

Лабораторная работа **ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ В ПОЧВЕ**

Цель работы: Практическое освоение методики определения нитратов в почве ионометрическим методом.

Задачи: 1) Изучить методику определения нитратов ионометрическим методом, провести определение нитратов в пробе почвы.

2) Сравнить полученный результат с предельно-допустимой концентрацией и сделать вывод о пригодности исследуемой пробы почвы к использованию.

1. Теоретическая часть

По существующим оценкам, в нашей стране до 90% пахотных земель нуждается в добавлении минеральных азотных удобрений. Однако широкое их применение таит ряд негативных последствий, обусловленных большой подвижностью соединений азота.

Нитраты легко вымываются из почвы и загрязняют поверхностные и грунтовые воды. Происходит эвтрофикация воды в поверхностных водоёмах, приводящая к чрезмерному разрастанию водорослей, что в конечном итоге нарушает кислородный режим водоёма и вызывает гибель гидробионтов.

Нитраты могут накапливаться также в продовольственных и кормовых растениях и далее по пищевым цепям попадать в организм человека. В кишечнике нитраты способны под действием бактерий переходить в нитриты, которые характеризуются значительной токсичностью. Они способны соединяться с гемоглобином крови, переводя его в метгемоглобин, препятствующий переносу кислорода кровеносной системой. Это заболевание называется метгемоглобанией. Из нитратов могут образовываться нитрозамины, обладающие канцерогенными свойствами.

Необходимо учитывать, что попадание нитратов в организм человека обусловлено не только применением селитры в качестве азотного удобрения. Это возможно в результате применения любых (практически всех) азотсодержащих веществ для обработки почвы, будь то удобрение, пестициды либо гербициды. Так, например, мочевина и её производные достаточно широко используются в сельском хозяйстве в качестве азотного удобрения и химических средств защиты растений. Сама мочевина малотоксичная и не накапливается в организме, однако способна влиять на качественные показатели воды, попадая из почвы в водоёмы. В условиях природных водоёмов под действием фермента уреазы протекает гидролиз мочевины. Продуктом гидролиза является аммиак, способный окисляться до нитратов и нитритов. Далее процессы в водоёме развиваются по описанной выше схеме.

В связи с широким применением азотсодержащих веществ в сельском хозяйстве возникла проблема контроля содержания нитратов в почве и в растительной продукции. Полученные данные необходимы для составления рекомендаций и нормативов по применению удобрений и для осуществления мер по охране окружающей среды.

Существует несколько методов количественного определения нитратов в почве. Все они основаны на предварительном извлечении их в раствор с последующим определением одним из известных методов. Наибольшее

распространение получили метод фотометрического определения с салицилатом натрия и полярографический, реже – методы с восстановлением нитратов до аммиака и нитритов. С появлением ионселективных электродов широкое применение получил ионометрический метод.

Ионометрический метод определения нитратов в почве основан на извлечении нитратов из почвы 1%-ым раствором алюмокалиевых квасцов и измерении активности нитрат-иона с помощью ионселективного электрода. Ионселективные электроды – это электрохимические полуэлементы, в которых разность потенциалов на границе раздела фаз «электродный материал» – «электролит» зависит от концентрации (точнее активности) определяемого иона в растворе.

2. Порядок выполнения работы

Приборы и реактивы: иономер; ионселективный нитратный электрод; электрод сравнения (хлорсеребряный, насыщенный раствором хлорида калия); колбы мерные на 100 мл; пипетки мерные; стаканы химические объемом 50 мл; алюмокалиевые квасцы – 1 % раствор; исходный стандартный раствор нитрата калия – 0,1 моль/л раствор; вода дистиллированная.

2.1. Подготовка электродов к работе

Новый ионселективный электрод промывают дистиллированной водой и ополаскивают приэлектродным раствором. Затем электрод заполняют приэлектродным раствором и выдерживают в течение 24 ч. в растворе с концентрацией NO_3^- – 0,1 моль/л. После этого электрод помещают на 10 мин в дистиллированную воду, промокают фильтровальной бумагой и проверяют его работу, используя растворы сравнения. В перерывах между работой электрод хранят в растворе с концентрацией нитрат-ионов 0,1 моль/л.

2.2. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика, методом последовательного разбавления, в мерных колбах на 100 мл готовят калибровочные растворы нитрата калия следующих концентраций: 0,01; 0,001; 0,0001 моль/л.

Приготовление калибровочного раствора нитрата калия 0,01 моль/л:

- 1) С помощью пипетки внести 10 мл раствора нитрата калия концентрацией 0,1 моль/л в мерную колбу на 100 мл;
- 2) Долить в мерную колбу дистиллированной воды до метки (риски на горле колбы);
- 3) Раствор в мерной колбе перемешать.

Приготовленный раствор нитрата калия имеет концентрацию 0,01 моль/л.

Из раствора нитрата калия 0,01 моль/л, описанным выше способом, готовят раствор нитрата калия 0,001 моль/л и т.д. Подобный способ приготовления называют «последовательное разбавление».

В приготовленных растворах проводят измерение активности нитрат-иона с помощью электродной пары. Измерение активности начинают с раствора с меньшей концентрацией. Электроды перед погружением в калибровочные растворы тщательно промывают дистиллированной водой и подсушивают фильтровальной бумагой. Показания прибора считывают после прекращения заметного дрейфа показаний прибора.

По измеренным значениям строят калибровочный график в координатах *Активность, mV* от $pC_{NO_3^-}$, представляющий собой прямую (примечание: $pC_{NO_3^-} = -\lg C_{NO_3^-}$).

2.3. Анализ пробы почвы

Пробы почвы анализируют в воздушно-сухом состоянии. Для этого образцы почвы высушивают до постоянной массы при температуре 40 °С и пропускают через сито с отверстиями диаметром 1-2 мм.

20 г пробы почвы взвешивают на технических весах с точностью до 0,1 г и переносят в стеклянный стакан. К пробе приливают 50 мл 1%-го раствора алюмокалиевых квасцов, и перемешивают содержимое в течение 3 мин. Затем полученную суспензию профильтровывают и в фильтрате с помощью электродной пары измеряют активность нитрат-иона. Содержание нитрат-ионов находят по калибровочному графику в единицах $pC_{NO_3^-}$. Затем по этой величине с помощью таблицы 1 или по формуле (1) определяют массовую долю азота нитратов в почве (X , мг/кг).

$$X = \frac{10^{-pC_{NO_3^-}} \cdot M \cdot V \cdot 1000}{m_n}, \quad (1)$$

где M – молярная масса NO_3^- , г/моль; V – объём экстрагирующего раствора, мл; m_n – масса навески почвы, взятой для анализа, г.

Таблица 1 – Пересчёт $pC_{NO_3^-}$ в массовую долю азота нитратов в почве (X), мг/кг

$pC_{NO_3^-}$	Сотые доли, $pC_{NO_3^-}$									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
	Массовая доля азота нитратов в почве (X), мг/кг									
2,5	109	107	105	102	100	97,7	95,5	93,3	91,2	89,1
2,6	7,1	85,1	83,2	81,3	79,4	77,6	75,9	74,1	72,4	70,8
2,7	9,2	67,6	66,1	64,6	63,1	61,7	60,3	58,9	57,5	56,2
2,8	5,0	53,7	52,5	51,3	50,0	49,0	47,9	46,8	45,7	44,7
2,9	3,6	42,7	41,7	40,7	39,8	38,9	38,0	37,2	36,3	35,5
3,0	4,7	33,9	33,1	32,4	31,6	30,9	30,2	29,5	28,8	28,2
3,1	7,5	26,9	26,3	25,7	25,1	24,6	24,0	23,4	22,9	22,4
3,2	1,9	21,4	20,9	20,4	20,0	19,5	19,1	18,6	18,2	17,8
3,3	7,4	17,0	16,6	16,2	15,9	15,5	15,1	14,8	14,5	14,1
3,4	3,8	13,5	13,2	12,9	12,6	12,3	12,0	11,8	11,5	11,2
3,5	1,0	10,7	10,5	10,2	10,0	9,8	9,6	9,3	9,1	8,9
3,6	8,7	8,5	8,3	8,1	7,9	7,8	7,6	7,4	7,2	7,1
3,7	6,9	6,8	6,6	6,5	6,3	6,2	6,0	5,9	5,8	5,6
3,8	5,5	5,4	5,2	5,1	5,0	4,9	4,8	4,7	4,6	4,5
3,9	4,4	4,3	4,2	4,1	4,0	3,9	3,8	3,7	3,6	3,5
4,0	3,5	3,4	3,3	3,2	3,2	3,1	3,0	3,0	2,9	2,8

Полученные результаты сравнивают с предельно-допустимой концентрацией (ПДК) и делают вывод о пригодности исследуемой пробы почвы к использованию.

ПДК нитратов в почве = 130 мг/кг.

Предельно-допустимая концентрация (ПДК) – санитарно-гигиенический норматив, устанавливающий концентрацию вредного вещества в единице объема (воды, воздуха), массы (почвы), которая при воздействии за определенный промежуток времени практически не влияет на здоровье человека и не вызывает неблагоприятных последствий у его потомства.

При анализе проб в состоянии естественной влажности, полученный результат (X) пересчитывают на сухую почву, умножая его на коэффициент K_1 и K_2 , которые учитывают долю влаги в почве и увеличение объема экстрагирующего раствора, взаимодействующего с анализируемой пробой, за счёт содержащейся в почве влаги, которые вычисляют по формулам (2) и (3):

$$K_1 = \frac{100}{100 - W},$$

(2)

где W – массовая доля влаги в анализируемой почве, %;

$$K_2 = \frac{100}{100 - \frac{W}{2,5}} = \frac{250}{250 - W}, \quad (3)$$

где 2,5 – соотношение массы пробы почвы и объема экстрагирующей жидкости.

Для определения массовой доли влаги в почве (W , %) навеску почвы помещают в фарфоровые стаканчики. Для глинистых, высокогумусных почв с высокой влажностью навеска составляет 15-20 г, для легких почв с невысокой влажностью – 40-50 г. Стаканчик с пробой вместе с крышкой помещают в сушильный шкаф. Нагревают при $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Песчаные почвы высушивают в течение 3 ч, остальные – в течение 5 ч. Последующие высушивания проводят в течение 1 ч для песчаных почв и 2 ч – для остальных почв.

После каждого высушивания стаканчики с почвой закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с погрешностью не более 0,01 г. Высушивание проводят до постоянной массы, расчёт массовой доли влаги в почве (W , %) выполняют по формуле (4):

$$W = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m - m_2}, \quad (4)$$

где m – масса пробы с бюксом до высушивания, г; m_1 – масса пробы с бюксом после высушивания, г; m_2 – масса пустого бюкса, г.

Массовую долю азота нитратов в пересчёте на сухую почву (X_1 , мг/кг) определяют по формуле (5):

$$X_1 = X \cdot K_1 \cdot K_2, \quad (5)$$

где X_1 – массовая доля азота нитратов в пересчёте на сухую почву, мг/кг.

X – массовая доля азота нитратов во влажной почве, мг/кг.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте, к каким негативным последствиям приводит внесение в почву минеральных удобрений.

2. Назовите методы определения содержания нитратов в почве получившие наибольшее распространение.

3. На чём основан ионометрический метод определения нитратов в почве.

4. В каких координатах строят калибровочный график в лабораторной работе.

5. Какой показатель нормирует содержание загрязняющих веществ в почве.