b>0.780</b>



	$\bar{x}$	Med	$X_{\min}$	$X_{\max}$	$Q_{25}$	$Q_{75}$	$s^2$	A	E	W
<b>ФК почв (n = 12)</b>										
C	52.8	51.8	50.6	59.6	50.9	53.6	7.0	1.87	3.46	<b>0.773</b>
H	4.0	4.0	3.6	4.5	3.8	4.3	0.1	0.19	-0.79	0.949
N	3.6	3.7	1.5	5.4	3.1	4.1	1.1	-0.36	0.50	0.969
O	38.6	39.3	32.1	42.9	37.3	40.6	8.7	-0.84	0.91	0.950
O/C	0.55	0.57	0.40	0.63	0.52	0.60	0.004	-1.19	1.34	0.908
H/C	0.92	0.90	0.81	1.06	0.86	0.96	0.01	0.77	-0.24	0.921
C/N	19	16.83	11.25	39.17	15.01	20.74	57.96	1.92	4.19	<b>0.804</b>
<b>ГК углей (n = 6)</b>										
C	63.7	64.7	57.2	68.8	59.8	67.0	20.4	-0.47	-1.44	0.936
H	3.5	3.8	2.0	4.5	2.5	4.1	0.9	-0.76	-1.17	0.897
N	1.1	1.0	0.5	1.8	0.7	1.3	0.2	0.71	0.46	0.956
O	30.6	29.7	25.8	37.1	27.1	34.1	19.9	0.49	-1.47	0.923
O/C	0.37	0.35	0.30	0.49	0.31	0.43	0.01	0.76	-0.98	<b>0.884</b>
H/C	0.66	0.77	0.35	0.81	0.48	0.79	0.04	-1.12	-0.80	0.764
C/N	86	73.26	41.22	166.8	54.77	111.98	2105.9	1.21	1.11	0.903
<b>ГФК природных вод (n = 9)</b>										
C	49.9	50.7	41.4	54.9	48.3	53.6	24.3	-0.97	-0.37	0.866
H	4.3	4.3	3.7	4.7	4.0	4.6	0.1	-0.39	-1.03	0.930
N	1.3	1.1	0.3	2.7	0.7	1.6	0.6	0.62	-0.22	0.954
O	41.4	39.3	36.4	53.7	37.7	40.1	36.7	1.55	1.18	<b>0.754</b>
O/C	0.63	0.57	0.48	0.97	0.52	0.59	0.03	1.49	0.98	<b>0.768</b>
H/C	1.03	1.04	0.88	1.15	0.97	1.07	0.01	-0.08	-0.53	0.986
C/N	62	54.61	20.78	166.1	38.28	74.32	1920.6	1.87	4.16	<b>0.816</b>
<b>Объединенная выборка (n = 81)</b>										
C	54.8	54.2	41.4	68.8	51.8	56.9	22.6	0.42	1.43	-
H	4.1	4.2	2.0	5.1	3.9	4.5	0.4	-1.01	1.28	-
N	2.6	2.3	0.3	5.8	1.5	3.9	2.1	0.43	-0.76	-
O	36.9	37.4	25.1	53.7	34.1	39.3	25.9	0.23	1.02	-
O/C	0.52	0.52	0.30	0.97	0.45	0.57	0.01	1.01	3.28	-
H/C	0.90	0.92	0.35	1.15	0.85	1.00	0.02	-1.17	2.09	-
C/N	37	27	11	167	17	43	1047	2.34	5.84	-

$\bar{x}$ ,  $X_{\min}$ ,  $X_{\max}$  и Med – средние, мин. и макс. значения и медиана, соответственно.  $Q_{25}$  и  $Q_{75}$  – нижние и верхние квартили, A и E – коэффициенты асимметрии и эксцесса, W – значение критерия Уилка-Шапиро, \* жирным шрифтом выделены  $W < (W_{0.05})_{\text{крит}}$ .

Указанные закономерности изменения Н/С и О/С в исследованных препаратах гумусовых кислот в зависимости от источника происхождения и фракционному составу хорошо согласуются с результатами [Rice and MacCarthy, 1991], полученными в процессе статистической обработки большого блока данных (650 препаратов) по элементному составу гумусовых кислот различного происхождения. При этом авторы данной обзорной работы указывали на отсутствие отчетливой взаимосвязи между источником происхождения и содержанием азота в препарате. В то же время, согласно

нашим данным, по среднему содержанию азота препараты различного происхождения можно расположить в следующий ряд:

ГК почв > ФК почв > ГФК торфа  $\cong$  ГК торфа > ФК торфа >  
> ГК угля  $\cong$  ГФК вод.

Приведенные в табл. 3.4 содержания элементов и закономерности их изменения для почвенных препаратов хорошо согласуется с данными, опубликованными в монографии Д.С. Орлова [Орлов, 1990]. При сопоставлении полученных нами данных с обзорными [Rice and MacCarthy, 1991] (табл. 1.1) необходимо отметить хорошее соответствие с литературными данными по содержанию углерода и кислорода, тогда как для результатов по содержанию водорода наблюдается систематическое расхождение. При этом содержание водорода по [Rice and MacCarthy, 1991] превышает определенное нами в среднем на 1% абс. Данное расхождение хорошо объясняется влиянием влажности препаратов, которое не учитывалось при расчете элементного состава авторами обзора. Рассчитанное значение средней влажности образцов, вызывающей такую ошибку, составляет 8.6%, что хорошо согласуется с величиной средней влажности, полученной автором данной работы (табл. 3.2).

\*\*\*

Таким образом, на основании проведенных систематических исследований по воспроизводимости и правильности прямых определений элементов, зольности и влажности препаратов гумусовых кислот разработана схема обработки первичных данных элементного анализа для определения элементного состава препаратов гумусовых кислот в расчете на беззольную безводную пробу. Данная схема применена для расчета элементного состава представительной выборки препаратов гумусовых кислот (более 80), что позволило получить обширный массив данных по элементному составу гумусовых кислот различного происхождения и фракционному составу. Для каждого из классов (сходный источник происхождения и фракционный состав) проведена свертка информации – рассчитаны описательные статистики по каждому дескриптору. Полученный массив интегральных дескрипторов элементного состава может быть использован для решения задач классификации и прогноза свойств гумусовых кислот.

В результате проведенного исследования вскрыты нерешенные проблемы элементного анализа гумусовых кислот, к которым следует отнести определение кислорода и содержания гигроскопической воды в пробе. Показана необходимость дальнейших исследований по определению общей зольности и состава зольных элементов с целью установления оптимальных условий анализа высокзольных проб гумусовых кислот.