

**Автономная некоммерческая общеобразовательная организация
"Физтех-лицей"
(АНОО «Физтех-лицей» им. П.Л. Капицы)**

**XX научно-практическая конференция
«Старт в инновации»**

**Ускоренное определение валового содержания
калия в почве с помощью радиологических
методов исследования**

Выполнили:
Рамодин Георгий
Запатоцкий Богдан
Воловик Елизавета
Сметанин Илья
9 класс
Руководитель:
Галиахметов Р.Т.

Московская область, г. Долгопрудный

2021 г.

Актуальность

В современной аналитической химии вопрос об ускорение и удешевление анализа стоит очень остро. С каждым годом громоздкие методы анализов все больше редактируется и подвергаются изменениям для их ускорения и удешевления. Если раньше на многие виды анализа требовалось много посуды, времени и высокой концентрации исполнителя, то теперь эти же анализы выполняются гораздо проще. Прогресс в этой области позволяет экономить много времени и сил. И как следствие ускоряет и удешевляет анализы. Мы хотим предложить изучить один из таких прогрессивных методов анализа, которые позволят заменить трудоемкий метод анализа на более простой.

Цель и задачи

Цель: изучить современный метод анализа и сравнить с традиционным.

Задачи:

- 1) Изучить литературу по теме
- 2) Подготовить образцы почвы для исследования
- 3) Измерить валовое содержание калия в почве традиционным способом
- 4) Измерить валовое содержание калия в почве радиологическим способом
- 5) Получить результаты и сделать выводы

Методы исследования:

- 1) Радиологический анализ
- 2) Атомно-абсорбционный анализ

Описание метода

1) Описание устаревающего метода анализа:

Метод определения валового содержания металлов в почве достаточно сложный и трудоемкий. Он заключается в том, что навеску почвы необходимо полностью перевести в раствор и затем в растворе определять искомые металлы. Перевод почвы в раствор можно осуществить несколькими способами:

- 1.1) сухое или мокрое озоление;
- 1.2) сплавление с щелочами;
- 1.3) микроволновое разложение;

Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки.

1.1.1) Мокрое озоление:

Мокрое озоление почвы. Как правило, в аналитической практике применяется при определении металлов и неметаллов. Мокрое озоление исключает потери фосфора, калия и серы, так как температура при этом не поднимается выше 338°C. Окисление органического вещества происходит вследствие восстановления азотной кислоты, минеральная часть почвы разлагается фтороводородной кислотой. Реакцию ведут в присутствии серной кислоты.

Описание метода:

Навеску пробы массой 0.5 г помещают в тefлоновый стаканчик и смачивают 5 мл дистиллированной воды. В стаканчик добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и 4 мл азотной кислоты, после вскипания добавляют 10 мл фтористоводородной кислоты и выдерживают 10 минут на плитке, накрытой асбестовым одеялом, при температуре ~260°C.

После этого добавляют 10 мл раствора серной кислоты (1:1). При добавлении серной кислоты происходит окисление органики, избыток органики устраняют, добавляя 0.5 мл перекиси водорода. Продолжают упаривание пробы досуха.

При неполном разложении (при полном проба должна светлеть) добавляют ~0.5 мл концентрированной азотной кислоты до выделения белых паров (удаление остатков серной кислоты), и упаривают пробу досуха.

К упаренной почве добавляют 1-2 мл концентрированной азотной кислоты, растворяют осадок и количественно (не фильтруя) переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят дистиллированной водой до метки.

Холостой раствор готовят, используя все те же реактивы и материалы, что и для подготовки анализируемых проб, не добавляя навеску.

1.1.2) Сухое озоление:

Сухое озоление основано на нагревании органических веществ до высокой температуры при доступе воздуха. Сухое озоление производят в фарфоровых, кварцевых или платиновых тиглях. При разрушении органических веществ с помощью этого метода на исследование берут относительно небольшие навески (1—10 г) исследуемых объектов (пищевые продукты, биологический материал и др.) и нагревают их в тигле до 300—400 °С. Увеличение навесок исследуемых объектов является нежелательным, так как это значительно увеличивает время озоления. Сухое озоление органических веществ должно производиться в вытяжном шкафу с хорошей тягой ^[2]. Метод сухого озоления прост в исполнении и в большинстве случаев дает надежные результаты при определении нелетучих неорганических компонентов. Загрязнениями пылью и летучими компонентами из керамической обкладки муфельной печи можно пренебречь, поскольку получаемая масса золы достаточно велика; взаимодействие между веществом золы и материалом тигля не приводит к искажению результатов. Но при этом этот метод минерализации имеет ряд недостатков, главными из которых являются улетучивание некоторых металлов или их соединений в процессе нагревания, а также взаимодействие отдельных металлов с материалом тиглей. При сухом озолении трудно контролировать температуру исследуемого материала непосредственно в тигле. При перегреве содержимого тигля некоторые металлы могут улетучиваться. В процессе сухого озоления

биологического материала даже при относительно невысокой температуре частично или полностью улетучиваются соединения ртути, таллия и др. При температуре выше 400 °С хлориды кадмия, свинца, серебра, цинка, марганца, мышьяка являются летучими. При несколько более высокой температуре могут улетучиваться некоторые соединения меди, никеля, хрома и др. Так же возможны потери фосфора, серы и калия. В процессе сухого озоления органических веществ при высокой температуре цинк, серебро, свинец и некоторые другие металлы могут взаимодействовать со стенками кварцевых и фарфоровых тиглей, а кобальт способен сплавляться со стенками платиновых тиглей или взаимодействовать с материалом фарфоровых тиглей ^[2].

Описание метода сухого озоления:

Исследуемые объекты (растительные консервы или части органов) измельчают, вносят в фарфоровые чашки, которые помещают на нагретую песочную баню, и высушивают исследуемую пробу. Затем при дальнейшем осторожном нагревании песочной бани обугливают эту пробу. Обуглившийся или превращенный в пепел биологический материал охлаждают, смачивают концентрированным раствором нитрата аммония или концентрированной азотной кислотой. Фарфоровую чашку помещают на кипящую водяную баню и высушивают ее содержимое, которое переносят в фарфоровый тигель вместимостью 30—50 мл, и осторожно нагревают на слабом пламени. При этом пламя не должно соприкасаться с дном тигля. Нагревание тигля производят таким образом, чтобы его содержимое постепенно превращалось в золу и не было вспышки. При неполном сгорании органических веществ зола в тигле имеет черный или серый цвет. Для полноты сгорания содержимого тигля его смачивают концентрированным раствором нитрата аммония, высушивают на водяной бане и прокаливают. После этого тигель охлаждают, а к его содержимому прибавляют раствор соответствующей кислоты (соляной или азотной) для перевода оксидов металлов в их соли. При исследовании полученного минерализата на наличие марганца золу обрабатывают соляной кислотой, а при исследовании на наличие меди — азотной кислотой. После обработки золы соответствующей кислотой содержимое тигля фильтруют. Фильтрат выпаривают на кипящей водяной бане досуха. Сухие остатки растворяют в 3—5 мл воды и полученные растворы исследуют на наличие катионов соответствующих металлов (марганца или меди) ^[2]. Сухое озоление проводят тогда, когда требуется проследить за содержанием суммы минеральных веществ в различные периоды роста и развития растений, за изменением количества золы в различных органах. Им пользуются и при определениях содержания отдельных элементов, хотя оно и менее надежно по сравнению с мокрым озолением вследствие возможных потерь фосфора, серы и калия, а также наблюдающейся иногда неполноты сжигания органических веществ. Тем не менее и в этом случае при тщательном выполнении сухое озоление позволяет получить удовлетворительные результаты при значительно меньших затратах времени. Так же метод применяется тогда, когда имеется специальное задание исследовать объекты биологического происхождения на наличие марганца, меди и некоторых других металлов. Низкотемпературное сухое озоление может быть достигнуто с помощью активного кислорода, электрически возбужденного радиочастотным осциллятором на 300 Вт, 13 56 МГц. Образующийся метастабильный кислород обладает энергией, достаточной для разрыва всех углерод-углеродных и углерод-водородных связей ^[4]. При работе с пробами, содержащими ртуть, селен, свинец, мышьяк и иод, таким способом может быть достигнута большая скорость разложения материала.

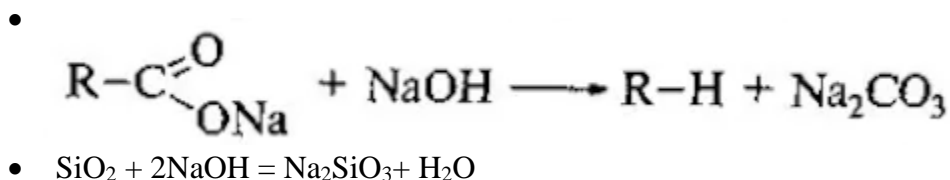
1.2) Сплавление с щелочами:

Щелочное сплавление используют для группового отделения металлов, которые в большинстве случаев характеризуются амфотерными свойствами. Это помогает отделять определённый металл из вещества. Сплавление с едкими щелочами применяют для разложения ряда минералов: кварца SiO_2 , корунда Al_2O_3 , бокситов, хромитов, касситерита, рутила TiO_2 , берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, монацита, циркона. И других силикатов, фторидов, сульфатов, а также силицидов и карбидов металлов ^[1].

Метод окислительного щелочного сплавления применяется для перевода в растворимое состояние соединений элементов, способных образовывать растворимые соли соответствующих кислот.

Сплавление проводят в тиглях, сделанных из различного материала. Наиболее устойчивы платиновые тигли, получившие широкое распространение особенно при сплавлении силикатов. В тигль добавляют измельчённый минерал и смешивают его с твёрдой едкой щёлочью в определённом отношении. Исходные вещества нагревают и сплавляют для получения плава. Далее в плав добавляют едкую щёлочь.

Примеры реакций:



Особенности сплавления разных веществ:

Для щелочного сплавления применяют **поташ**, **соду** и их смеси, **едкие щелочи**, **перекись натрия**. Последняя одновременно действует как окислитель. Для спекания используют перекись натрия, а также смесь карбоната кальция с хлористым аммонием.

Щелочное сплавление с **NaOH** происходит в железных или никелевых тиглях. При анализе пегматитов, по данным, более воспроизводимые результаты определения бериллия получаются при разложении едким натром, чем при сплавлении с бифторидом калия.

Щелочное сплавление **древесины** применялось для получения щавелевой кислоты

Щелочное сплавление **лигносульфоновой кислоты** из отработанного сульфитного щелока впервые провел Класон, который получил некоторое количество протокатеховой кислоты.

Впервые щелочное сплавление **солянокислотного лигнина** осуществил Хегглунд в серебряном тигле, получив при этом 48 % лигниновой кислоты, полностью растворимой в этаноле. В фильтрате было найдено немного муравьиной и протокатеховой кислот. Подобно Хегглунду, Хейзер и его сотрудники нашли, что при сплавлении лигнина с едким кали в железном тигле в течение 15 мин. Однако позднее Хейзер и Винцвольд при щелочном сплавлении лигнина в течение 40 мин.

Результаты щелочного сплавления **лигнина** зависят в большей степени от условий опыта, а именно: времени, температуры, присутствия или отсутствия воздуха и материала, из которого сделан реакционный сосуд.

При щелочном сплавлении с **кремнекислотой** труднорастворимые фториды переходят в относительно лучше растворимый крем-нефторид натрия. В этом случае предотвращается возможность потери фтора в виде фтористого водорода. Плав выщелачивают, нерастворимый осадок отфильтровывают и промывают.

При щелочном сплавлении с кремнекислотой труднорастворимые фториды переходят в относительно лучше растворимый крем-нефторид натрия. В этом случае предотвращается возможность потери фтора в виде фтористого водорода. Плав выщелачивают, нерастворимый осадок отфильтровывают и промывают.

При щелочном сплавлении чаще всего используют смесь **карбонатов калия и натрия** и другие щелочные смеси.

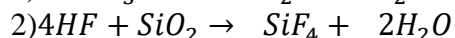
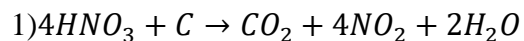
При щелочном сплавлении в качестве плавней применяют **карбонаты, гидроксиды, бораты** щелочных металлов и их смеси, а также обладающие окислительным действием **пероксиды**. Реже используют кислые расплавы, например, пиросульфат калия, оксид бора. Если твердый реагент имеет очень высокую температуру плавления (например, оксид или карбонат кальция), то проводят не сплавление, а спекание. Разложение этим методом ведут обычно при более высоких температурах (до 1000 С), при которых реакции, протекающие в спекаемой смеси, происходят более интенсивно. При щелочном сплавлении **древесных опилок** происходит гидролитическая и окислительная деструкция полисахаридов древесины с образованием ряда органических кислот, в том числе щавелевой. Радер и Гримальди для определения **мышьяка** в морских сланцах успешно использовали как сплавление, так и кислотное разложение.

Пробу переводят в раствор методом щелочного сплавления.

При выделении **I** и **Ru** применяют только щелочное сплавление, так как при кислотном растворении неизбежны частичные, а возможно, и полные потери вследствие летучести этих элементов в кислой среде.

Разложение **платиновых** сплавов может быть проведено также щелочным сплавлением со смесью 3 частей едкого натра и 1 части перекиси натрия ^[3].

1.3) Микроволновое разложение: Микроволновое разложение как правило применяется в аналитической практике для определения металлов и неметаллов. При этом способе разложение температура держится на уровне ~200 С, и давление достигает ~7 атмосфер. Вследствие чего при этих условиях протекают следующие реакции:



2) Описание современного метода:

Навеску анализируемой пробы массой 1 г помещают в реакционную ячейку типа XR-1500 Plus&OMNI (материал фторопласт), приливают 10 мл концентрированной азотной и 5 мл концентрированной фтороводородной кислоты. Закрывают реакционную емкость затвором с диском безопасности, помещают в камеру и размещают симметрично. Закрывают двери микроволновой печи до полного срабатывания запорного механизма. Выбирают соответствующую программу для разложения проб.

После озоления пробы и перевода ее компонентов в раствор начинается сам анализ. Тут методы тоже разнятся, в зависимости от определяемого компонента. Самым распространенным является атомно-абсорбционный анализ, требующий дорогостоящего оборудования, но являющийся очень чувствительным. Он может определить даже микроколичества металлов, что очень важно в аналитической химии. Принцип анализа достаточно сложен, но я попробую его изложить в краткой форме.

Анализируемую пробу испаряют, и нагревают образующийся при этом газ до температуры, при которой происходит полная или хотя бы частичная диссоциация атомов, содержащих определяемые элементы. Эти атомы в возбужденном состоянии могут выделять, или поглощать и затем выделять, свечение на определенных длинах волны света. С помощью фотодетектора фиксируется это свечение, и по его интенсивности относительно стандартной шкалы определяется количество возбужденных атомов и молекул в введенном образце. Соотнеся это количество с массой или объемом введенной пробы можно определить сколько металла было в изначальном образце. Звучит достаточно просто, если не вдаваться в детали. А детали впечатляют...

Во-первых, температура возбуждения даже нескольких атомов некоторых металлов может достигать нескольких тысяч градусов.

Во-вторых, в зависимости от температуры, свечение атомов может расти нелинейно, и сильно меняет картину анализа. Например, при температуре 2000 °C может возбуждаться 0,01% атомов, а при температуре 2050 °C – уже 2-3%. Этот требует очень чувствительных датчиков температуры, и крайне аккуратного соблюдения условий анализа.

В-третьих, для проведения анализа требуются довольно опасные расходные материалы: газы под большим давлением (кислород, ацетилен, аргон) – до 150 атмосфер, специальный подвод высоковольтной линии тока, работа с агрессивными материалами – все это всего лишь часть из того, что требуется для проведения такого анализа.

Поэтому, неизменно, такой вид анализа очень трудоемкий и громоздкий, требует большого количества сил и времени, большого первоначального вклада в покупку и обучение оборудования и персонала. Я же хочу предложить другой способ анализа, связанный с другими физическими и химическими принципами определения некоторых металлов в почве.

Процесс исследования

Наткнулся я на эту идею случайно, прочитав книгу Райли «Пассивный неразрушающий анализ». В ней подробно описаны методы анализа, основанные на радиоактивном излучении.

Но самое большое впечатление произвела фраза «Каждый элемент испускает спектр характеристического рентгеновского излучения. Все элементы имеют одинаковую структуру спектра излучения, но распределения энергии излучения элементов различны». Это натолкнуло на мысль, а что, если с помощью такого анализа, основанного на радиоактивности, попытаться определить что-то определенное и нужное? Ведь этот анализ не требует такой долгой и непростой подготовки, оборудование для него может быть портативным, образцы для анализа можно вообще не доставлять в лабораторию, а прямо на месте проводить анализ... После долгих размышлений, как можно применить данный вид анализа я остановился на почве, и на определения калия в ней. Я исходил из нескольких критериев:

1. Традиционный анализ должен быть сложным и мало альтернативным.
2. Определяемый компонент должен был находиться в достаточном количестве в объекте, и испускать излучение, которое можно зафиксировать с достаточной надежностью в этом объекте.
3. Доступность технической базы – у меня есть доступ в высокотехнологическую лабораторию, в которой можно проводить оба вида анализа.

По первому пункту вышеизложенное явственно показывает, что традиционный анализ очень трудоемкий. Что касается второго пункта, то посвятив данному вопросу некоторое время, я выяснил следующее:

На Земле существует естественный радиационный фон. Он складывается из нескольких параметров, главным из которых является естественная радиация на Земле. Она возникает вследствие распада радионуклидов (как правило, изотопами обычных элементов таблицы Менделеева), которые находятся в земной коре. Каждый из этих радионуклидов обладает своей активностью, которую можно измерить специальными приборами – альфа, бета- или гамма спектрометрами. За долгое время существования Земли соотношение изотопов элементов к самому элементу стало своего рода константой, повсеместно являющейся одинаковой величиной. Иными словами, радионуклиды (то есть изотопы элементов, обладающий радиоактивностью) всегда находятся в строгом соответствии с самими элементами. В нашем случае, изучаемым элементом является ^{39}K , и его радиоактивный изотоп ^{40}K . Обычный калий очень устойчивый, и его радиоактивность незначительна. ^{40}K - является бета-активным с периодом полураспада 1,251 миллиарда лет. Ученные давно выяснили, что в каждом грамме природного калия в секунду распадается в среднем $31,0 \pm 0,3$ ядра ^{40}K , при этом спектр испускаемой энергии очень легко вычленишь и отличить от параллельных распадов других элементов и их изотопов - и все это можно зарегистрировать специальным прибором. При этом достаточно всего лишь зарегистрировать спектр испускаемого радиационного фона образца в течении некоторого времени, обработать полученные данные – и результат готов. В этом мне помог мой руководитель проекта, Рустам Тагирович, согласившийся помочь нам в нашем эксперименте.

Суть работы:

Мы взяли 3 образца почвы из горных районов города Сочи, массой 3 кг каждый. Почву высушили в течении трех дней до воздушно сухого состояния, затем измельчили в фарфоровой ступке и просеяли через сито 1 мм. Для чистоты эксперимента анализу подвергался весь объём образца, все 3 кг, что было очень трудоемким занятием. Из подготовленной таким образом почвы был взяты 6 навесок для определения валового содержания калия по первому эксперименту (приложение 1, таблица 1), и 3 навески – по второму (приложение 1, таблица 2). Результаты представлены в таблице 3 (приложение 1).

Вывод

Полученные результаты довольно близки. Во всех трех образцах, которые мы делали в двух повторностях, оказалось, что содержание нашего исследуемого металла хорошо коррелирует друг с другом.

Я считаю, что эксперимент был выполнен хорошо, такой результат достаточно достоверно говорит о том, что мы можем с уверенностью определять валовое содержание калия только по активности его изотопа – ^{40}K . Затем, умножив полученный результат на коэффициент 30,9, мы получаем его валовое содержание в почве. Заметим, при этом, что наш метод анализа занимает намного меньше времени – всего час, не требует работы с кислотами и опасными материалами, прост и намного дешевле, чем традиционный метод анализа. Конечно, для более полной картины необходимо провести еще ряд исследований, включить сюда и другие металлы, и большее количество образцов, но это – тема моей будущей курсовой в университете.

Литература

[1] – Сайт «OZlib.com» https://ozlib.com/818946/tehnika/splavlenie_edkimi_schelochami (открытый доступ, дата обращения: 13.02.2021)

[2] - Сайт «ХуМуК» <https://xumuk.ru/toxicchem/126.html> (открытый доступ, дата обращения: 10.02.2021)

[3] – Сайт «Большая энциклопедия нефти и газа» <https://www.ngpedia.ru/id467365p1.html> (открытый доступ, дата обращения: 13.02.2021)

[4] – Сайт «Справочник химика» <https://www.chem21.info/info/737224> (открытый доступ, дата обращения: 10.02.2021)

Таблица 1.

Исходные данные и результаты эксперимента атомно-абсорбционного анализа содержания калия в почве

Образец	Масса образца, взятого для анализа, гр.	Масса тefлоновой пробирки, гр.	Масса тefлоновой пробирки с раствором, гр.	Масса пробирки Эппендорфа, гр.	Масса пробирки Эппендорфа с раствором, гр.	Объем раствора после разбавления, мл	Объем раствора после дополнительного разбавления, мл	Содержание Калия в растворе, мкг/л	Коэффициент разбавления прибором	Содержание калия в почве, мг/кг	Содержание калия в почве, среднее, мг/кг
Образец 1, 1 повторность	1,4990	170,1416	179,8315	0,8876	2,3356	100	100	3,513	43,2	9810	9965
Образец 1, 2 повторность	1,2170	169,6770	179,3526	0,8521	2,3040	100	100	3,082	41,3	10120	
Образец 2, 1 повторность	1,2858	171,9698	181,6641	0,8603	2,2985	100	100	2,101	57,0	9029	9019
Образец 2, 2 повторность	0,8958	169,6735	179,2998	0,8943	2,3363	100	100	2,297	36,5	9010	
Образец 3, 1 повторность	1,1237	170,0073	179,7150	0,8995	2,3404	100	100	2,512	49,5	10742	10613
Образец 3, 2 повторность	1,1993	169,0461	178,8293	0,8740	2,3207	100	100	2,114	60,8	10485	

Таблица 2.

Исходные данные и результаты эксперимента радиологического анализа содержания калия в почве

Образец	Масса образца, взятого для анализа, гр.	Измеренная активность ⁴⁰ K в образце, Бк	Активность ⁴⁰ K в образце, Бк/кг	Средняя активность в образце, Бк/кг
Образец 1, 1 повторность	1290	415,6	322,2	317,5
Образец 1, 2 повторность	1290	403,6	312,9	
Образец 2, 1 повторность	1320	383,3	290,4	295,4
Образец 2, 2 повторность	1320	396,5	300,4	
Образец 3, 1 повторность	1360	475,9	349,9	345,8
Образец 3, 2 повторность	1360	464,7	341,7	

Таблица 3. Итоговые результаты эксперимента				
Образец	Активность ^{40}K в образце, Бк/кг	Содержание калия в образце, мг/кг	Активность ^{40}K в образце к его валовому содержанию, мг/Бк	Коэффициент пересчета активности ^{40}K на его валовое содержание
Образец 1	317,5	9965	31,4	30,9
Образец 2	295,4	9019	30,5	
Образец 3	345,8	10613	30,7	