

# СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ методик определения содержания углерода органических соединений **В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ** И ВОДНЫХ ВЫТЯЖКАХ ИЗ ПОЧВ

**Проведена сравнительная оценка результатов анализа природных вод и водных вытяжек из почв северной тайги и тундры на содержание углерода органических соединений дихроматометрическим методом с фотометрическим окончанием и методом высокотемпературного каталитического окисления. В большинстве образцов водных вытяжек из почв разность между результатами анализа значима, природных вод – незначима.**

## Введение

**Р**азработка новых методик количественной оценки показателей природных объектов, упрощающих реализацию поставленной задачи и обеспечивающих необходимую точность, на наш взгляд, закономерна и оправдана. Важной характеристикой природных вод и почв Европейского Севера является содержание в них водорастворимых органических соединений (ВОС). В состав ВОС водных вытяжек из почв входят высокомолекулярные органические соединения – фульвокислоты, массовая доля углерода которых достигает 30 % от общего содержания элемента. Остальная часть – различные индивидуальные низкомолекулярные соединения с молекулярной массой менее 2200 [1, 2]. Сформировавшись в поверхностном органогенном горизонте почвы, ВОС претерпевают многообразные физико-химические и биологические превращения при миграции в пределах профиля почвы, что, в конечном счете, определяет их состав и свойства в поверхностных природных водах. Характерной чертой гидрохимии вод рек и ручьев Севера является то, что в составе фульвокислот преобладают низкомолекулярные фракции [2].

**Е.В. Шамрикова\***,

кандидат биологических наук, заведующий лабораторией, ФГБУН Институт биологии Коми Научного центра Уральского отделения Российской академии наук

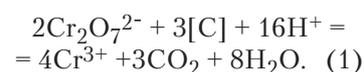
**Е.В. Ванчикова,**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии Коми Научного центра Уральского отделения Российской академии наук

Все методики определения содержания углерода органических соединений, находящихся в природных объектах, основаны на двух способах перевода определяемого компонента в оксид углерода (IV): 1) взаимодействием органических соединений с сильными окислителями в водном растворе; 2) сжиганием углеродсодержащих соединений при высокой температуре.

*Методики, основанные на окислении органических соединений дихроматом калия*

В большинстве методик в качестве окислителя применяют раствор дихромата калия в сернокислой среде, поэтому условно реакцию, протекающую в системе, можно выразить уравнением:



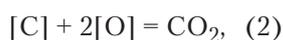
Для измерения количества дихромат-ионов, вступивших в реакцию, используют различные способы:

- 1) объемный метод – титрование растворов дихромат-ионов до и после реакции раствором соли Мора в присутствии индикатора – фенилантраниловой кислоты (метод Тюрина [3]);
- 2) фотометрический метод – измерение оптической плотности растворов при  $\lambda=447$  нм, обусловленной поглощением дихромат-ионов, до и после реакции (рис. 1, спектр 1); – измерение оптической плотности растворов при  $\lambda=590$  нм, обусловленной образовавшимися ионами  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  – гексааквахрома (III) (рис. 1, спектр 2) (метод Тюрина в модификации Никитина [4]).

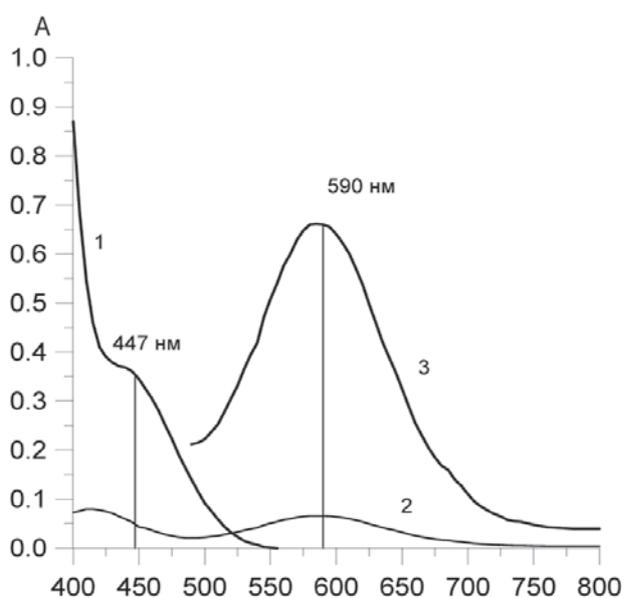
\* Адрес для корреспонденции: shamrik@ib.komisc.ru

Ранее нами была экспериментально доказана возможность анализа водных вытяжек из почв на содержание в них углерода органических соединений с помощью методики определения дихроматной окисляемости (химическое потребление кислорода – ХПК) проб различных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости «Флюорат-02» [5]. Все процедуры подготовки пробы к измерению ХПК раствора протекают в единственном плотно закрытом сосуде, называемом виалой, что значительно сокращает время пробоподготовки и предотвращает внесение дополнительных погрешностей в результат анализа [6].

Дихроматометрический метод в любых его вариантах имеет массу недостатков, влияющих на точность анализа. Первый – степень окисления органических соединений природных объектов, т.к. этот показатель используется при расчете массовой концентрации углерода. Степень окисления углерода может изменяться от -4 до +4. Считают, что степень окисления углерода в органических соединениях в почвах постоянна и равна нулю, т.е. реакция окисления органических соединений протекает следующим образом:



что заведомо вносит погрешность в результат анализа. При расчете массовой концентрации молярная масса эквивалента углерода органических соединений принята равной  $M(1/4C)=3$  г/моль. Фактически же степень окисления для большинства фульвокислот



**Рис. 1.** Спектры поглощения растворов, содержащих дихромат-анионы и катионы гексааквахрома (III):  $C(1/6Cr_2O_7^{2-})=0,005$  моль/дм<sup>3</sup> (1),  $C(1/3Cr^{3+})=0,005$  моль/дм<sup>3</sup> (2),  $C(1/3Cr^{3+})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> (3).

**Т.С. Сытарь,**  
ведущий инженер,  
ФГБУН Институт  
биологии Коми  
Научного центра  
Уральского отделения  
Российской  
академии наук

**О.М. Зуева,**  
ведущий инженер,  
ФГБУН Институт  
биологии Коми  
Научного центра  
Уральского отделения  
Российской  
академии наук

отлична от нулевой и в среднем равна +0,33, реально суммарная реакция их окисления должна быть записана в виде [7]:



В этой связи при расчете общего углерода фульвокислот для разных типов почв необходимо использовать значение молярной массы углерода  $M(1/2C)=3,3$  г/моль [7]. Степень окисления углерода низкомолекулярных органических соединений может быть различна. Кроме того, результаты определения углерода с помощью дихромат-иона искажаются из-за того, что  $Cr_2O_7^{2-}$  реагирует не только с углеродом, но и с другими восстановителями, входящими в состав органических ( $H^+$ ,  $N$ ) и неорганических соединений ( $Fe^{2+}$ ,  $Cl^-$ ). Перечисленные недостатки указанного метода, предусматривающего “мокрое озоление”, снижают точность определения углерода.

Оценка правильности определения углерода органических соединений дихроматометрическим методом показала, что только 85÷95 % определяемого компонента участвует в реакции с окислителем [8].

#### *Методики, основанные на сжигании органических соединений при высокой температуре*

Метод сухого озоления по Густавсону, предполагающий окисление углерода при температуре 650÷750 °С в присутствии катализатора  $CuO$ , трудоемок. Ограничением его использования является отсутствие возможности анализа объектов, содержащих карбонаты, так как этот метод позволяет определить только валовое содержание углерода [8]. Определение органического углерода в природных водах и водных вытяжках из почв осуществляют также методом высокотемпературного каталитического окисления на анализаторе общего углерода  $TOC VCPH$ . Углерод органических соединений определяют по разности общего содержания углерода и углерода неорганических соединений [9]. В данной работе проведена сравнительная оценка результатов анализа природных вод и водных вытяжек из почв на содержание углерода органических соединений, полученных двумя методами.

#### **Материалы и методы исследования**

**В** качестве объектов исследования использовали природные воды (образцы № 1-19), а также водные вытяжки образцов органогенных горизонтов почв северной тайги и тундры Республики Коми разной сте-

**Таблица 1**

Контроль значимости расхождения результатов анализа природных вод и образцов почв на содержание углерода ВОС, полученных различными методами

№ образца	Массовая концентрация углерода органических соединений природных вод и образцов почв		Расхождение		Результат контроля
	измерение ХПК фотометрическим методом $\rho_1(C_{\text{орг}})$ , г/дм <sup>3</sup>	метод высокотемпературного каталитического окисления $\rho_2(C_{\text{орг}})$ , г/дм <sup>3</sup>	фактическое, $K_{\text{ф}}$	допустимое, $K_{\text{д}}$	
1	0,013	0,017	0,004	0,004	+
2	0,469	0,621	0,152	0,143	+
3	0,510	0,642	0,132	0,149	-
4	0,011	0,015	0,004	0,003	+
5	0,005	0,008	0,003	0,002	+
6	0,006	0,008	0,003	0,002	+
7	0,005	0,004	0,000	0,001	-
8	0,011	0,010	0,001	0,003	-
9	0,011	0,010	0,000	0,003	-
10	0,009	0,024	0,015	0,005	+
11	0,020	0,042	0,023	0,009	+
12	0,006	0,007	0,001	0,002	-
13	0,004	0,004	0,000	0,001	-
14	0,012	0,011	0,001	0,003	-
15	0,004	0,005	0,001	0,001	-
16	0,009	0,011	0,002	0,003	-
17	0,009	0,013	0,004	0,003	+
18	0,018	0,021	0,003	0,005	-
19	0,019	0,022	0,002	0,005	-
20	0,344	0,510	0,166	0,114	+
21	0,354	0,480	0,126	0,110	+
22	0,429	0,620	0,191	0,140	+
23	0,397	0,430	0,033	0,105	-
24	0,063	0,090	0,027	0,020	+
25	0,039	0,058	0,019	0,013	+
26	0,068	0,088	0,020	0,020	+
27	0,182	0,240	0,058	0,055	+
28	0,063	0,058	0,005	0,015	-
29	0,256	0,345	0,089	0,079	+
30	0,061	0,058	0,003	0,015	-

Примечание: “+” – расхождение значимо, “-” – расхождение незначимо. Границы интервала относительной погрешности, приписанной методике [5]  $\pm\delta = 15\%$ , методике [9]  $\pm\delta = 20\%$  ( $P = 0.95$ ).

пени увлажнения и разложённости субстрата (образцы № 20-30), табл. 1.

Водные вытяжки из образцов почв готовили следующим образом: навески почв 2,00 г заливали 50,0 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, встряхивали 15 мин на ротаторе, оставляли на сутки, затем дополнительно встряхивали 15 мин. Отделяли оставшийся осадок от раствора фильтрованием через бумажный фильтр “синяя лента”. Содержание углерода органических соединений в объектах определяли двумя способами:

1) по методике определения дихроматной окисляемости в пробах вод (ПНДФ14.1.2:4 190-03) [5];

2) по методу высокотемпературного каталитического окисления (ГОСТ Р 52991-2008) [9].

Анализ объектов проводили в аккредитованной лаборатории “Экоаналит” Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

*1 Определение ВОС косвенным методом по методике определения дихроматной окисляемости в почве и природных, питьевых и сточных водах [5]*

Метод измерений значений ХПК (от 5,0 до 160 мг О/дм<sup>3</sup>) основан на регистрации фотометрическим методом уменьшения концентрации дихромат-ионов, произошедшего в результате реакции этих ионов с органическими соединениями пробы в кислой среде при нагревании в присутствии серебряного катализатора (реакция 1). Измерение высоких значений ХПК (от 100 до 800 мг О/дм<sup>3</sup>) основано на регистрации фотометрическим методом концентрации ионов гексааквахрома (III), образующихся в результате восстановления дихромат-ионов. Устранение мешающего влияния хлорид-ионов осуществляется добавлением к анализируемой пробе сульфата ртути (II). Фотометрическое определение остаточных количеств дихромат-ионов производится на анализаторе жидкости «Флюорат-02», в котором заложена программа расчета ХПК раствора по измеренным значениям его оптической плотности.

Градуировку анализатора жидкости проводили по раствору щавелевой кислоты.

Массовую концентрацию углерода ВОС в образце водной вытяжке рассчитывали по формуле:

$$\rho(C_{\text{орг}}) = \frac{\rho(O)M^{(1/4C)}V_{\text{к}}}{M^{(1/2O)}V_{\text{а}}}, \quad (5)$$

где  $\rho(O)$  – значение показателя дихроматной окисляемости системы (ХПК), мгО/дм<sup>3</sup>;

$M^{(1/4C)}$  – условная молярная масса эквивалента углерода, г/моль;

$M^{(1/2O)}$  – молярная масса эквивалента кислорода, г/моль;

$V_k$  – вместимость мерной колбы, в которой разбавляли водную вытяжку из почв, см<sup>3</sup>,

$V_a$  – аликвота раствора, взятая для его разбавления, см<sup>3</sup>.

Результаты анализа водных вытяжек из почв приведены в таблице.

*2 Определение углерода ВОС в почве методом высокотемпературного каталитического окисления [9]*

Окисление соединений углерода, находящихся в природной воде или водной вытяжке из почвы, происходит при температуре от 550 °С до 1000 °С в присутствии кислорода или кислородсодержащего газа и катализатора до диоксида углерода (IV) и последующем определении общего и неорганического углерода с использованием детектора инфракрасного излучения.

Устанавливают две градуировочные характеристики, выражающие зависимости площадей выходного сигнала от содержания общего и неорганического углерода. Градуировку анализатора для определения общего углерода проводили с использованием аттестованной смеси фталата калия, для неорганического углерода – по растворам карбоната и гидрокарбоната натрия.

Результаты анализа водных вытяжек из почв приведены в *табл. 1*.

## Результаты и их обсуждение

**В**ряде объектов исследования оценка расхождений измеренных значений массовой доли органического углерода, полученных двумя методами, оказалась значима, причем содержание органического углерода, найденное методом высокотемпературного каталитического окисления в таких образцах всегда выше по сравнению с дихроматометрическим. Следует, однако, отметить, что такой результат при изучении

### Ключевые слова:

водорастворимые  
органические  
соединения,  
методы определения

состава водных вытяжек из почв встречается существенно чаще, чем при исследовании природных вод (70 % образцов в первом случае и 40 % – во втором).

Поскольку выполнение измерений проводили по аттестованным методикам, то значимые различия определения содержания углерода органических соединений, не связаны с погрешностями результатов анализа, а обусловлены различием состава и природы органических соединений в природных водах и почвах.

*Во-первых*, природные воды содержат в своем составе высокомолекулярные соединения с меньшей молекулярной массой, чем водные вытяжки почв. Метод высокотемпературного каталитического окисления обеспечивает более жесткие условия окисления углерода, что позволяет оценить содержание атомов углерода как в мономерах, так и в макромолекулах, в то время как дихроматионы окисляют в основном только низкомолекулярные органические соединения, что согласуется с [8].

*Во-вторых*, вероятно, значимые расхождения результатов анализа водных вытяжек из почв и чаще равноточные – для природных вод, полученных двумя методами, могут быть связаны с усреднением степени окисления углерода органических соединений. Возможно, в органических соединениях природных вод среднее значение степени окисления углерода близко к нулю, а в почвах – имеет положительное значение.

## Заключение

**Д**вумя методами – дихроматометрическим с фотометрическим окончанием и высокотемпературного каталитического окисления – определено содержание углерода органических соединений в природных



водах и водных вытяжках из органогенных горизонтов почв северной тайги и тундры Республики Коми. В большинстве образцов водных вытяжек из почв разность между результатами анализа, полученными двумя методами, значима, а природных вод напротив – незначима. Содержание углерода органических соединений в таких образцах, полученное вторым методом, в 1,3÷2,6 раза выше, чем первым. Это следует учитывать при анализе объектов, содержащих водорастворимые фульвокислоты.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы Уральского отделения РАН "Биогеохимические основы кислотности почв криолитозоны: анализ научного наследия 1950-2010 гг., применение современных инструментальных методов", № 12-У-4-1013.*

### **Литература**

1. Мотузова Г.В. Водорастворимые органические вещества подстилок Al-Fe-гумусовых подзолов Кольского полуострова / Г.В. Мотузова, А.В. Зорина, А.А. Степанов // Почвоведение. 2005. № 1. С. 65-73.
2. Кауричев И.С. Теория и практика метода сорбционных лизиметров в экологических

- исследованиях / И.С. Кауричев, И.М. Яшин, В.А. Черников М.: МСХА, 1996. 142 с.
3. Агрохимические методы исследования почв. М.: Наука. 1975. 656 с.
4. Никитин Б.А. Уточнение к методике определения гумуса в почве // Агрохимия. 1983. № 8. С. 18-26.
5. ПНДФ 14.1:2:4.190-03 Методика определения дихроматной окисляемости (ХПК) в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости "Флюорат-02". М.: Изд-во Люмэкс, 2003. 18 с.
6. Ванчикова В.А. О новой методике определения содержания углерода водорастворимых органических соединений в почвах / В.А. Ванчикова, Е.В. Шамрикова, Т.С. Сытарь, В.Г. Казаков // Почвоведение. 2006. № 10. С. 1200-1204.
7. Орлов Д.С. Химия почв. М.: МГУ. 1992. 399 с.
8. Воробьева Л.А. Химический анализ почв: Учебник. М.: Изд-во МГУ, 1998. 272 с.
9. ГОСТ Р 52991-2008. Вода. Методы определения содержания общего и растворенного органического углерода. М.: Изд-во Стандартиформ, 2009. 12 с.



E.V. Shamrikova, E.V. Vanchikova, T.S. Sytar, O.M. Zueva

## CARBON DETERMINATION IN NATURAL WATERS AND AQUEOUS EXTRACTS FROM SOILS

A comparative evaluation of natural waters and aqueous extracts from soils of the northern taiga and tundra have been done. The carbon content of organic compounds was defined by dichromatometric method

with photometric post treatment and by high-temperature catalytic oxidation method. In most water samples taken from soil the difference between the results of the analysis is essential,

for natural waters the difference is not so big.

**Key words:** water-soluble organic compounds, determination methods

