



Сторінка молодого вченого

УДК 631
© 2019

МЕТОДИЧНІ ПІДХОДИ ДО СТВОРЕННЯ СТАНДАРТНИХ ЗРАЗКІВ ҐРУНТОВОГО МАТЕРІАЛУ З ВІДОМИМ ВМІСТОМ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ-МЕТАЛІВ*

К.О. Семенцова

*ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О.Н. Соколовського»
вул. Чайковська, 4, м. Харків, 61024, Україна
e-mail: Ekaterinasemenc@gmail.com*

Надійшла 23.01.2019

**Науковий керівник — кандидат сільськогосподарських наук Я.В. Бородіна*

Мета. Проаналізувати сучасні вимоги до ґрунтового матеріалу для створення стандартних зразків ґрунту з відомим вмістом мікроелементів-металів, установити особливості процедури виготовлення зразків і запропонувати можливі способи їх реалізації. **Методи.** Теоретичний та порівняльно-аналітичний методи використано для обґрунтування методичних підходів до приготування та атестації матеріалу стандартних зразків складу ґрунтів, лабораторний — для відпрацювання процедури приготування ґрунтового матеріалу для створення стандартних зразків ґрунту на вміст мікроелементів-металів, методи математичної статистики — для обробки експериментальних даних. **Результати.** Проаналізовано методичні підходи до метрологічно коректної процедури виготовлення ґрунтового матеріалу з відомим вмістом мікроелементів-металів (spiked samples). Унаслідок неможливості забезпечити прийнятну точність і достовірність результатів вимірювань вмісту рухомих сполук мікроелементів у ґрунтах з їх фоновим вмістом обґрунтовано потребу застосування методу добавок з обов'язковим забезпеченням комутабельності матеріалу. **Висновки.** Під час розроблення та реалізації процедури виготовлення стандартних зразків, атестованих на масову частку мікроелементів, слід врахувати надзвичайно високу гетерогенність ґрунтового матеріалу, зазвичай низьку масову частку мікроелементів-металів та інші особливості, що можуть ускладнити встановлення атестованих значень їх масових часток. Метрологічно коректна процедура готування ґрунтового матеріалу має враховувати та мінімізувати причини виникнення похибок результатів вимірювань з тим, щоб стандартні зразки найбільшою мірою відповідали цільовому призначенню.

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

DOI: <https://doi.org/10.31073/agrovisnyk201903-11>

Складовою частиною забезпечення якості аналітичних робіт є використання стандартних зразків (СЗ) складу речовин. Згідно з ГОСТом [1] СЗ складу або властивостей речовин (матеріалу) є засобом вимірювання у вигляді відповідної кількості речовини або матеріалу, призначений для відтворення і зберігання розмірів величин, які характеризують склад або властивості цієї речовини (матеріалу), значення яких встановлені в результаті метрологічної атестації. СЗ використовується для передачі розміру одиниці під час повірки, калібрування, атестації методик вимірювань і затверджений чинним порядком.

Ґрунт — складний об'єкт дослідження. Це зумовлено особливостями його фізико-хімічних властивостей та вмістом мікроелементів (МЕ). При визначенні в ґрунтах доступної для рослин форми МЕ слід враховувати те, що їх уміст у ґрунтах досить невеликий. Якість результатів аналізу ґрунту характеризується точністю отриманих результатів.

Основними вимогами до ґрунтового матеріалу, призначеного для приготування СЗ, є подібність його мікоморфологічних та агрохімічних властивостей до цих властивостей досліджуваних ґрунтових проб. Матриця ґрунту — каркас ґрунту, що складається з твердих частинок (або їх мікроагрегатів) з порами між ними. Схожість мікоморфологічної будови є обов'язковою умовою для забезпечення можливості якісного виконання вимірювань і зменшення негативного впливу на результати вимірювань неврахованих матричних ефектів. Слід зазначити, що у вітчизняному ґрунтознавстві поняття «матриця ґрунту» практично не використовується [2].

Основне цільове призначення СЗ ґрунту, атестованого на вміст МЕ-металів, полягає у забезпеченні точності, достовірності та простежуваності результатів вимірювання вмісту рухомих сполук МЕ в ґрунтах сільськогосподарського використання.

Вимоги до якості СЗ складу ґрунту, згідно з якими надалі оцінюють придатність ґрунтового матеріалу для виготовлення СЗ, формують, знаходячи компроміс між можливостями виробника СЗ щодо забезпечення певних значень метрологічних характеристик цього засобу вимірювання

і фінансовими витратами на його розроблення та потребами користувачів, тобто виходячи з міркувань практичної доцільності.

Першим етапом розроблення СЗ є вибір придатного ґрунтового матеріалу.

Мета досліджень — проаналізувати основні етапи процедури виготовлення СЗ ґрунту з відомим вмістом мікроелементів-металів.

Матеріали і методи досліджень. Досліджено ґрунтовий матеріал для виготовлення СЗ складу ґрунту, атестованих на вміст МЕ-металів. Для проведення досліджень використано: ДСТУ ISO 10390-2001 Якість ґрунту. Визначення рН [3]; ДСТУ 4730:2007 Якість ґрунту. Визначення гранулометричного складу методом піпетки за модифікації Н.А. Качинського [4]; ДСТУ 4770.1,2,4-6:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук марганцю (цинку, заліза, кобальту, міді) в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектrophотометрії [5]; МВВ 31-497058-016-2003 «Ґрунти. Визначення вмісту міцнофіксованих форм важких металів (Co, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe) в ґрунті у хлористоводневій (HCl) витяжці на атомно-абсорбційному спектrophотометрі».

Результати досліджень. При оцінюванні процедур приготування матеріалу СЗ, атестованого на вміст МЕ, було проаналізовано методики розроблення СЗ, наведені у доступних джерелах інформації.

Їх можна поділити на такі види:

- СЗ, які розробляють на основі природних матеріалів;
- СЗ, які розробляють з антропогенно змінених природних матеріалів, атестованих за показниками якості та токсикологічного забруднення [6];
- штучно створені СЗ.

Випробувальні агрохімічні лабораторії зацікавлені в тому, щоб уміст МЕ у СЗ складу ґрунтів, які вони використовують у рутинній практиці, був якомога ближчим до їх вмісту в ґрунтових пробах, склад яких визначають. Уміст МЕ у незабруднених (фонових) ґрунтах, проби яких зазвичай аналізують для встановлення потреб сільськогосподарських культур у мікроелементному живленні та норм внесення мікродобрив, здебільшого буває досить

1. Загальна характеристика ґрунтового матеріалу, відібраного на відстані 10–15 і 100–120 м від траси

Вид аналізу	Показник	Відстань від траси, м	
		10–15	100–120
Уміст рухомих сполук МЕ у буферній витяжці [6], мг/кг	Co	0,21	0,18
	Cu	0,60	0,18
	Cr	0,17	0,15
	Fe	1,20	1,60
	Pb	0,31	0,85
	Mn	16,40	19,90
	Zn	0,95	0,42
	Co	0,21	0,18
Вологість ґрунту, % НВ		24,47	25,11
pH		7,66	7,76
Уміст гранулометричних фракцій, %	1–0,25 мм	0,78	0,80
	0,25–0,05 мм	3,74	3,92
	0,05–0,01 мм	27,20	25,17
	0,01–0,005 мм	11,82	12,77
	0,005–0,001 мм	14,31	12,35
	< 0,001 мм	40,28	42,02

низьким, на межі чутливості вимірювальних приладів. Похибка (або невизначеність) результатів вимірювань при цьому може бути настільки великою, що втрачається доцільність виконання таких вимірювань взагалі. З огляду на це для підвищення точності результатів вимірювань умісту рухомих сполук МЕ у ґрунтах використовують СЗ з умістом цих елементів, дещо вищим за природний. Під час інтерпретації результатів вимірювань беруть до уваги цю особливість.

Для приготування матеріалу СЗ оцінили придатність поверхневого шару (0–20 см) ґрунту, який міг бути техногенно забрудненим (таке припущення зроблено за результатами попередніх досліджень). Ґрунтовий матеріал (чорнозем типовий) відібрано на відстані 10–15 і 100–120 м від шосе М-03 (на Слов'янськ (Донецька обл.), Дебальцеве, Луганськ, Ростов-на-Дону) на північний захід 2,4 км від м. Чугуїв. Очікувалося, що вміст рухомих сполук МЕ у ґрунтового матеріалу, відібраному на відстані 10–15 м від шосе, буде вищим за фоновий, а у відібраному на відстані 100–120 м — відповідати фоновому значенню.

За результатами вимірювання вмісту рухомих сполук МЕ у матеріалі чорнозему

типового встановлено, що їх уміст практично не відрізняється від фонового (табл. 1). Крім того, наявність карбонатів у складі ґрунтового матеріалу унеможливило визначення вмісту МЕ, які вилучаються однонормальним розчином соляної кислоти, як передбачено програмою досліджень.

З огляду на це відібраний ґрунтовий матеріал визнано непридатним для цілей дослідження та оцінено доцільність використання ґрунтового матеріалу чорнозему типового, відібраного з однієї із контрольних ділянок Слобожанського дослідного поля ННЦ «ІГА імені О.Н. Соколовського» (с. Дослідне Чугуївського р-ну Харківської обл.). Такий вибір зумовлений тим, що чорнозем типовий малогумусний важкосуглинковий тут добре вивчено, історію кожної ділянки задокументовано, можна гарантувати, що на контрольних ділянках дослідів, які тут проводять, протягом кількох десятиліть не вносили мінеральних та органічних добрив, а завдяки щорічній оранці ґрунт певною мірою перемішується (що може поліпшити показники однорідності матеріалу). З цієї причини, а також тому, що потенційні споживачі зацікавлені у СЗ орного ґрунту (саме в орних ґрунтах найчастіше

2. Загальна характеристика матеріалу чорнозему типового малогумусного важкосуглинкового

Вид аналізу	Показник	Зразок ґрунту
Вологість ґрунту, % НВ		27,11
pH		7,30
Уміст гранулометричних фракцій, %	1–0,25 мм	0,60
	0,25–0,05 мм	1,77
	0,05–0,01 мм	33,44
	0,01–0,005 мм	11,72
	0,005–0,001 мм	10,58
	<0,001 мм	41,99
Загальний уміст гумусу за Тюрнімом, С, %		3,15

3. Уміст рухомих сполук мікроелементів у ґрунтовому матеріалі, мг/кг

Елемент	Фоновий уміст	Уміст		СЗ (САЧВП-05/2) [6]		
		рухомих сполук у буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8	міцнофіксованих форм елементів у хлористоводневій витяжці	СЗ	Атестовані значення СЗ	Відхилення
Cu	31,40	0,21	3,61	0,09	0,08	0,05–0,11
Co	18,00	0,35	1,16	0,13	0,11	0,08–0,14
Mn	754,00	1,04	110,6	99,35	15,70	12,54–18,8
Zn	57,00	0,23	4,34	0,11	0,44	0,22–0,65

вимірюють агрохімічні показники), відібрано матеріал з орного шару ґрунту 0–30 см.

Визначено загальну характеристику відібраного ґрунтового матеріалу (табл. 2).

Також визначено вміст у ґрунті рухомих сполук МЕ (табл. 3). Під час вимірювань використано СЗ підприємства САЧВП-05/2 (СЗ чорнозему вилугуваного середньосуглинкового).

Оскільки не вдалося відібрати ґрунтового матеріалу з умістом рухомих сполук МЕ-металів, що перевищував би фоновий рівень, підвищили вміст МЕ у ґрунтовому матеріалі штучно, додаванням розчинів солей металів (методом добавок). Такі штучно виготовлені зразки матеріалів з відомим умістом аналітів у міжнародній практиці називають *spiked samples* і широко використовують у практиці роботи вимірювальних лабораторій [6].

Використання таких зразків дає змогу визначити концентрацію МЕ-металів без

додаткового концентрування, що зменшує похибку вимірювання і дає можливість працювати з маленькими наважками.

У такому разі потрібно забезпечити реалізацію метрологічно коректної процедури готування ґрунтового матеріалу СЗ, а саме його комутабельність (*commutability*) [6]. Комутабельність матеріалу — це властивість

4. Схема лабораторного дослідження з виготовлення зразків з відомим умістом МЕ-металів (кількість є кратною фоновому вмісту)

№ зразка	Повторення	Додана кількість МЕ, частки фонового загального вмісту
1	6	0
2	6	0,5
3	6	1,0
4	6	1,5
5	6	2,0
6	6	2,5

5. Коефіцієнти кореляції між кількістю МЕ, які визначаються в солянокислій й ацетатно-амонійній буферній витяжках, і кількістю їх унесення за місяцями

Елемент	Буферна амонійно-ацетатна витяжка з рН 4,8			Хлористоводнева (HCl) витяжка		
	1-й	3-й	6-й	1-й	3-й	6-й
Co	-0,42	0,11	-0,22	0,99	0,99	0,99
Cu	0,97	0,18	0,95	0,99	0,99	0,99
Mn	0,88	0,75	0,82	0,93	0,98	0,99
Zn	0,98	0,99	0,99	0,96	0,99	0,99

матеріалу, що забезпечує правильність одержуваних результатів на будь-якому етапі дослідження.

Одним із способів реалізації методу добавок для ґрунтового матеріалу є «початкове змочування» [7], яке полягає в тому, що солі МЕ-металів розчиняють у потрібній кількості розчинника, достатній для повного змочування поверхні ґрунтового матеріалу.

Нами реалізовано 2 процедури створення ґрунтового матеріалу з відомим вмістом МЕ-металів:

- серія зразків масою по 2 кг кожний з відомим вмістом МЕ-металів (кількість є кратною фоновому вмісту Cu, Zn, Mn, Co), які компостувалися за вологості ґрунту 60% від НВ (у 6-разовому повторенні);

- зразок з відомим вмістом МЕ-металів масою 25 кг (кількість солей МЕ у ґрунтовому зразку становить 1,5 валового вмісту Cu, Zn, Mn, Co).

Під час виготовлення зразків способом компостування перед додаванням МЕ-металів (у вигляді розчину нітратів) виготовлено серію молярних розчинів (по 6 екземплярів) із відомим вмістом елементів. Схему досліді наведено в табл. 4.

Після 1-, 3- та 6-го місяців компостування проведено відбір зразків. З кожного варіанта досліді відібрано приблизно 100 г ґрунту.

Після цього визначено вміст у ґрунті рухомих форм МЕ.

Визначено коефіцієнти кореляції між кількістю МЕ-металів, які вилучаються солянокислою й ацетатно-амонійною буферною витяжками, та кількістю їх унесення в ґрунтовий матеріал (табл. 5).

За результатами кореляційного аналізу зв'язок між вмістом МЕ у солянокислій й ацетатно-амонійній буферній витяжках та кількістю їх унесення в ґрунтовий зразок є істотним, що дає нам підстави для подальшої роботи з таким ґрунтовим матеріалом.

Під час виготовлення зразка з відомим вмістом МЕ-металів масою 25 кг (кількість солей МЕ у ґрунтовому зразку становить 1,5 валового вмісту Cu, Zn, Mn, Co) виготовлено молярний розчин (об'ємом 1 л) із відомим вмістом елементів.

Для проведення цього досліді відібрано матеріал з орного шару ґрунту 0–30 см масою 25 кг.

ґрунтовий матеріал висушено, подрібнено та просіяно крізь сито з діаметром отворів 5 мм. У підготовлений ґрунт унесено МЕ-метали у вигляді розчину нітратів і залишено його до повного висушування.

Після цього виконано усереднення подрібненого матеріалу С3.

Висновки

Враховуючи цільове призначення С3, атестованих на масову частку МЕ, слід врахувати надзвичайно високу гетерогенність ґрунтового матеріалу, зазвичай низьку масову частку МЕ, що ускладнюють встановлення атестованих значень масових часток МЕ.

Для підвищення масових часток МЕ в ґрунтовому матеріалі можна використовувати метод добавки. Використання такого методу дає змогу визначати концентрацію МЕ-металів без додаткового концентрування, що зменшує похибку вимірювання і дає можливість працювати з маленькими наважками.

Семенцова Е.А.

ННЦ «Институт почвоведения и агрохимии имени А.Н. Соколовского», ул. Чайковская, 4, г. Харьков, 61024, Украина; e-mail: Ekaterinasemenc@gmail.com

Методические подходы к созданию стандартных образцов почвенного материала с известным содержанием микроэлементов-металлов

Цель. Проанализировать современные требования к почвенному материалу для создания стандартных образцов почвы с известным содержанием микроэлементов-металлов, установить особенности процедуры изготовления образцов и предложить возможные способы их реализации. **Методы.** Теоретический и сравнительно-аналитический методы использованы для обоснования методических подходов к приготовлению и аттестации материала стандартных образцов состава почв, лабораторный — для отработки процедуры приготовления почвенного материала для создания стандартных образцов почвы на содержание микроэлементов-металлов, методы математической статистики — для обработки экспериментальных данных. **Результаты.** Проанализированы методические подходы к метрологически корректной процедуре изготовления почвенного материала с известным содержанием микроэлементов-металлов (spiked samples). Вследствие невозможности обеспечить принятую точность и достоверность результатов измерений содержания подвижных соединений микроэлементов в почвах с их фоновым содержанием обоснована необходимость применения метода добавок с обязательным обеспечением коммутабельности материала. **Выводы.** При разработке и реализации процедуры изготовления стандартных образцов, аттестованных на массовую долю микроэлементов, следует учесть чрезвычайно высокую гетерогенность почвенного материала, обычно низкую массовую долю микроэлементов-металлов и другие особенности, которые могут затруднить установление аттестованных значений их массовых долей. Метрологически корректная процедура приготовления почвенного материала должна учитывать и минимизировать причины возникновения погрешностей результатов измерений с тем, чтобы стандартные образцы в наибольшей степени соответствовали целевому назначению.

Ключевые слова: стандартный образец, микроэлементы-металлы, процедура приготовления почвенного материала.

DOI: <https://doi.org/10.31073/agrovisnyk201903-11>

Sementsova K.

NSC «A.N. Sokolovsky Institute of soil science and agrochemistry», Chaikovska Str., 4, Kharkiv, 61024, Ukraine; e-mail: Ekaterinasemenc@gmail.com

Methodical approaches to creation of standard samples of soil material with known content of microelements-metals

The purpose. To analyze modern requirements to soil material for creation of standard samples of soil with the known content of microelements-metals, to establish features of procedure of manufacturing samples and to offer possible ways of their realization. **Methods.** Theoretical and comparative-analytical methods are used for substantiation of methodical approaches to preparation and certification of material of standard samples of soil structure, laboratory — for working out procedure of preparation of soil material for creation of standard samples of soil as to content of microelements-metals, methods of mathematical statistics — for processing experimental data. **Results.** Methodical approaches are analyzed to metrologically correct procedure of manufacturing soil material with the known content of microelements-metals (spiked samples). Owing to impossibility to provide the accepted accuracy and reliability of results of measurements of the content of mobile connections of microelements in soils with their background content, necessity of application of the method of additives with obligatory maintenance of commutability of material is proved. **Conclusions.** By development and realization of procedure of manufacturing standard samples certified on mass fraction of microelements, it is necessary to consider extremely high heterogeneity of soil material, usually low mass fraction of microelements-metals and other features which can complicate establishment of certified values of their mass fractions. Metrologically correct procedure of preparation of soil material should consider and minimize reasons of occurrence of errors of results of measurements so that standard samples to the greatest degree meet special-purpose designation.

Key words: standard sample, microelements-metals, procedure of preparation of soil material.

DOI: <https://doi.org/10.31073/agrovisnyk201903-11>

Бібліографія

1. ГОСТ 8.315-97 Стандартные образцы состава веществ и материалов. Основные положения. Чинний від 01.07.1999. Москва: Межгос. совет

по стандартизації, метрології і сертифікації, 1997. 26 с.

2. Балюк С.А., Бородіна Я.В., Лазебна М.Є.,

Прохорова І.А. Стан і перспективи розвитку засобів забезпечення простежуваності результатів вимірювань у ґрунтознавстві та агрохімії України. *Вісник аграрної науки*. 2013. № 12. С. 13–16.

3. ДСТУ ISO 10390-2001 Якість ґрунту. Визначення рН. Чинний з 01.04.2002. Київ: Держстандарт України, 2003. 8 с.

4. ДСТУ 4730:2007 Якість ґрунту. Визначення гранулометричного складу методом піпетки за модифікації Н.А. Качинського. Чинний з 01.05.2007. Київ: Держстандарт України, 2007. 16 с.

5. ДСТУ 4770.1,2,4-6:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук марганцю (цинку, заліза, кобальту, міді) в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Чинний з 01.01.2007. Київ: Держстандарт України, 2007. 18 с.

6. Pueyo M. A new organic-rich soil reference material certified for its EDTA- and acetic acid-extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn, following collaboratively tested and harmonised procedures. *J. of Environmental Monitoring*. 2001, 3. P. 238–242.

7. ДСТУ-Н ISO Guide 35:2006 Атестація стандартних зразків. Загальні та статистичні принципи. Чинний в Україні з 01.10.2010. Київ: Держстандарт України, 2010. 28 с.

8. Бородіна Я.В., Назаренко О.І., Ткаченко Л.В. та ін. Досвід створення стандартного зразка ґрунту. *Агрохімія та ґрунтознавство*. 2011. № 76. С. 10–14.

9. Балюк С.А., Бородіна Я.В., Лазебна М.Є., Ткаченко Л.В. Проблеми створення та застосування стандартних зразків ґрунту. *Вісник аграрної науки*. 2010. № 2. С. 11–16.

10. Бородіна Я.В., Прохорова І.А., Лазебна М.Є. Роль стандартних зразків складу (агрохімічних показників) ґрунту в забезпеченні простежуваності результатів вимірювань: матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції. Метрологія та вимірювальна техніка. Метрологія-2012. Харків: УМЖ, 2012. С. 51–53.

11. Бородіна Я. В. Метрологічна атестація галузевих стандартних зразків ґрунтів. *Агрохімія і ґрунтознавство*. 2015. № 82. С. 6–13.