

Національний університет "Чернігівський колегіум" імені Т.Г.Шевченка

Природничо-математичний факультет

Кафедра хімії, технологій та фармації

Кваліфікаційна робота

[освітній ступінь бакалавра]

на тему: «Визначення вмісту іонів металів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} в ґрунтах
с.м.т. Седнів»

Виконала:

студентка 4 курсу, групи 42

спеціальності 102 Хімія

Притиковська Т.О.

Керівник:

к.х.н. доц. Купчик.О.Ю.

Чернігів

2020

Роботу подано до розгляду « 09 » 06 20 20 року.

Студентка Григор Аришисовська Г.О.

(підпис)

(прізвище та ініціали)

Керівник Кушнік О.Ю.

(підпис)

(прізвище та ініціали)

Рецензент Танершик В.В.

(підпис)

(прізвище та ініціали)

Кваліфікаційну роботу розглянуто на засіданні кафедри хімії, технологій та фармації.

Протокол № 15 від « 18 » 05 20 20 року.

Студентка допускається до захисту даної роботи в екзаменаційній комісії.

Завідувач кафедри Цу Курмакова Т.М.

(підпис)

(прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота на тему «Визначення вмісту іонів металів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} в ґрунтах смт. Седнів»

Національний університет «Чернігівський колегіум» ім.Т.Г. Шевченка

Кафедра хімії, технологій та фармації

Студентка - Притиковська Т.О.

Керівник - к.х.н. доц. Купчик О.Ю.

Робота містить текст, результати досліджень, графіки та таблиці.

Методи дослідження, які були застосовані: аналіз та обробка інформаційних джерел, хімічні методи та статистичні методи обробки результатів. Дана характеристика металів, їх можливі шляхи потрапляння та методи визначення. Було визначено вміст йонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} в ґрунтах смт. Седнів. Також побудовані кореляційні залежності для досліджуваних металів.

Ключові слова: іони металів, ґрунт, комплексонометрія, інверсійна вольтамперометрія.

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| ВСТУП | 2 |
| РОЗДІЛ 1 МЕТАЛИ В ҐРУНТІ | |
| 1.1 Склад ґрунту | 3 |
| 1.2. Властивості та характеристика досліджуваних металів | 7 |
| 1.3. Різновиди витяжки з ґрунтів | 13 |
| 1.4. Методи дослідження металів в ґрунті | 14 |
| РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ | |
| 2.1. Реактиви та обладнання | 18 |
| 2.2 Підготування проб ґрунту | 20 |
| 2.3. Методики визначення іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} | 21 |
| РОЗДІЛ 3 КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЙОНІВ МЕТАЛІВ | |
| 3.1. Визначення вмісту водорозчинних форм іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} методом титриметрії. | 23 |
| 3.2. Визначення вмісту іонів Cd^{2+} та Cu^{2+} у водних витяжках методом інверсійної вольтамперометрії. | 26 |
| 3.3 Встановлення кореляційних залежностей. | 31 |
| ВИСНОВКИ | 39 |
| ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА | 40 |

ВСТУП

Актуальність теми дослідження полягає в тому, що ґрунт являє собою важливий компонент біосфери. Саме він приймає участь в більшості процесів, які відбуваються в ній. Ґрунт виконує функції біологічного поглинача, руйнівника та нейтралізатора різних забруднень. В екологічній геохімії все більше приділяється уваги питанням міграції металів в ґрунтах різних типів.

Мета: визначити вміст іонів металів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} в ґрунтах смт. Седнів.

Об'єкт дослідження: вміст іонів деяких металів в ґрунті
Предмет дослідження: експериментальне встановлення вмісту іонів певних металів в ґрунті.

Завдання:

1. Проаналізувати інформаційні джерела, щодо форм знаходження певних металічних елементів в ґрунті, їх особливостях, методах дослідження;
2. Визначити вміст іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} в ґрунті методом комплексонометрії;
3. Визначити вміст іонів важких металів Cu^{2+} та Cd^{2+} в ґрунті методом інверсійної вольтамперометрії
4. Встановити кореляційні залежності між вмістом іонів досліджуваних металів в пробах ґрунту.

Апробація: Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених « Крок в науку: дослідження у галузі природничо-математичних дисциплін та методик їх вивчення» 27 листопада 2019 року.

РОЗДІЛ 1

МЕТАЛИ В ҐРУНТ

1.1.ХІМІЧНИЙ СКАЛАД ҐРУНТ

Ґрунт - природне тіло, що утворилося на поверхні Землі в наслідку довготривалого впливу біотичних, абіотичних і антропогенних факторів, що складається з твердих мінеральних і органічних частинок, води і повітря та має специфічні ознаки, властивості, що сприяють росту і розвитку рослин за відповідних умови. Більша частина ґрунтових мас являє собою мінеральні частинки, отже його хімічний склад визнається мінералами, які її формують [1].

Ґрунт складається з трьох фаз: твердої, рідкої та газової фаз. Газова фаза – є результатом взаємодії повітря та газів, які присутні в ґрунті. Якщо порівнювати ґрунтовий газ з атмосферним то ми побачимо, що в першому газі буде більше міститься вуглекислого газу на 0,3-1% ніж у другому[2]. Також вміст кисню в газовому ґрунті буде нижчий ніж в атмосферному повітрі. Рухомість є характерною для даної фази. Важливим для розвитку бактерій є наявність кисню в ґрунті. Якщо вміст кисню буде недостатнім, то це призведе до гибелі рослин, адже, такі умови є сприятливі для розвитку анаеробних бактерій [3].

Рідка фаза або ґрунтовий розчин – це розчин, до складу якого входять мінеральні та газоподібні речовини, які розчинені у воді. Особливості цієї фази полягає в активності та динаміці, саме з неї рослини засвоюють поживні речовини. Саме в цій фазі відбувається взаємодіють рослини з добривами, твердими і газоподібними фазами[4]. До хімічного складу входять такі катіони (Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ і ін.), аніони (HCO_3^- , OH^- , Cl^- , NO_3^- і ін.), також водорозчинні органічні сполуки і розчинні гази CO_2 , O_2 , NH_3 . Йони надходять в ґрунтовий розчин з інших фаз також

добрив, атмосферних опадів та ґрунтових вод. Особливими хімічними показники ґрунтового розчину є склад, концентрація, кислотність, буферність і осмотичний тиск вони мають змінний характер та визначаються відповідно до кліматичних умов та діяльності людини[5].

Тверда фаза складається з декількох частин :

- мінеральної частини, яка становить від 90% до 99,5%;
- органічної, на яку припадає від 0,5% до 10%[6].

Мінеральна частина складається з уламків та часточок первинних порід та мінералів. Також до її складу входять вторинні мінерали, оксиди, солі, що утворюються в процесі вивітрювання і ґрунтоутворення. До цієї частини теж відносяться зольні речовини та 1-3% азоту від загальної кількості.[7]

Органічна частина включає в себе рештки рослинних і тваринних організмів та продукти їх розкладання. До неї відносять гумус.

Допустимо, що вміст всіх хімічних елементів в ґрунті становить 100%. Такі елементи як кисень, силіцій, алюміній та залізо припадає майже 93% твердої фази. Вуглецю, калію і кальцію залишається 4,6% , а решта 2,5% — на всі елементи, що залишилися. Такі елементи як вуглець, кисень, водень, фосфор і сірка можуть міститися в двох частинах одночасно, тоді як азот — майже повністю в органічній[8].

Решта елементів 2,5% здебільшого важки метали розглянемо їх роль в ґрунті та ймовірні шляхи надходження.

Ртуть міститься більшості пестицидів, різних побутових відходів, наприклад люмінесцентних ламп, елементів зіпсованих вимірювальних приладів. Виробництво цього металу становить більше 10000т , більшість з якого використовується в синтезі хлору . Потрапляючи в океан у вигляді Hg^{2+} та при взаємодії з органічними речовинами за допомогою анаеробних організмів переходить в токсичні речовини метилртуть та диметилртуть. Природний вміст становить 0,003-0,009 мкг/м³. Надходить в організм з ґрунту. При регулярному надходженні можуть виникнути важкі розлади багатьох органів, сильно страждає нервова система [9, ст. 17].

Самим яскравим прикладом отруєння ртуттю було в 1956 році в місті Мінамоти (Японія), яка з часом дістала назву «Хвороба Мінамоти». Причиною якої стали великі концентрації метилртуті у заливі Мінамоти, з якого місцеві жителі харчувались рибою, в якій концентрація цієї речовини становила від 8 до 36 мг/кг [10].

Свинець є небезпечним для людини та токсичним (перший клас токсичності). Великі концентрації впливають на ріст та розвиток рослин. В оточуюче середовище потрапляє з автомобілів при згоранні 1 кг етилованого бензину в атмосферу викидається 1 г свинцю, частина якого осідає в ґрунті (200 метрів вздовж трас). Також потрапляє з пестицидами та побутовим та промисловими відходами.[11]

При добуванні однієї тонни свинцю двадцять п'ять кілограмів потрапляє в навколишнє середовище. В ґрунтах з високим вмістом гумусу, чорноземам знаходиться в малорухомих формах тому практично недоступний для рослин. Його накопиченню сприяють малорозчинні мінеральні комплекси, гідрооксиди марганцю та заліза. Потрапляючи в організм негативно впливає на нервову систему та нирки. Навіть в малих кількостях може призвести до анемії. ГДК для різних ґрунтів варіюється від 32-130 мг/кг [12, ст. 43].

Цинк також є одним із важливих мікроелементів для функціонування клітин, так як вони активують більшість ферментативних реакцій. Підвищує стійкість культур до несприятливих умов. Наявність цього елемента в ґрунті залежить від типу ґрунту. На вміст цинку впливає перенасичення ґрунтів вапном та карбонатними добривами. Існує закономірність чим більше кислотність тим більше вміст рухомих форм цинку присутні. Поглинання цинку речовинами дуже залежить від концентрації фосфатів у ґрунті. Цинк має здатність утворювати комплекси з органічними речовинами, саме тому не рекомендується довготривалий термін проводити збагачення ґрунтів перегнієм. Через це більшість рухомого цинку піде на утворення комплексів, а не засвоїться рослинами.[13]

Середній вміст цинку в ґрунті - 50 мг/кг, він може варіюватися, але в розчині з ґрунту не повинен переважати 270 мг/кг [14 ст. 44].

Роль молібдату полягає в функціонуванні рослин значна, але необхідність невелика. Він входить до складу ферментів, які регулюють азотний обмін та покращує засвоєння фосфору. Середній вміст в ґрунті 2 мг/кг. Молібден дуже залежний від зміни рН. Він відрізняється від більшості елементів тим, що при збільшенні кислотності його розчинність зменшується, а при збільшенні лужності рухомість збільшується. Має властивість зв'язуватися з органічними речовинами та оксидами заліза. При недостаючі цього елемента можна провести вапнування або застосовувати солі молібдену, для того щоб зберігати рН ґрунту[15].

Марганець є необхідним для існування рослин та проходження важливих процесів: фотосинтезу, синтезу цукрів та вітаміну С. Ще він регулює водний баланс та робить рослини більш стресостійкими. Бере участь в окисно-відновні реакціях, є активатором багатьох ферментів та сприяє активному розвитку. Швидко поглинається рослинами регулює переміщення фосфору в них. Знаходиться в верхніх шарах ґрунту [13]. Дуже чутливий до змін рН. В залежності від типу ґрунту коливання основно-кислотного балансу може бути різне. Наприклад, в ґрунтах, які містить багато кальцію, марганець стає менш рухомим, в лугових та піщаних ґрунтах розчинність марганцю збільшується зі збільшенням кислотності. Більший вміст марганцю буде в ґрунтах, які збагачені залізом. Великий вміст гумусу, кальцію може негативно вплинути на рухомість елемента, тим самим зробивши його недоступним для рослин. Він з'єднується з органічними речовинами, але більшість у більшості ґрунтів його вміст достатній [16 ст. 45].

1.2.ВЛАСТИВОСТІ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖУВАНИХ МЕТАЛІВ

До важких металів належать більше сорока хімічних елементів періодичної системи Менделєєва Д. І., маса атомів яких складає понад 50 атомних одиниць маси (а.о.м.) (Pb, Zn, Cd, Hg, Cu, Mo, Mn, Ni, Sn, Co і інші).

Поняття «важкі метали» не є суворим, так як до них часто відносять елементи-неметали, наприклад As, Se, а іноді навіть F, Be та інші елементи, атомна маса яких менше 50 а.е.м.

Більшість із них є мікроелементів, які важливі для живих організмів. Вони необхідні ті незамінні компоненти, які маю біокаталізуючу та біорегулюючу дію на важливі фізіологічні процеси. Однак надмірний їх вміст в будь-яких об'єктах біосфери має пригнічує, інколи токсичну дію на живі організми.

В ґрунтах метали знаходяться в різних формах. Більшість із них це розчинні оксиди та солі, а також можуть знаходитися в практично нерозчинній формі(сульфіди, сульфати, арсеніти) [17].

Потрапляючи на поверхню ґрунтів, важки метали мають властивість накопичуватися, або розсіюватися в залежності від територій на яку вони потрапили [18].

Більша частина закріплюється у верхніх гумусових горизонтах. Закріпившись, вони поглинаються на поверхні ґрунтових частинок поступово зв'язуючись з органічною речовиною ґрунті. Поступово вони переходять у елементно-органічних сполук, які входять до складу кристалічних решіток глинистих мінералів. Це дає можливість зароджуватися новим мінералам в результаті ізоморфного заміщення, так як знаходиться ґрунтова волога та ґрунтове повітря - це складові ґрунтової біоти [19].

Одна з важливих характеристик важких металів є рухомість. Ступень її залежить ґрунту до якого потрапили ці метали та від рівня техногенного

впливу. Якщо ґрунт містить багато органічної речовини та за своєю структурою має великі грудки це призводить до зв'язування цих металів з ґрунтом [20].

Також ще однією хімічною характеристикою є значення рН для металів. Якщо значень рН зростає посилює процес проникнення в ґрунт катіоноутворюючих металів (мідь, цинк, нікель, ртуть, свинець). Також збільшує рухливість аніоноутворюючих (молібден, хром, ванадій). Якщо рН зменшується то збільшується міграційна сила металів [21].

За часом перебування забруднюючих компонентів значно довше, ніж в будь яких інших частинах біосфери, а забруднення важкими металами майже вічне. Вони повільно виділяються при вилугованні, також при споживанні рослинами. Період напіврозкладу для важких металів досить тривалий, наприклад для цинку від 70 до 510 років; для кадмію від 13-110 років; для плюмбуму - від 740 до 5900 років [22].

Забруднення важкими металами має негативне значення як для самої природи так і для людини. По-перше, вони находячись в харчових ланцюгах потрапляють в організм людини. Їх великий вміст в організмі може викликати серйозні захворювання такі як зростання захворюваності у населення, зменшення тривалості життя. Також вони впливають на якість та кількість сільськогосподарської продукції.

По-друге, великі кількості важких металів можуть змінювати властивості ґрунтів. Насамперед, це стосується біологічних властивостей ґрунту (кількість мікроорганізмів, їхні види, знижується активність ґрунтових ферментів). Також це стосується і хімічних показників: структури, рН середовища, що в свою чергу призводить до часткової або повної втрати родючості [23].

Важки метали на даний момент вже займають друге місце за ступенем небезпеки, поступається лише пестицидам та значно попереджає дуже відомі забруднювачі, так як диоксид вуглецю та сірку. Це пов'язане з їх широким спектром застосування в промисловості. Багато підприємств не

удосконалюють системи очищення, потім метали потрапляють в оточуюче середовище та забруднюють його [24].

Щодо джерел потрапляння їх до ґрунту то вони діляться за сферами надходження. Вони поділяються на природні та техногенні. До природних відносять вивітрювання гірських порід і мінералів, ерозійні процеси, вулканічна діяльність. Техногенні - добування та переробка корисних копалин, спалювання палива, викиди автотранспорту, та вплив сільського господарства. Землі які призначені для сільського господарства забруднюються не тільки через атмосферу, а ще цілеспрямовано, при використанні пестицидів, добрив, вапнування та використанні стічних вод [20].

Основними джерелами забруднення важкими металами є підприємства по переробці руди та кольорової металургії. Основа маса (70-90%) металів із цих підприємств знаходиться у вигляді оксидів. У пилу металургійних заводах з переробки руд концентрація Pb^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} може бути перевищена в порівнянні з літосферою на декілька порядків, Cd^{2+} , V^{2+} , Sb^{2+} - в десятки тисяч раз, Cd^{2+} , Mo^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} - в сотні разів [25].

На розподіл металів, що надійшли в атмосферу з техногенних джерел впливає багато факторів. Зокрема, це відстань від джерела забруднення, природні (кліматичні умовами (сила і напрям вітрів), рельєф місцевості) та технологічними фактори (стан відходів, спосіб надходження відходів в навколишнє середовище, висота труб підприємств) [22].

Кадмій

За своїми хімічними властивостями схожий до цинку тому може замінити його в більшості біохімічних процесах. При потраплянні в ґрунт утворює комплекси з хімічними елементами, які наявні в ґрунті [17].

Одним із джерел забруднення кадмієм є добриво. Основним механізмом потрапляння до ґрунту є процес адсорбції на оксидах заліза та марганцю. Здебільшого зустрічається у вигляді Cd^{2+} , також халатів та

комплексів $[\text{CdCl}]^+$, $[\text{CdOH}]^+$, $[\text{CdHCO}_3]^+$, $[\text{CdCl}_3]^-$, $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$. Осаджується у вигляді карбонатів гідроксидів та фосфатів [26].

Мідь

Мідь є одним із важливих для нормально функціонування рослин. Вона приймає участь у головному процесі рослин – фотосинтезі. Разом з марганцем утворюють комплекс, який підвищує його інтенсивність та утворюється хлорофіли, також прискорюють обміни в клітинах рослин. Цей елемент здебільшого знаходиться в верхніх шарах ґрунту. Кількість яка необхідна рослинам становить 5-20 мг/кг. Надходить в ґрунт як із атмосфери (пилу, ґрунтово-піздемних вод) також від впливу людини [27].

Вміст в різних типах ґрунту може суттєво відрізнятись. Також є закономірність чим більше вміст іонів міді тим вище рН. Більша концентрація міді в чорноземах, менше в дерев'яно-підзолистих ґрунтах. Також важливим показником є не тільки вміст, а ще форма в якій знаходиться елемент. Здебільшого вона входить в склад органічної частини ґрунту також утворює водорозчинні сполуки та входить до складу мінералів [19].

Відносно малорухома, здебільшого утворює важкорозчинні сульфідні карбонати, гідроксиди. Приймає участь в процесах сорбції. Деякі сполуки проявляють основні властивості (Cu^{1+}) а інші схожі на амфотерні (Cu^{2+}). Водорозчинні сполуки становлять невелику кількість від всього загального вмісту (до 1%). Дуже легко вимивається з ґрунту особливо із легких [28].

Кальцій

Кальцій займає визначну роль в будові земного ландшафту. Його іони присутні в таких осадових породах, як вапняки (крейда, мармур) доломити, апатити, гіпси та мегрели. Вони легко переходять в розчинну форму. Також важливу роль відіграють іони кальцію в процесі ґрунтоутворення, тому що входить до складу ґрунтових колоїдів [29].

Такі сполуки роблять ґрунт більш структурованим, пористим та родючішим. Також кальцій впливає на співвідношення бонів H^+ та OH^- цим

самим регулюючи кислотність ґрунтового розчину. Якщо ґрунт насичений кальцієм, тобто його вміст більше 3%, вони більш родючі, гарно структуровані. Гірські породи, що містять кальцій дуже добре застосовуються в якості дренажу [30].

Кальцій також відіграє значну роль в процесах обміну в рослин, виконує важливу функцію регулювання проникнення речовин через мембрани клітин важливих елементів та на доступність ряду макро- та мікро-елементів та підтримку кислотно-основного балансу. При збільшеній кількості кальцію в ґрунті збільшується вміст іонів амонію, молібдену та знижується рухомість марганцю, цинку, бора. При недостатчі катіонів кальцію призводить до підвищення кислотності ґрунтового розчину. Так як його вміст в рослинах досить великий після їхнього відмирання він, як і інші елементи потрапляють в ґрунт та включаються в подальший кругообіг [31].

Магній

Магній є необхідним елементом для живлення сільського господарських культур. Його значення при проходженні всіх необхідних процесів при рості та розвитку культур досить велике. Так як він необхідний для найголовнішого процесу розвитку рослин - фотосинтезу в якому він виступає основним «будівельним матеріалом».

Магній знаходиться в ґрунтах в трьох формах:

1. Магній в розчиненій фазі ґрунту - він збалансований та легкодоступній рослинам.
2. Магній для обміну - важка форма магнію, майже не доступна для поглинання рослинами.
3. Необмежений магній - це магній який входить в склад первинних мінералів ґрунту. Процес вивітрювання мінералів з ґрунту дуже повільний тому ця форма недоступна для рослин.

Щодо хімічних сполук то збільшого представлений силікатами, які легко переходять в водорозчинні форми [30].

В ґрунтах, які мають низьке значення рН, розчинність магнію зменшується, цим самим зменшується його засвоєння рослинами. Чим вище рН тим більша схильність магнію до вилужування, тому що в таких умовах такі мікроелементи як марганець та алюміній, стають більш розчинними, що в свою чергу приводить до зменшення поглинання магнію [27].

Недостача магнію частіше зустрічається на легких ґрунтах (пісках), в них вміст нижче ніж в важких (чорнозем). Якщо в легких ґрунтах вміст рухомої форми магнію на 1 кг зразку від 15 до 25мг, то у важких – 45-90мг. Магній так як і кальцій, швидко вимиваються із легких ґрунтів, тому роками при великих кількостях опадів ймовірність недостачі цих елементів дуже висока [31].

Щоб забезпечити рослини магнієм можна вносити в якості добрив доломітову муку, в якій вміст магнію до 20%. Якщо рН такий що не бажано вносити вапнякові матеріали, то при недостачі магнію в ґрунті вносять магнієві водорозчинні добрива. Також його не достаток можна компенсувати внесенням попелу в дозах 30-60г/м² [29].

1.3. РІЗНОВИДИ ВИТЯЖКИ З ГРУНТІВ

Розчини речовин, які містяться в ґрунті отримують різними способами, які розділяють на дві групи: отримання ґрунтового розчину та ґрунтової витяжки. Для отримання ґрунтового розчину потрібно отримати ґрунтову вологу, яка міститься між частинками ґрунту та в ґрунтових капілярах. Виходить слабо насичений розчин, але його хімічний склад є актуальним для дослідження рослинного покриву, тому що саме в ній йде обмін хімічними речовинами.

Для другого випадку є характерним те, що з ґрунту вимиваються зв'язані частинки хімічних сполук. Вихід речовин залежить від співвідношення ґрунту та розчину і може збільшуватися при збільшенні температури розчину також збільшенні об'єму та збільшенню ступеня подрібнення ґрунту.

Витяжка з ґрунту - екстракт, який утворився після обробки ґрунту розчином певного складу, який діяв певний час при певному співвідношенні ґрунту до розчину [32].

Існує декілька видів ґрунтових витяжок, вони класифікуються в залежності від вибраного розчинника.

Водна витяжка – це фільтрат водного розчину, отриманий після перемішування ґрунту з дистильованою водою. З неї визначають загальний вміст водорозчинних речовин, зокрема органічних та різних іонів [33].

Кислотна витяжка – фільтрат від обробки ґрунту будь-якою кислотою, яка була взята в певній концентрації та співвідношенні з ґрунтом та здаємо діяла певний час. Здебільшого використовується для кількісного визначення хімічних з'єднань чи умовних форм, які різняться за розчинність в реактиві, який застосовується [32].

Ацетатно-амонійна - використовується для визначення доступних форм макро- та мікроелементів в ґрунті, вона підвищує буферну ємність та стійкість витяжки, її рН встановлений на межі від 4,3 до 4,4 [25].

1.4. МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАЛІВ В ҐРУНТІ

Хімічні методи визначення металів ґрунтах мають широке застосування в аналітичній практиці, завдяки своїй доступності, досить чітким результатам. Також їх велика кількість в залежності від представленої мети, яку саме форму ми визначаємо: рухому, обмінну, валову. Дослідження проходить з різних типів витяжок. В залежності від ймовірної концентрації металів в досліджуваних зразках існують такі методики визначення: атомно-абсорбційна спектрофотометрія, мас-спектрометрія та електрохімічні методи.

Атомно-абсорбційний метод має ряд переваг: високо чуттєвий, гарно відтворює результати, простий у використанні. Має широкий спектр застосування, дозволяє визначити до 70 елементів, також в досить не значних кількостях на рівні 0,1-0,01 мкг/мл. Для даного методу краще застосовувати кислотні витяжки. Він базується на поглинанні оптичного діапазону вільних атомів [34].

Основна відмінність мас-спектрометрії (МС) від інших методів фізико-хімічного аналізу полягає в тому, що визначаються безпосередньо частинки речовини, а не випромінювання або поглинання енергії атомами або молекулами. В основі методу лежить вимірювання відношення маси іона до його заряду. Для цього здійснюється іонізація проби з подальшою просторовою або тимчасовою сепарацією заряджених частинок по їх масовим числам в електричному або магнітному полі [33].

По суті МС-метод не відноситься спектроскопічним, так як він принципово відрізняється від них. Подібність полягає лише в тому, що результати аналізу представлені у вигляді графіка розподілу іонів по їх масовим числам, який візуально нагадує спектральні лінії.

Електрохімічні методи базуються на кількісному та якісному визначенні речовин, які утворюються в окисно-відновних процесах. Для цього методу

застосовують водні витяжки. Він має багато типів зокрема потенціометрія, вольтамперометрія, кондуктометрія, кулонометрія [35].

Інверсійна вольтамперометрія є одним з варіантів електрохімічних методів аналізу, заснованих на попередньому концентруванні визначається компонента. Попереднє концентрування здійснюється за рахунок переведення визначається компонента з великого обсягу розчину з малою концентрацією на поверхню або в малий обсяг електрода. Переклад визначається компонента з розчину на поверхню або в обсяг електрода може бути здійснений за рахунок протікання відповідної електрохімічної реакції або за рахунок процесу адсорбції. Після накопичення на поверхні або в обсязі електрода визначається речовина піддається електрохімічному перетворенню (відновленню або окисленню), причому цей процес проводиться в потенціодинамічному режимі. (при лінійній зміні потенціалу електрода в часі- інверсійна вольтамперометрія). На записуваній при цьому вольтамперограмі (кривій "струм - потенціал") буде спостерігатися пік, висота якого визначається концентрацією накопиченого на електроді речовини і, отже, є аналітичним сигналом. Для підвищення чутливості використовуються різні варіанти зміннострумової, диференційно-імпульсної, квадратно-хвильової та інших видів вольтамперометрії.

В якості робочих електродів в інверсійній вольтамперометрії найчастіше використовують ртутний крапельний електрод (висить ртутна крапля), ртутний плівковий електрод, платиновий, скловуглецевий електроди, електрод з графітової пасти та інші. На ртутному електроді зручно проводити визначення концентрації катіонів деяких металів, які оборотно відновлюються в певній області потенціалів (від потенціалу окислення ртуті до потенціалів відновлення фонових катіонів) і утворюють зі ртуттю амальгами. До таких елементів відносяться, зокрема, Cu, Cd, Zn і Pb. Накопичення визначаємих компонентів на електроді проводять при постійному значенні потенціалу електрода. Значення потенціалу попереднього накопичення повинно бути таким, щоб процес

електровідновлення протікає на граничному струмі (I_d). При цьому за допомогою перемішування розчину підтримують умови стаціонарної дифузії, тобто постійні гідродинамічні умови. В результаті цього кількість відновленого за певний час компонента виявляється прямо пропорційно його вихідній концентрації в розчині. По закінченню стадії попереднього катодного накопичення перед зйомкою анодних вольтамперних кривих перемішування розчину припиняють, і протягом 10 – 15 сек здійснюють стадію заспокоєння розчину. Процес окислення утвореної амальгами проводять в неперемішуваному електроліті в потенціодинамічному режимі. Для збільшення чутливості методу при зйомці вольтамперограм використовують диференціальну імпульсну квадратно-хвильову методику, яка дозволяє виключити вплив ємнісного і фонового струмів на одержувані залежності [36].

Титриметричний аналіз - метод кількісного аналізу, який часто використовується в аналітичній хімії, заснований на вимірюванні обсягу розчину реактиву точно відомої концентрації, що витрачається для реакції з визначеним речовиною. Титрування - процес визначення титру досліджуваної речовини. Титрування проводиться за допомогою бюретки, заповненої титрантом до нульової позначки. Титрувати починати від інших відміток не рекомендується, так як шкала бюретки може бути нерівномірною. Заповнення бюретонок робочим розчином виробляють через воронку або за допомогою спеціальних пристосувань, якщо бюретка напівавтоматична. Кінцеву точку титрування (не слід плутати з точкою еквівалентності) визначають за допомогою індикаторів або фізико-хімічними методами (по електропровідності, світлопропускання, потенціалу індикаторного електрода і т.д.). За кількістю витраченого на титрування робочого розчину розраховують результати аналізу [37].

Метод ґрунтується на утворенні міцної комплексної сполуки трилону Б (двонатрієвої солі етилендіамідтетраоцтової кислоти - ЕДТА) з іонами

кальцію і магнію. Визначення проводять титруванням проби трилоном Б при рН=10 в присутності індикатора.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. РЕАКТИВИ ТА ОБЛАДНАННЯ

- Досліджувані зразки ґрунту
- Вода дистильована
- Трилон Б 0,05н, х.ч.
- Хлоридноамонійний буфер х.ч
- Еріохром чорний х.ч.
- Гідроксиламін розчин х.ч.
- 1% натрій сульфід х.ч.
- Мурексид х.ч.
- Аналізатор вольтамперометричний ТА-Lab
- Електропіч ПДП – Lab
- Кварцові склянки
- Електроди: хлорсрібні та амальгамні
- Піпет-дозатор (0,01-1,00) мл та (0,001-0,01) мл
- Державний стандартний зразок складу водного розчину кадмію
- Державний стандартний зразок складу водного розчину міді
- Ваги аналітичні ВЛД-200
- Щипці тигельні
- Кислота нітратна, 63%,х.ч.
- Кислота мурашина, 85%, х.ч
- Штатив хімічний
- Склянки В-1-50, В -] -] 00 або В-1-150
- Колби мірні 2-25-2, 2-50-2 або 2-1000-2
- Колби Кі-2-1000-29 або Км-2, 1000-34
- Перекис водню (пергідроль) 30%, х. ч.

- Колба Кі-1-250-29 / 32 ТШХ або П-1-250- 29/32 ТС
- Лійка ділильна ВД-2-250-29 / 32 ХС
- Сушильний шкаф СНОЛ-67/350
- Сита діаметром 0,25мм та 1см .
- Колби: конічні об'ємом 250мл,
- Піпетки: 25мл
- Тиглі: фарфорові об'ємом 25мл

2.2 ПІДГОТУВАННЯ ПРОБ ҐРУНТУ

Дослідження було проведено на 9 пробах, що відповідають сучасному ґрунту (точка № 1) та ґрунту давнього поселення (точка № 2), відібраних на різних глибинах залягання. Проби ґрунту було відібрано завідувачем кафедри географії НУЧК імені Т.Г. Шевченка, доцентом, кандидатом географічних наук Пархоменком А.Г.

Зразки ґрунту попередньо підсушували на повітрі при кімнатній температурі. Підготовка проводилась відповідно до інструкції [32].

Відбір середньої лабораторної пороби проводили методом квартування. При квартуванні первинну ґрунтову пробу розташовують на чистий лист паперу та виділяють коріння та різні включення. Пробу подрібнюють товкачем з гумовим наконечником до розміру частинок 5-7 мм. Потім ґрунт перемішують, розділяють на папері рівним шаром та поділяють шпателем на чотири рівні частини: дві протилежно розташовані - прибирають для зберігання, а з залишеної на папері проби беруть аналітичні проби для аналізу.

В даній роботі ми готували водні витяжки. Ми відбирали 50 г, підсушеного на повітрі при кімнатній температурі, просіяного через сито діаметром 1 та 0,5 см ґрунту, методом квартування, додавали води та інтенсивно перемішували протягом п'яти хвилин. Через п'ять хвилин інтенсивного перемішування починали фільтрування. Фільтрували до прозорого кольору фільтрату.

2.3. МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} .

В даній роботі застосовано дві методики визначення вмісту іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} в водних витяжках з ґрунту: вольтамперичну та титрометричну.

Проведення дослідження методом інверсійної вольтамперометрії. Для проведення пробопідготовки використовували двокамерну піч ПДП-Lab, що містить камери випарювання та озолена. Пробопідготовку проводили відповідно до методики [39]

Стакан з водною витяжкою встановлювали в камеру випарювання печі ПДП-Lab. Через 2-3 хвилини додавали 2-2,5 см³ концентрованої нітратної кислоти, потім по краплинах 1-1,5 см³ 30 %-го розчину перекису водню. Випаровували розчин досуха. Потім, стакан з пробєю поміщали в камеру озолена і витримували пробу при температурі 450 °С 30 хвилин.

Якщо отримана зола чорного кольору або має вугільні включення, операції з озоленам повторюють до тих пір поки не отримають однорідну золу білого, сірого або рудуватого кольору. Для досягнення результату ми проводили вказані вище маніпуляції 1-2 рази.

Вміст важких металів визначали на аналізаторі вольтамперметричному ТА-Lab (НПП "Томьаналит", РФ) в трьохелектродній електрохімічній комірни. В якості індикаторного електроду використовували амальгамовий електрод. В якості електроду порівняння і допоміжного електроду використовували хлорсрібний електрод, заповнений розчином 1М хлориду калію. Визначення металів проводили методом добавок.

Перед аналізом золу розчиняли в 1,0 см³ концентрованої мурашиної кислоти і 9,0 см³ бідистильованої води. Для аналізу брали аліквоту підготовлених проб, об'єм якої становить 1 мл.

Проведення дослідження методом титриметрії

Аліквоту водної витяжки поміщали в конічні колби, додавали дистильовану воду до об'єму 100 мл та підкислювали розведеною хлоридною кислотою 1:1.

Вміст колб кип'ятили протягом 2-3 хв та залишали охолонути до кімнатної температури. В колбу додавали гідроксиламін, декілька капель 1% розчину натрій сульфід, амоніак. Після чого в колбу доливали 20 мл хлоридно-амоніачного буферного розчину, дадали еріохром чорний та титрували розчином трилону Б до переходу забарвлення в синє.

Для визначення йонів Ca^{2+} :

Аліквоту водної витяжки переносили в конічні колби, доливали дистильованою водою до об'єму 100 мл та підкислювали розведеною хлоридною кислотою 1:1.

Вміст колб кип'ятили протягом 2-3 хв та давали охолонути до кімнатної температури. В колбу додавали гідроксиламін, декілька крапель 1% розчину натрій сульфід, приливали 5 мл 10% розчину лугу, вносили мурексид та титрували 0,01 М розчином Трилона Б до переходу рожевого забарвлення в синьо-фіолетове. Після чого фіксували значення трилону Б.

РОЗДІЛ 3
КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ МЕТАЛІВ

**3.1. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВОДОРОЗЧИННИХ ФОРМ ІОНІВ Ca^{2+}
ТА Mg^{2+} МЕТОДОМ ТИТРИМЕТРІЇ**

Вміст іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} в водорозчинних витяжках з проб ґрунтів був визначений методом титриметрії, а саме – методом комплексонометрії.

Таблиця 3.1

Вміст іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} , ммоль/100г

| | № проби | Глибина залягання(м) | Ca^{2+} | Mg^{2+} |
|-------------------------|---------|-------------------------|------------------|------------------|
| Сучасний ґрунт | 1 | 0,1-0,15 | 0,42±0,01 | 0,224±0,008 |
| | 2 | 0,2-0,3 | 0,32±0,01 | 0,280±0,007 |
| | 3 | 0,35-0,45 | 0,52±0,01 | 0,448±0,016 |
| | 4 | 0,5-0,6 | 0,241±0,008 | 0,328±0,011 |
| Ґрунт старого поселення | 5 | 0,1-0,2 | 0,242±0,008 | 0,121±0,004 |
| | 6 | 0,3-0,4 | 0,32±0,01 | 0,248±0,008 |
| | 7 | 0,5-0,6 | 0,36±0,01 | 0,28±0,11 |
| | 8 | 0,6-0,7 | 0,121±0,004 | 0,0161±0,0005 |
| | 9 | 0,8-0,9 | 0,41±0,01 | 0,214±0,007 |

Дослідження показало, що дані іони металів наявні в ґрунті.

На рис. 3.1 показано вміст рухомих форм Ca^{2+} та Mg^{2+} в фоновому ґрунті.

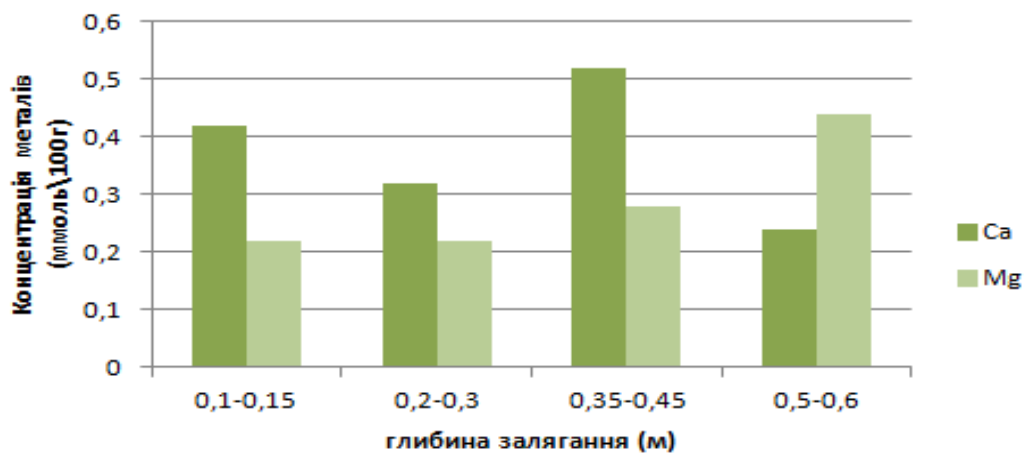


Рис.3.1. Вміст іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} в точці №1

Як можна бачити з рис. 3.1, найбільша концентрація Ca^{2+} була виявлена на глибині 0,35-0,45 м, а Mg^{2+} – 0,5-0,6 м. Найменша концентрація Ca^{2+} та Mg^{2+} одночасно на глибині 0,2-0,3.

На рис.3.2 показано вміст рухомих форм Ca^{2+} та Mg^{2+} в ґрунті старого поселення.

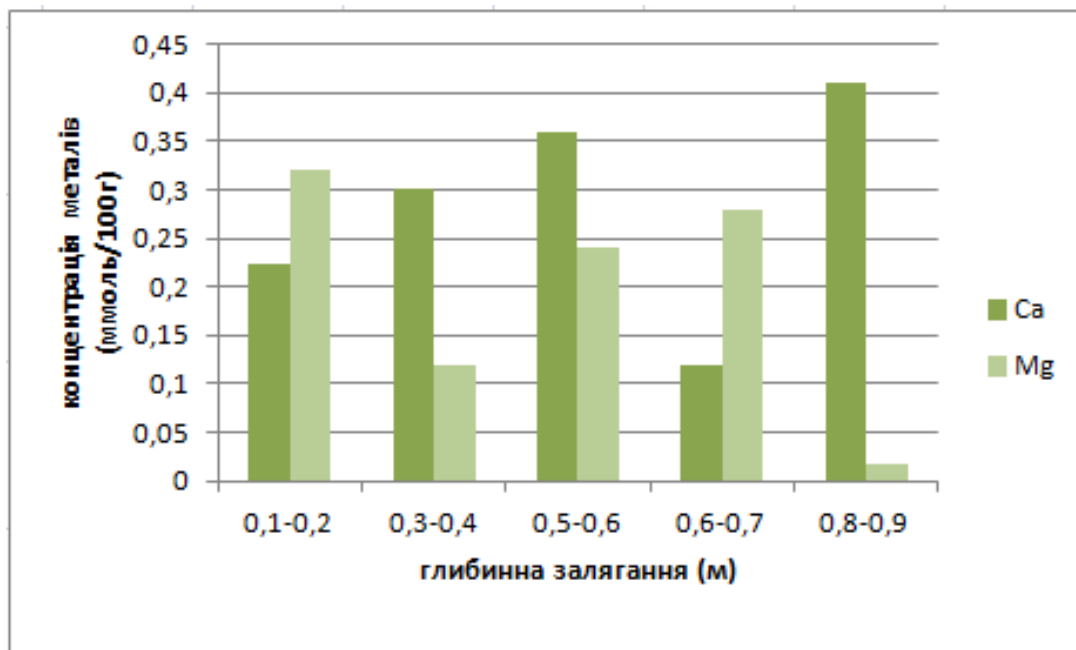


Рис.3.2 Вміст іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} в точці №2

З рис. 3.2 можна бачити, що найбільша концентрація іонів Ca^{2+} спостерігається на глибині 0,8-0,9 м, а іонів Mg^{2+} – на глибині 0,1-0,2 м. Найменший вміст іонів Ca^{2+} було виявлено на глибині 0,6-0,7м, а іонів Mg^{2+} – на глибині 0,8-0,9 м.

Тобто, концентрація рухомих форм кальцію та магнію більша в верхніх частинах ґрунту. З глибиною залягання спостерігається зменшення рухомих форм в хаотичному порядку.

3.2.ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВОДОРОЗНИЧИХ ФОРМ ЙОНІВ Cu^{2+} ТА Cd^{2+} МЕТОДОМ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ

Вміст іонів Cu^{2+} та Cd^{2+} досліджено методом інверсійної вольтамперометрії після мінералізації та сухого озолення водних витяжок з досліджуваних проб ґрунтів.

На аналізаторі вольтамперометричному TA-Lab ми отримали вольтамперограми досліджуваних іонів, які представлені на рис 3.3

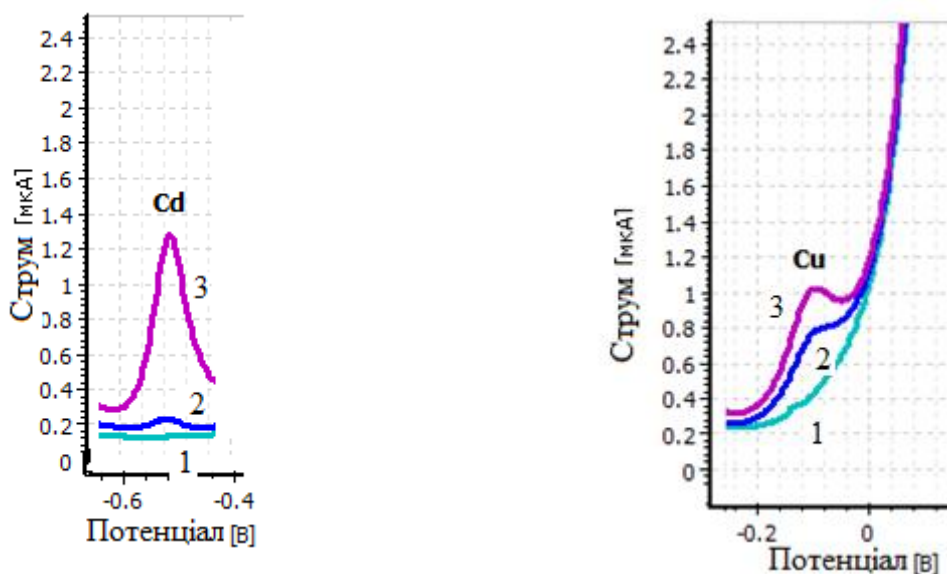


Рис.3.3 Вольтамперограми іонів Cu^{2+} та Cd^{2+}

На рис. 3.3 показані вольтамперометричні криві розчину фону (1), проби (2) та проби з добавкою (3). При потенціалах -550 мВ та -50 мВ відсутні піки струму окиснення, що свідчить про чистоту фонового електроліту, а саме про відсутність в ньому іонів кадмію та міді, відповідно. На кожній вольтамперній кривій проби є один максимальний пік, який відповідає процесам анодного окиснення кадмію і міді, відповідно. При введенні в розчин проби добавки стандартного розчину, що містить досліджуваний метал, на вольтамперних кривих піки струму окиснення кадмію і міді, відповідно, зростають пропорційно збільшенню концентрації

цих металів, що означає правильність визначення.

Таблиця 3.2.

Концентрація іонів Cu^{2+} та Cd^{2+} в ґрунтах, мг/кг

| | № проби | Глибина залягання (м) | Cu^{2+} | Cd^{2+} |
|-------------------------|---------|-----------------------|------------------|------------------|
| Сучасний ґрунт | 1 | 0,1-0,15 | 0,831±0,014 | 0,00225±0,00005 |
| | 2 | 0,2-0,3 | 0,542±0,011 | 0,0015±0,0005* |
| | 3 | 0,35-0,45 | 0,821±0,016 | 0,00355±0,00006 |
| | 4 | 0,5-0,6 | 0,319±0,020 | не виявлено |
| Ґрунт старого поселення | 5 | 0,1-0,2 | 0,816±0,007 | 0,0055±0,0007* |
| | 6 | 0,3-0,4 | 0,664±0,008 | 0,0036±0,0009* |
| | 7 | 0,5-0,6 | 0,756±0,007 | 0,00046±0,00016* |
| | 8 | 0,6-0,7 | 0,095±0,029* | 0,00437±0,00081 |
| | 9 | 0,8-0,9 | 1,61±0,06 | не виявлено |

*- нижче за межу визначення

Отримані результати показують, що іони Cu^{2+} та Cd^{2+} містяться майже у всіх пробах ґрунту. Саме метод інверсійної вольтамперометрії дає можливість визначити важкі метали в невеликих кількостях, які присутні в пробах.

На рис.3.4 представлено вміст рухомих форм іону Cu^{2+} в пробі ґрунту, що відповідає сучасному.

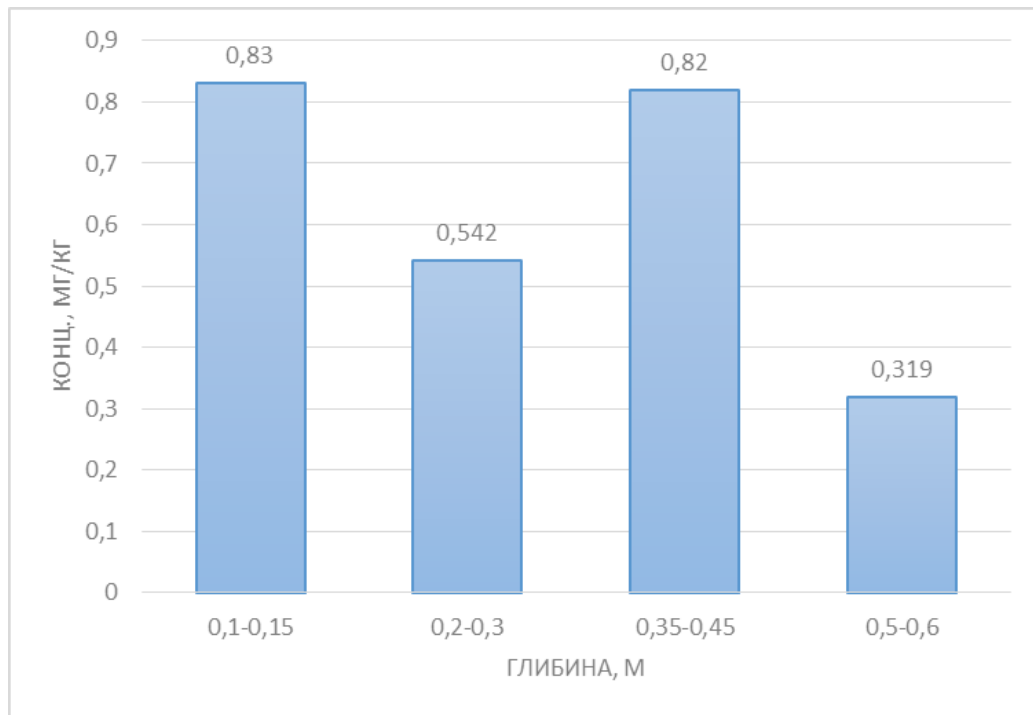


Рис.3.4 Концентрація Cu^{2+} в точці №1

Як можна бачити з рис. 3.4, вміст іонів Cu^{2+} в фоновому ґрунті змінюється ступінчасто. Найбільша концентрація спостерігається на глибині 0,1-0,15 м та 0,35-0,45 м, найменша – на глибині 0,5-0,6м.

На рис.3.5 представлено вміст рухомих форм іону Cu^{2+} в пробі ґрунту, що відповідає ґрунту давнього поселення.

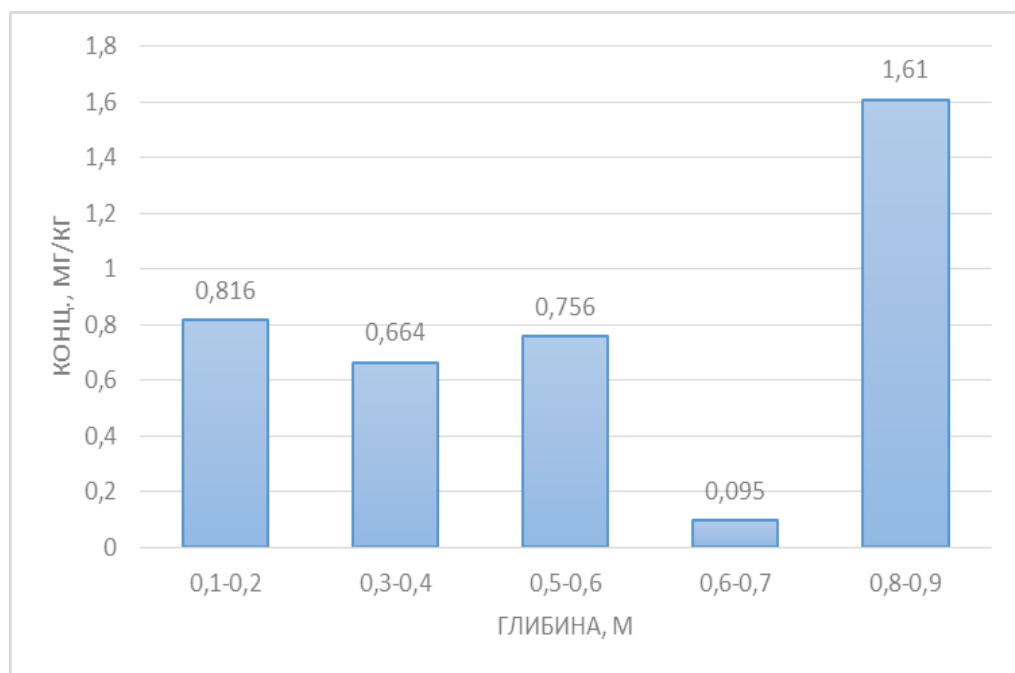


Рис.3.5. Концентрація Cu^{2+} в точці №2

На рисунку 3.5 прослідковується збільшення концентрації іонів Cu^{2+} з глибиною залягання, але проба, яка була відібрана на глибині 0,6-0,7м має найменшу концентрацію.

На рис.3.6 представлено вміст рухомих форм іону Cd^{2+} в пробі ґрунту, що відповідає сучасному.

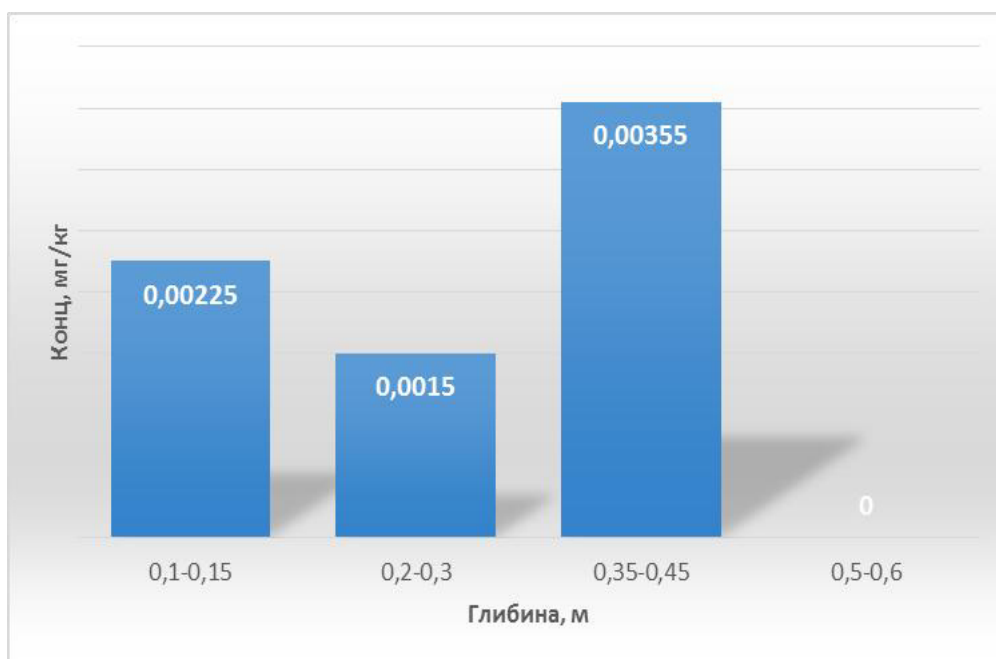


Рис.3.6 Концентрація Cd^{2+} в точці №1

На рис. 3.6 можна бачити поступове зменшення вмісту іонів даного металу, потім збільшення на глибині 0,35-0,45 м і на глибині 0,5-0,6 м – даний іон не біло виявлено.

На рис.3.7 представлено вміст рухомих форм іону Cd^{2+} в пробі ґрунту, що відповідає ґрунту давнього поселення .

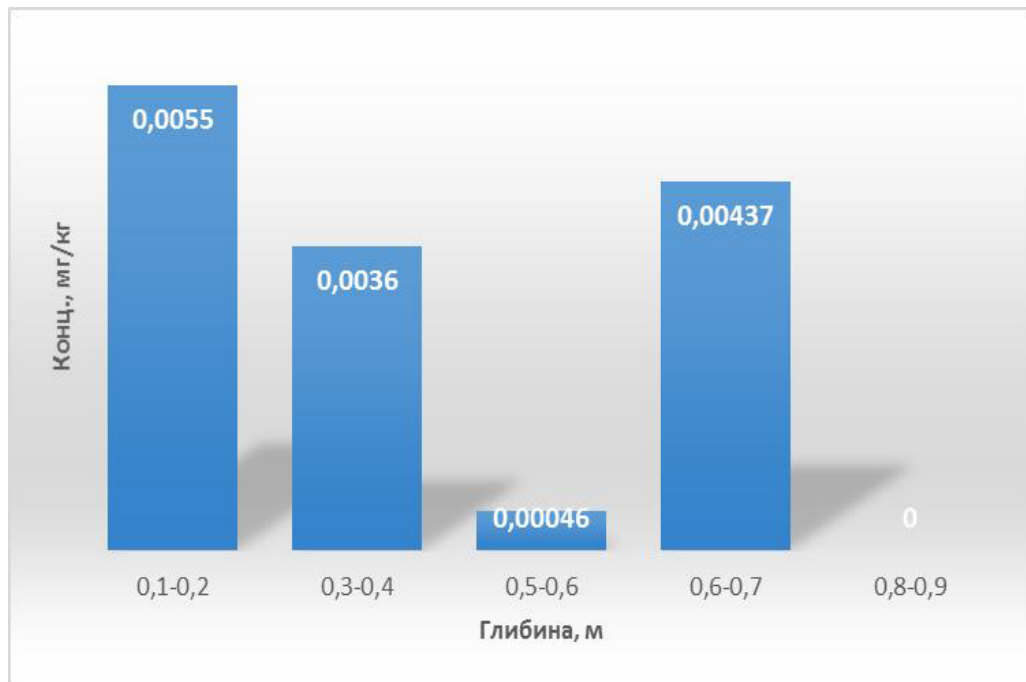


Рис.3.7 Концентрація Cd^{2+} в точці №2

На рис.3.7 можна бачити, що найбільша концентрація рухомої форми даного металу знаходиться на глибині 0,1-0,2 м і знову ж таки, на глибині 0,8-0,9 м іонів Cd^{2+} виявлено не було.

3.3 ВСТАНОВЛЕННЯ КОРЕЛЯЦІЙНИХ З'В'ЯЗКІВ

Також ми вирішили встановити існування кореляційних зв'язків між вмістом даних металів в кожній точці дослідження.

На рис. 3.8 зображено кореляційну залежність між вмістом іонів кальцію та купруму в точці №1.

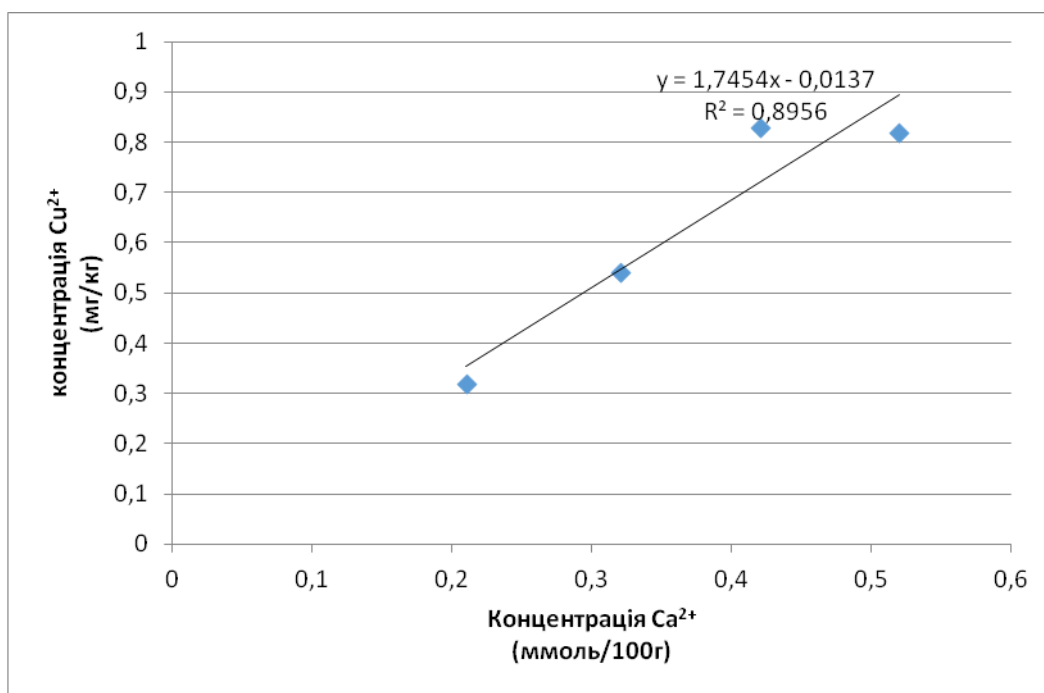


Рис.3.8 Кореляційна залежність між вмістом іонів кальцію та купруму, точка №1

З рис. 3.8 бачимо, що коефіцієнт кореляції приблизно дорівнює одиниці, відповідно кореляція має місце.

На рис. 3.9 зображено кореляційну залежність між вмістом іонів кальцію та купруму в точці №2.

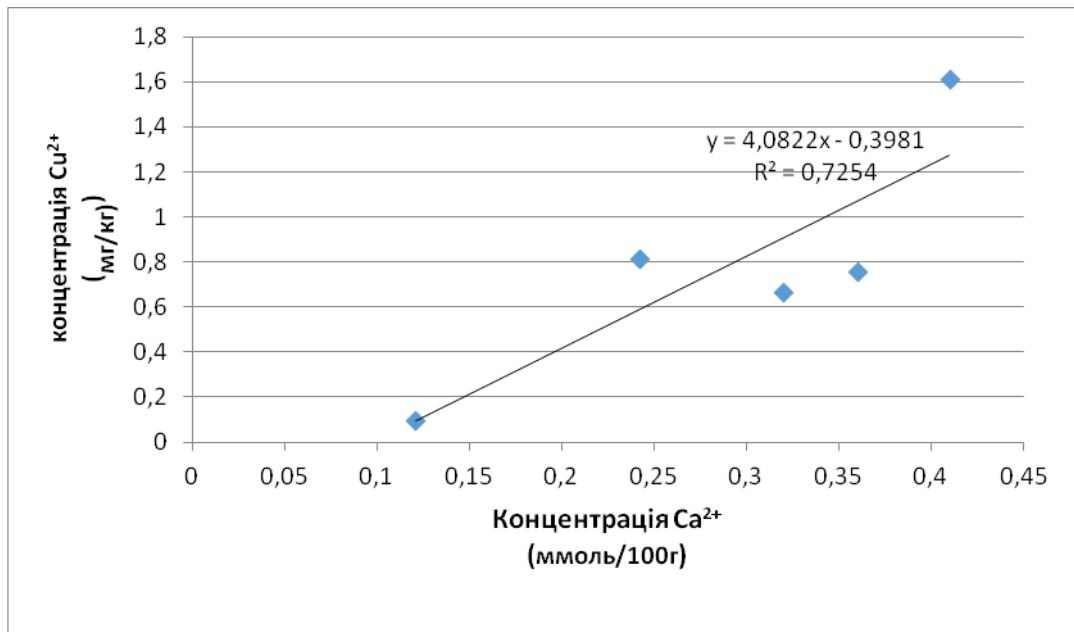


Рис.3.9 Кореляційна залежність між вмістом іонів кальцію та купруму, точка №2

З рис.3.9 бачимо, що коефіцієнт кореляції приблизно дорівнює одиниці, відповідно кореляція є.

На рис. 3.10 зображено кореляційну залежність між вмістом іонів кальцію та магнію в точці №1.

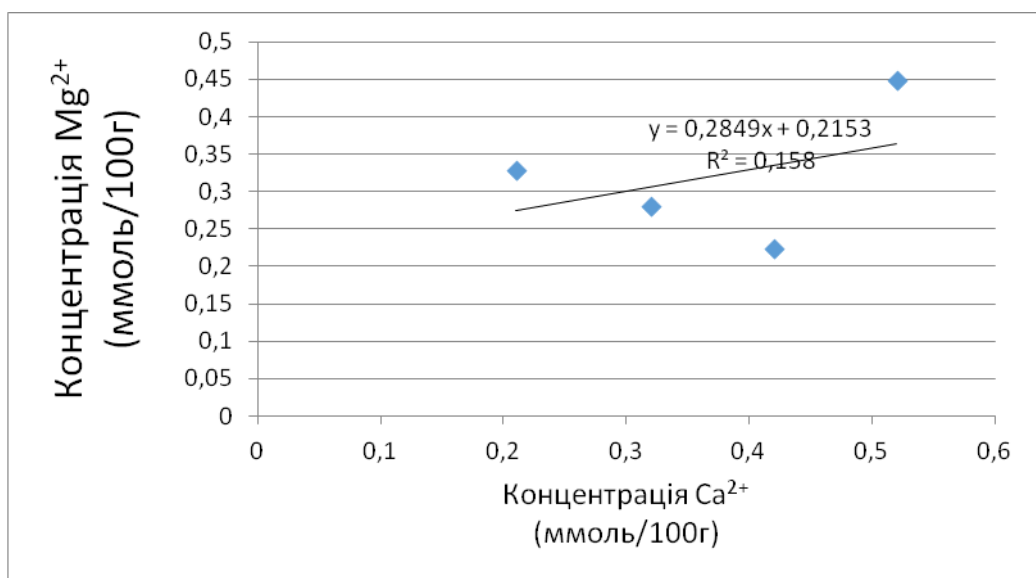


Рис. 3.10 Кореляційна залежність між вмістом іонів кальцію та магнію, точка №1

З рис.3.10 видно, що коефіцієнт кореляції не прямує до одиниці, тому прямої залежності між даними значеннями немає.

На рис. 3.11 зображено кореляційну залежність між вмістом іонів кальцію та магнію в точці №2.

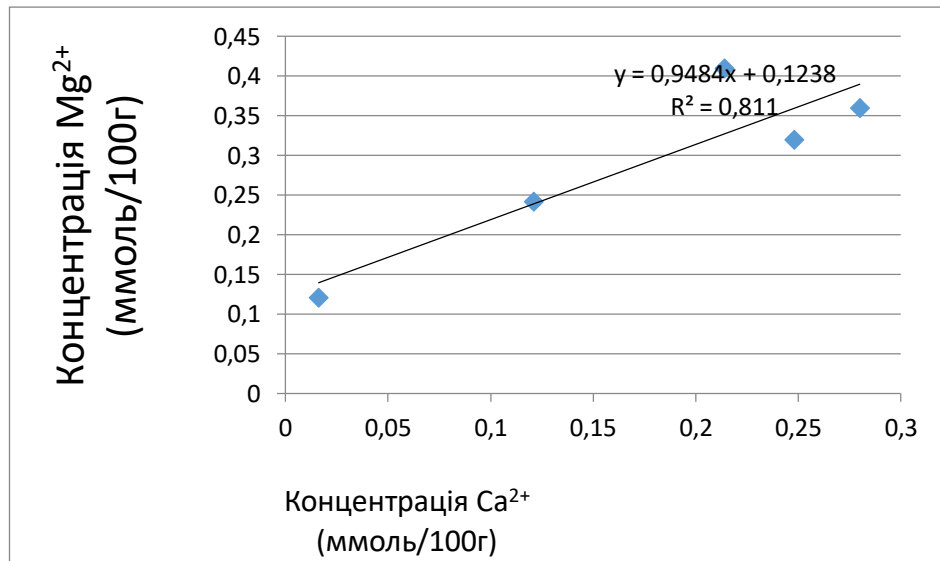


Рис.3.11 Кореляційна залежність між вмістом іонів кальцію та магнію, точка №2

З рис.3.11 бачимо, що коефіцієнт кореляції приблизно дорівнює одиниці, відповідно кореляція є.

На рис.3.12 зображена кореляція між вмістом іонів кальцію та кадмію в точці №1

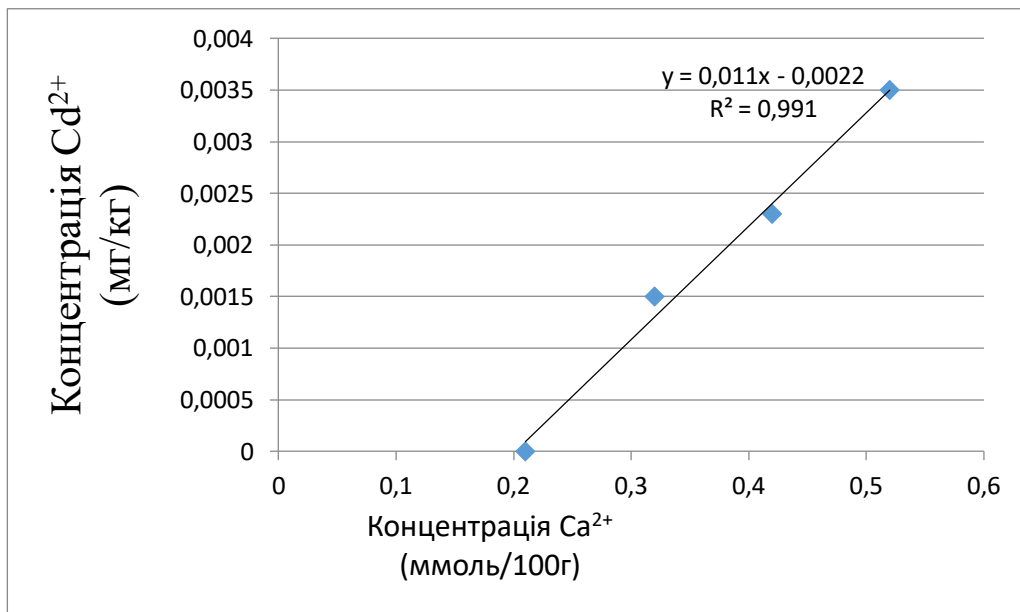


Рис.3.12 Кореляційна залежність вмісту іонів кальцію та кадмію, точка №1

З рис.3.12 бачимо, що коефіцієнт кореляції приблизно дорівнює одиниці, то лінійна залежність присутня.

На рис.3.13 зображена кореляція між вмістом іонів кальцію та кадмію в точці №2.

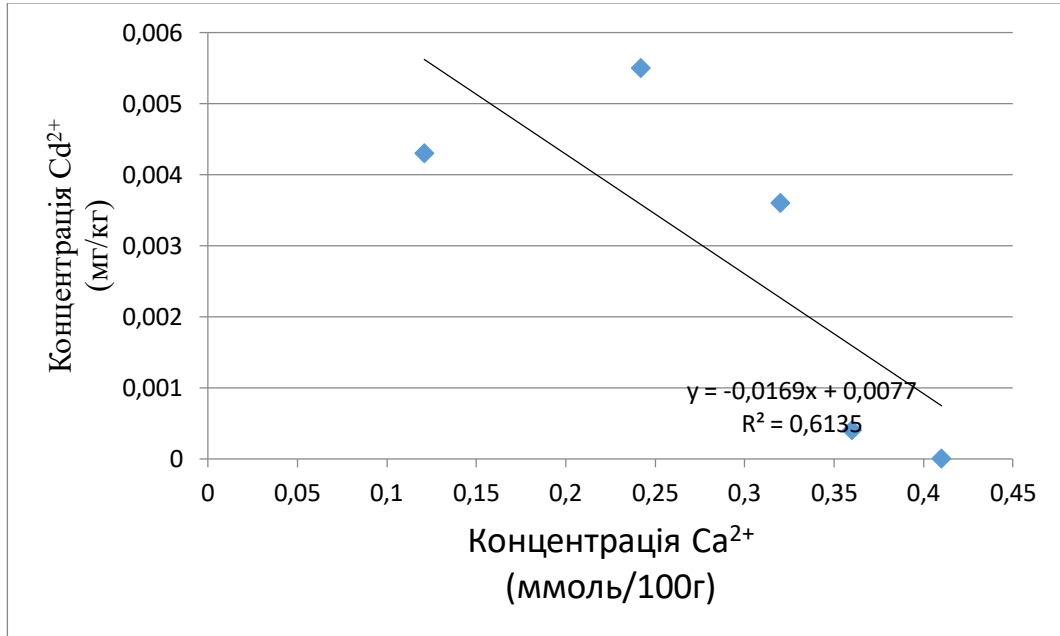


Рис.3.13 Кореляційна залежність між вмістом іонів кальцію та кадмію, точка №2

З рис.3.13 видно, що коефіцієнт кореляції не прямує до одиниці, тому прямої залежності між даними значеннями немає.

На рис. 3.14 зображено кореляційну залежність між вмістом іонів магнію та купруму в точці №1

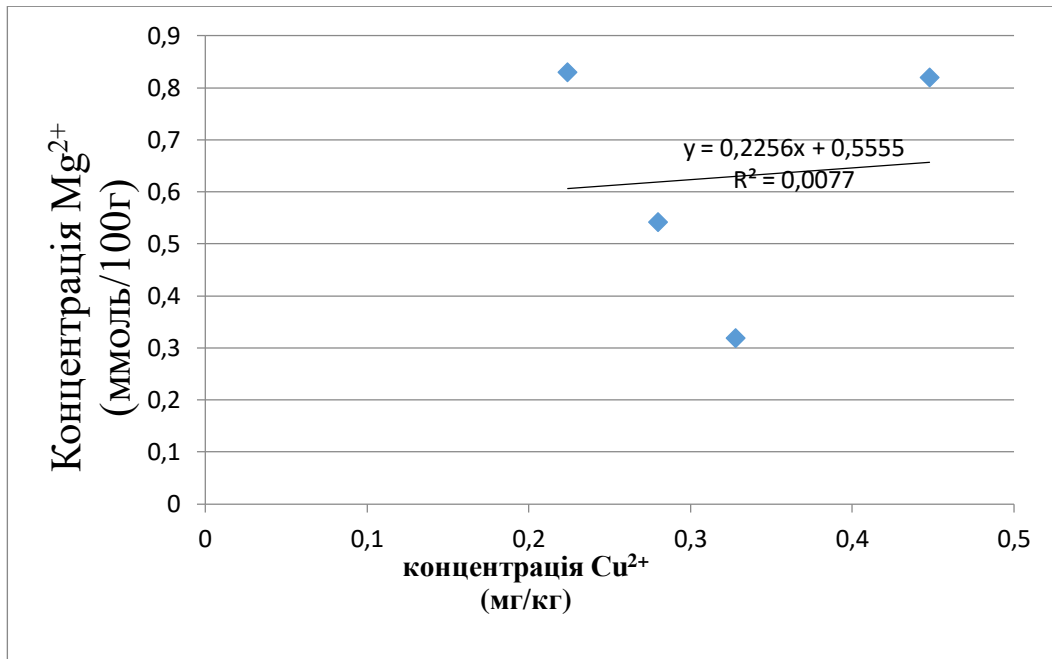


Рис.3.14 Кореляційна залежність між вмістом іонів магнію та купруму, точка №1

З рис.3.14 видно, що коефіцієнт кореляції не прямує до одиниці, тому прямої залежності між даними значеннями немає.

На рисунку 3.18 зображено кореляційну залежність між вмістом іонів магнію та купруму в точці №2.

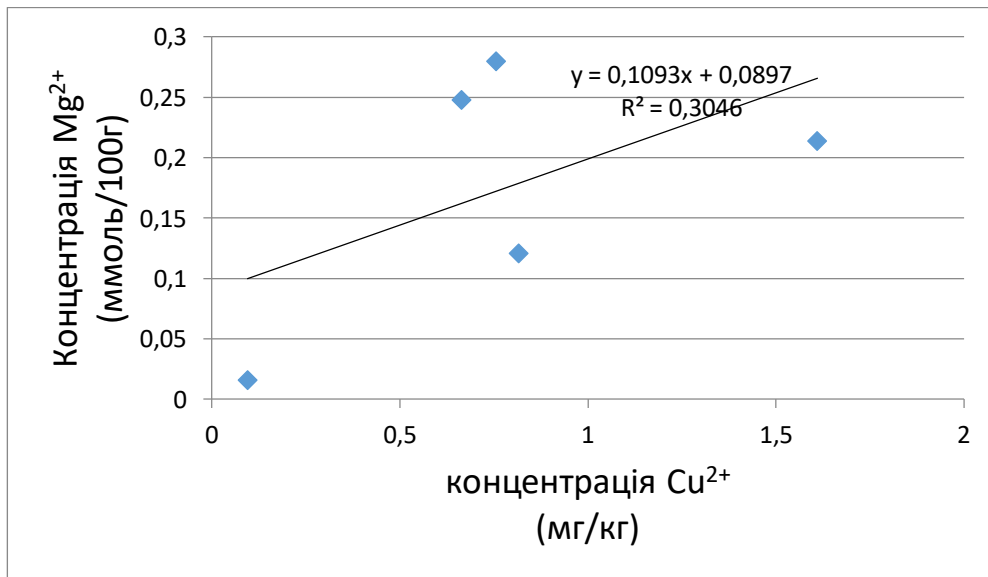


Рис.3.15 Кореляційна залежність між вмістом іонів магнію та купруму, точка №2

На рис.3.15 видно, що коефіцієнт кореляції не прямує до одиниці, тому кореляція відсутня.

На рис.3.16 зображено кореляційну залежність між вмістом іонів магнію та кадмію в точці №1.

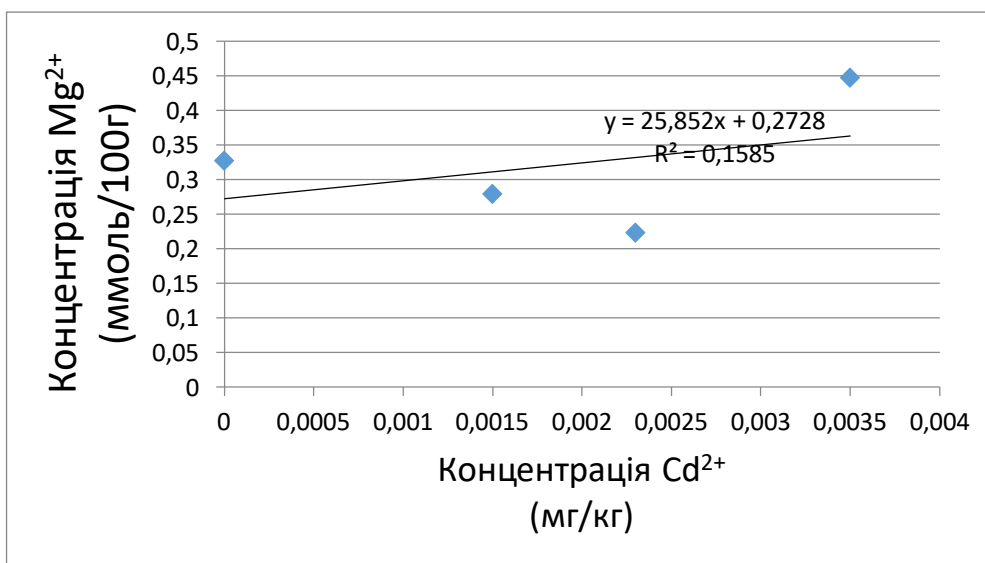


Рис.3.16 Кореляційна залежність між вмістом іонів магнію та кадмію, точка №1

На рис.3.16 видно, що коефіцієнт кореляції не прямує до одиниці, тому лінійної залежності немає. На рис.3.17 зображено кореляційну залежність між вмістом іонів магнію та кадмію в точці №2.

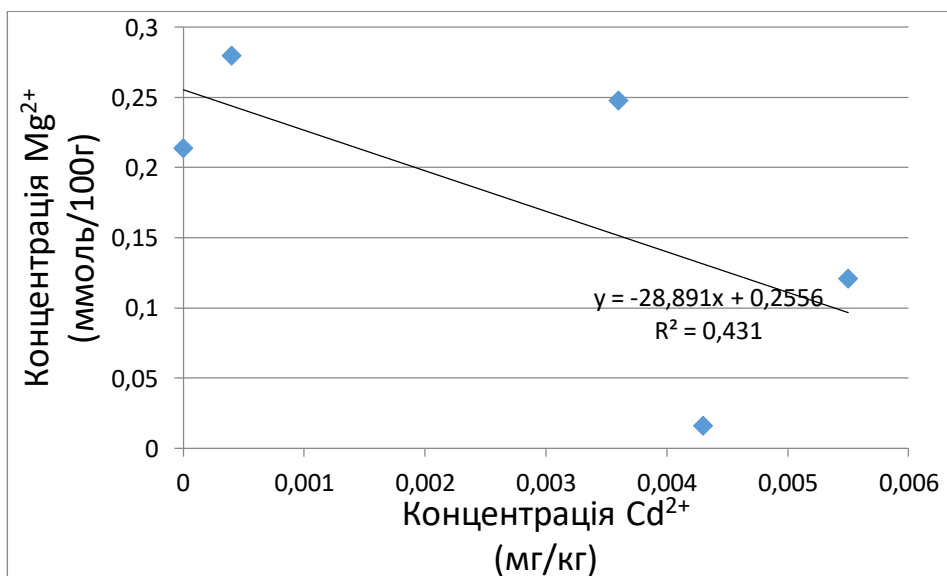


Рис.3.17 Кореляційна залежність між вмістом іонів магнію та кадмію, точка №2

На рис. 3.17 видно, що коефіцієнт кореляції не прямує до одиниці, кореляція відсутня.

На рис.3.18 зображено кореляційну залежність між вмісту іонів кадмію на купруму в точці №1.

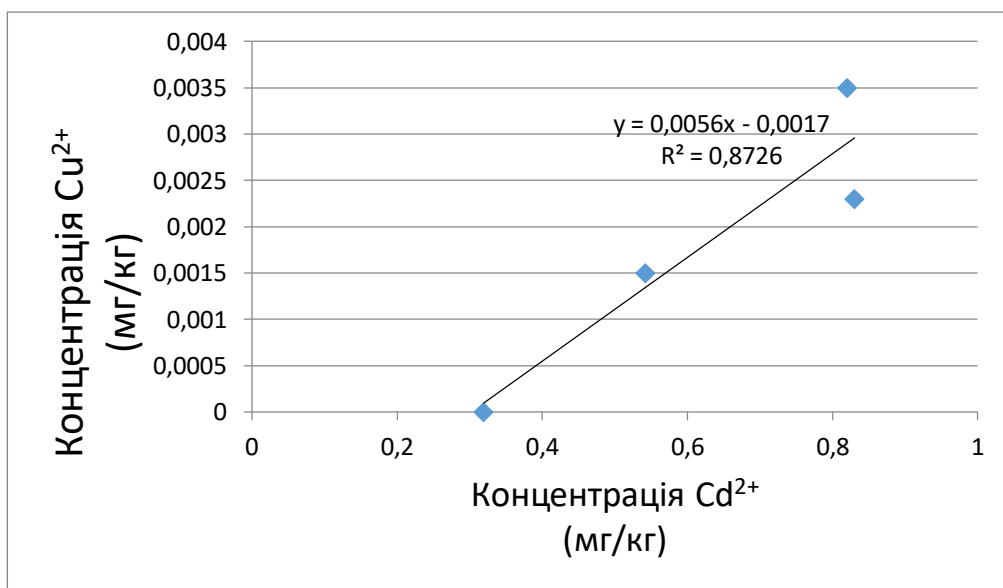


Рис.3.18 Кореляційна залежність між вмістом іонів купрума та кадмію, точка №1.

З рис.3.18 бачимо, що коефіцієнт кореляції приблизно дорівнює одиниці, то кореляція є.

На рис.3.19 зображено кореляційну залежність між вмістом іонів кадмію та купруму в точці №2.

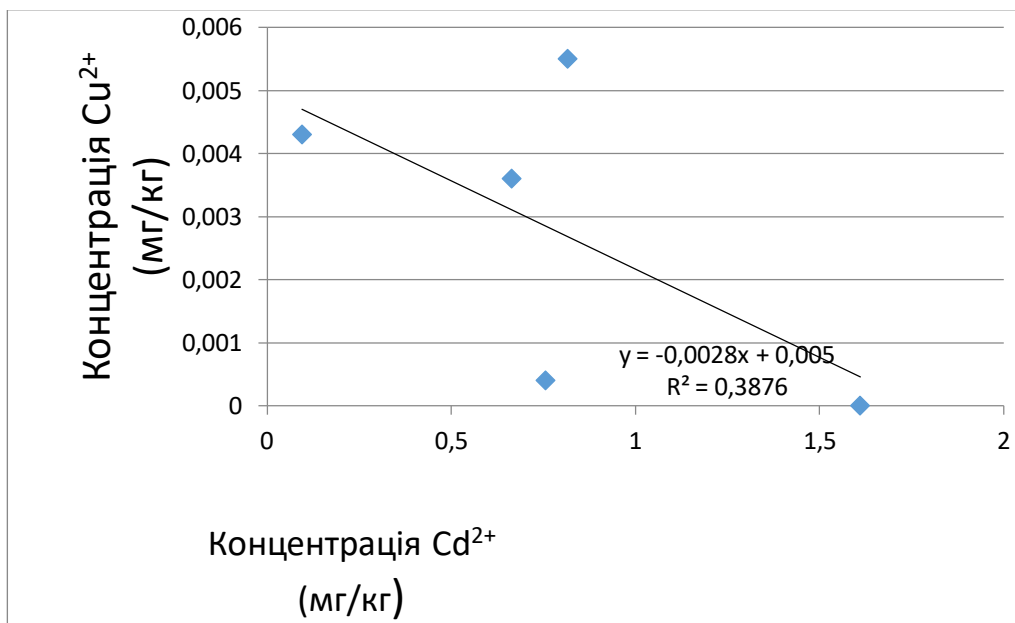


Рис.3.19 Кореляційна залежність між вмістом іонів купруму та кадмію, точка №2

На рис.3.19 видно, що коефіцієнт кореляції не прямує до одиниці, кореляція відсутня.

За допомогою програми Excel було розраховано коефіцієнт кореляції між досліджуваними металами в межах кожної точки (введені такі умовні позначення: 1- вміст іону в сучасному ґрунті, 2- вміст іону в ґрунті давнього поселення): Cd-1 – ($r=0,93$) – Cu-1, Cu-1 – ($r=0,95$) – Ca-1, Cu-2 – ($r=0,85$) – Ca-2, Cd-2 – ($r= - 0,62$) – Cu-2, Ca-1 – ($r=0,99$) – Cd-1, Ca-2 – ($r= - 0,78$) – Cd-2, Mg-1 – ($r=0,09$) – Cu-1, Mg-1 – ($r=0,40$) – Cd-1, Mg-1 – ($r=0,40$) – Ca-1, Mg-2 – ($r=0,55$) – Cu-2, Mg-2 – ($r= - 0,66$) – Cd-2, Mg-2 – ($r=0,90$) – Ca-2.

Таким чином, встановлено кореляційні залежності між іонами в ґрунтах: сучасному – Cd^{2+} та Cu^{2+} ; Cu^{2+} та Ca^{2+} ; Ca^{2+} та Cd^{2+} та в пробах ґрунту, що відповідає давньому поселенню: Cu^{2+} та Ca^{2+} ; Mg^{2+} та Ca^{2+} .

ВИСНОВКИ

1. Проаналізовано інформаційні джерела щодо особливостей форм знаходження іонів таких металів, як Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} в ґрунті, їх особливості та методи визначення їх кількості.
2. . Методом комплексонометричного титрування визначено вміст Ca^{2+} та Mg^{2+} в пробах ґрунту. Концентрація Mg^{2+} в пробі, що відповідає сучасному ґрунту, поступово збільшується з глибиною, а в пробі, що відповідає давньому поселенню - змінюється ступінчасто: максимальний вміст спостерігається в поверхневому шарі, мінімальний - на рівні 0,8-0,9 м. Вміст іонів Ca^{2+} в обох пробах змінюється ступінчасто: в мінімальних кількостях визначено на рівні 0,2-0,3 м та 0,5-0,6 м в пробі сучасного ґрунту та 0,5-0,6 м в пробі ґрунту давнього поселення.
3. Вміст Cu^{2+} та Cd^{2+} визначено методом інверсійної вольтамперометрії в пробах ґрунту. Вміст іонів Cu^{2+} майже не змінюється від поверхні, потім йде різке зменшення на глибині 0,5-0,6 м і на глибині 0,8-0,9 м спостерігається різке збільшення. Концентрація Cd^{2+} змінюється ступінчасто: в пробі сучасного ґрунту спочатку спостерігається поступове зменшення та максимальне збільшення на глибині 0,35-0,45 м, в пробі ґрунту давнього поселення максимальний вміст було виявлено в верхньому шарі. Однак в обох пробах і в останній точці взяття проб іони Cd^{2+} зовсім не виявлені.
4. Таким чином, встановлено кореляційні зв'язки між іонами в ґрунтах: сучасному – Cd^{2+} та Cu^{2+} ($r=0,93$); Cu^{2+} та Ca^{2+} ($r=0,95$); Ca^{2+} та Cd^{2+} ($r=0,99$) та в пробах ґрунту, що відповідає давньому поселенню: Cu^{2+} та Ca^{2+} ($r=0,85$); Mg^{2+} та Ca^{2+} ($r=0,90$).

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Минєв В.Г., Сичов В.Г., Гамзиков Г.П. Агрохімія: навч. посібник для студентів та викладачів вищ. навч. закладів. М.: ВНИИА ім. Д.Н. Прянишникова 2017, 854 с.
2. Агрохімія: навч. посібник для студентів та викладачів вищ. навч. закладів/ за ред. Ягодина Б.А. М: Колос, 2002. 584 с.
3. Євпак І.В., Наумовська О.І., Основи ґрунтознавства та геології: навч.посібник для студентів вищ. навч. закладів. К: Аграрна освіта,2009.158 с.
4. Белобров, В. П., Замотаєв И.В., Овечкин С.В. География почв с основами почвоведения / /М.: Academia, 2016. - 384 с.
- 5.Мамонтов, В.Г. Общее почвоведение (для бакалавров). Учебник / /М.: КноРус, 2017. - 344 с.
- 6 Стрільникова Л. Війна з ртуттю// Хімія та життя.2014. №3. с. 14-15
7. Назаренко І.І., Польчина С.М., Нікорич В.А. Ґрунтознавство: навч. посібник для студентів вищ. навч. закладів. Чернівці: Книги – ХХІ, 2004. 400 с.
8. Vornyas M.A., Graham R.C., Allen M.F. Ectomycorrhizae in a soil_ weathered granitic bedrock regolith: linking matrix resources to plants // Geoderma. 2005.
9. Стрільникова Л. Війна з ртуттю// Хімія та життя.2014. №3. с. 14-15
10. Хвороба, викликана надлишком ртуті в організмі веб-сайт. URL https://ru.wikipedia.org/wiki/Болезнь_Минаматы
11. Водяницький Ю.Н. Важкі метали в ґрунті. М: ГНУ ім.Докучаєва В.В., 2008. 658с
12. Антонова Ю.А., Сафонова М.А. Важкі метали в ґрунті//Фундаментальні дослідження.2007.№11. с 43-44
13. Ладонин Д. В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. 2002. №6. С. 682-692

14. Egli M., Mirabella Al., Mancabelli A., Sartori G. Weathering of soils in Alpin areas as influenced by climate and parent material // *Clays and Clay Minerals*. 2004. V. 52. N. 3. P. 287 – 303.
15. Добровольский, Г. В., Никитин Е. Д. Экология почв. Учение об экологических функциях почв // М. : Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 2012. — 412 с.
16. Тяжелые металлы в почве и растениях [Электронный ресурс]. URL: <http://biofile.ru/bio/22393.html> (дата звернення 01.06.2020).
17. Закономірності розподілу важких металів у ґрунтах урбанізованих територій / Войтюк Ю. Ю., Злобіна К. С., Вовк К. В., Матвієнко О. В. // Сучасна геологічна наука і практика в дослідженнях студентів і молодих фахівців: Матер. XIII Всеукр. наук.-практ. конф. - Кривий Ріг: Видавничий центр Криворізького національного університету, 2017. С.61-64.
18. Тяжелые металлы в почве и растениях [Электронный ресурс]. URL: <http://biofile.ru/bio/22393.html> (дата звернення 01.06.2020).
19. Джувеликян Х. А., Щеглов Д. И., Горубнова Н. С. Забруднення ґрунтів важкими металами. Способи контролю. Воронеж: Видавничо-поліграфічний центр, 2009. - 21 с.
20. Болтунова А.Д., Смирнова С.В., Солтис В.В. накопичення важких металів під антропогенним впливом// Сучасні проблеми науки та освіти.2017.№4.
21. Жовинський Е. Я., Кураєва І. В. Геохімія важких металів у ґрунтах України. Київ: Наукова думка, 2002. 213 с
22. Миграция Cu, Pb и Zn в почвенных системах с разным содержанием гумуса / Самчук А. И. [и др.] // *Минер. Журнал*. 29 (1). 2007. С. 90-94.
23. Svoboda L., Zimmermanova K., Kalač P. Concentrations of mercury, cadmium, lead and copper in soil // *Sci. Tot. Environ*. 2000. Vol. 246. P. 61—67.
24. Bain D.C., Strand L.T., Gustafsson J.P., Melkerud P.-A., Fraser A.R. Chemistry, mineralogy and morphology of spodosols at two Swedish sites used to assess methods of counteracting acidification // *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*. 2003. N 3. P. 29 – 47.

25. Самчук А. І., Вовк К. В., Акімова О. Р. Форми знаходження важких металів у ґрунтах зон екологічного ризику // Геохімія та рудоутворення. 2015. Вип. 35. С. 63-68.
26. Жовинський Е. Я., Кураєва І. В. Геохімія важких металів у ґрунтах України. Київ: Наукова думка, 2002. 213 с
27. [Польовий А.М.](#), [Гуцал А.І.](#), [Дронова О.О.](#) Ґрунтознавство: навч. посібник для студентів вищ. навч. закладів. Одеса : Екологія., 2013. 668 с
28. Самчук А. И., Огарь Т. В., Дмитренко К. Э. Формы нахождения тяжелых металлов в почвах Украинского Полесья // Пошукова та екологічна геохімія. 2007. № 2. С. 46 – 49.
29. Мерзликіна М. Кальцій в ґрунтах. // Живий ліс. 2016. №5. с. 13-15
30. Зарецкая Г.Н., Богута А.М., Карпова О.В. Визначення вмісту кальція, магнія та кадмію у водних витяжках з ґрунту поблизу м. Южно-Сахосинська // Фундаментальні дослідження. 2006. № 8. с. 83
31. Забезпеченість ґрунтів Чернігівської області мікроелементами, кальцієм та магнієм URL: <http://apk.cg.gov.ua/index.php?id=13672&tp=1&pg=>
32. Про затвердження: Інструкції з відбирання, підготовки проб води і ґрунту для хімічного та гідробіологічного аналізу від 19.01.2016р №30 URL: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v0030388-16>.
33. Волков А.И. Довідник з аналітичної хімії. М.: Сучасна школа. 2015. 867с.
- 34 Аналитическая химия. / Под ред. Кельнера Р., Мерме Ж.-М., Отто М.. Т. 2. Атомно-абсорбционная спектроскопия. / Пер. с англ. / Под ред. Л.Г. Борзенко - М. : Мир, 2004.- 726 с.
35. .Основи аналітичної хімії. Практичний збірник/ за ред. Золотова Ю.А. М.:Вища шк..2011
- 36 Глушко И.А. Применение инверсионной вольтамперометрии в анализе водных вытяжек из почв для определения Cu, Pb и Cd. // Вестник удмуртского университета / Химия 2005 №8 с. 88 – 101.
- 37 Носкова Г.Н., Иванова Е.Е., Чернов В.И., Толмачева Т.П. Одновременное определение йода, цинка, кадмия, свинца и меди в воде методом

инверсионной вольтамперометрии // Тезисы VII конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока - 2004"

38. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика), том 2.. // М.: Высшая школа, 2001. 615с.

39. Носкова Г.Н., Иванова Е.Е., Чернов В.И., Толмачева Т.П. Одновременное определение йода, цинка, кадмия, свинца и меди в воде методом инверсионной вольтамперометрии // Тезисы VII конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока - 2004"

ДАТА ЗВІТУ: 2020-06-08 10:34:21

ЗАГОЛОВОК:Визначення вмісту іонів металів Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ в ґрунтах смт. Седнів.docx**АВТОР:**

Притиковська Т.О.

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК:

Купчик Олена Юріївна

ПІДРОЗДІЛ:

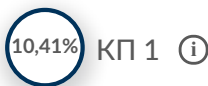
National University "Chernihiv Collegium"

ДАТА ЗАВАНТАЖЕННЯ ФАЙЛУ:

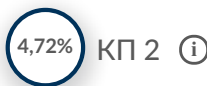
2020-06-08 10:32:45

ПРОПУЩЕНІ ВЕБ-СТОРІНКИ:**Обсяг знайдених подібностей**

Зверніть увагу, що високі значення коефіцієнта не автоматично означають плагіат. Звіт має аналізувати компетентна / уповноважена особа.



% Комбінацій з 5 слів, знайдених у всіх доступних джерелах, крім БЮА

25
Довжина фрази для коефіцієнта подібності 2

% Комбінацій 25 -слів, знайдених у всіх доступних джерелах, крім БЮА

7332
Кількість слів

% цитат

50788
Кількість символів**Перелік можливих спроб маніпуляцій з текстом**

У цьому розділі Ви можете знайти інформацію щодо модифікації тексту, яка може бути спрямована на зміну результатів аналізу. Невидимі для особи, яка оцінює вміст документа у роздрукованій чи файльній формі, вони впливають на фрази, порівнювані під час аналізу тексту (викликаючи передбачувані помилки), щоб приховати запозичення, а також підробити значення у звіті про подібність. Слід оцінити, чи є модифікації навмисними чи ні.

| | | |
|--|----|-------------------|
| Заміна букв кількість символів з інших алфавітів може означати спробу обману, уважно перевірте! | 43 | показати в тексті |
| Інтервали кількість збільшених відстаней між літерами - будь ласка, перевірте, чи вони імітують пробіли, викликаючи приєднання слів до звіту | 0 | показати в тексті |
| Мікропробіли кількість пробілів із нульовою довжиною - будь ласка, перевірте, чи вони розміщені всередині слів та спричинили поділ слів у тексті | 0 | показати в тексті |
| Білі знаки кількість символів з білим кольором шрифту - будь ласка, перевірте, чи використовуються вони замість пробілів, викликаючи приєднання слова (у звіті колір літер змінено на чорний, щоб показати їх) | 0 | показати в тексті |

Подібності за списком джерел

Прокручіть список та аналізуйте, особливо, фрагменти, які перевищують КП 2 (позначено жирним шрифтом). Скористайтеся посиланням "Позначити фрагмент" та перегляньте, чи є вони короткими фразами, розкиданими в документі (випадкові схожості), численними короткими фразами поруч з іншими (мозаїчний плагіат) або великими фрагментами без зазначення джерела (прямий плагіат).

10 найдовших фраз (4,72 %)

Десять найдовших фрагментів знайдених у всіх доступних ресурсах.

| ПОРЯДКОВИЙ НОМЕР | НАЗВА ТА АДРЕСА ДЖЕРЕЛА URL (НАЗВА БАЗИ) | АВТОР | КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ | |
|------------------|---|-----------------------------|---------------------------|--------|
| 1 | https://ukrbukva.net/65107-Metod-kompleksonometrich-eskogo-titrovaniya-i-ego-primenenie-v-analize-lekarstvennyh-veshestv.html | | 57 | 0,78 % |
| 2 | https://igmof.org.ua/sites/default/files/dis_0.pdf | | 47 | 0,64 % |
| 3 | Ацильовані 5,6,7,8-тетрагідро[1,2,4]триазоло[4,3-а]піридин-3-ілацетонітрили та їх ймовірна біологічна активність.docx | Ткаченко Інна Олександрівна | 37 | 0,50 % |
| 4 | http://xreferat.com/108/30-4-razrabotka-metodiki-opredeleniya-ul-tramikrogrammovyh-kolichestv-tyazhelyh-met-allow-metodom-inversionnoiy-vol-tamperometrii.html | | 34 | 0,46 % |
| 5 | http://xreferat.com/108/30-4-razrabotka-metodiki-opredeleniya-ul-tramikrogrammovyh-kolichestv-tyazhelyh-met-allow-metodom-inversionnoiy-vol-tamperometrii.html | | 34 | 0,46 % |
| 6 | http://referatu.net.ua/referats/100/2864 | | 31 | 0,42 % |
| 7 | https://igmof.org.ua/sites/default/files/dis_0.pdf | | 28 | 0,38 % |
| 8 | https://igmof.org.ua/sites/default/files/dis_0.pdf | | 27 | 0,37 % |
| 9 | http://xreferat.com/108/30-4-razrabotka-metodiki-opredeleniya-ul-tramikrogrammovyh-kolichestv-tyazhelyh-met-allow-metodom-inversionnoiy-vol-tamperometrii.html | | 26 | 0,35 % |
| 10 | https://igmof.org.ua/sites/default/files/dis_0.pdf | | 25 | 0,34 % |

з бази даних RefBooks (0,29 %)

Всі фрагменти знаходяться в базі даних RefBooks, яка містить більше 3 мільйонів наукових публікацій.

| ПОРЯДКОВИЙ НОМЕР | ЗАГОЛОВОК | АВТОР | КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ (КІЛЬКІСТЬ ФРАГМЕНТІВ) |
|--------------------------|---|-----------------|--|
| <i>джерело: Paperity</i> | | | |
| 1 | Changes in soil morphology of Podzols affected by alkaline fly ash blown out from the dumping site of an electric power plant | (G. Heitkamp;) | 21 (1) 0,29 % |

з домашньої бази даних (1,08 %)

Всі фрагменти знайдені у внутрішній базі даних вашої установи.

| ПОРЯДКОВИЙ НОМЕР | ЗАГОЛОВОК | АВТОР | ДАТА ІНДЕКСАЦІЇ (АРХІВАЦІЇ) | КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ) |
|---------------------|--|-----------------------------|-----------------------------------|---|
| 1 | Ацильовані 5,6,7,8-тетрагідро[1,2,4]триазоло[4,3-а]піридин-3-ілацетонітрили та їх ймовірна біологічна активність.docx National University "Chernihiv Collegium" (National University "Chernihiv Collegium") | Ткаченко Інна Олександрівна | 2020-06-02 | 69 (4) 0,94 % |
| 2 | Вплив протонування вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів на їх протикорозійну дію в кислих середовищах.docx National University "Chernihiv Collegium" (National University "Chernihiv Collegium") | Туз Вікторія Миколаївна | 2020-06-03 | 10 (2) 0,14 % |

з програми обміну базами даних (0,46 %)

Всі фрагменти знайдені в базі даних інших установ.

| ПОРЯДКОВИЙ НОМЕР | ЗАГОЛОВОК НАЗВА БАЗИ ДАНИХ | АВТОР | ДАТА ІНДЕКСАЦІЇ (АРХІВАЦІЇ) | КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ) |
|---------------------|---|------------------|-----------------------------------|---|
| 1 | Цілочислові задачі лінійного програмування в управлінні підприємством Nizhyn Mykola Gogol State University (Навчально-науковий інститут точних наук і економіки) | Вікторія Андруша | 2018-12-17 | 18 (1) 0,18 % |
| 2 | CNUT/Купчик_О_Ю_Екологічний_стан_придорожньої_смуги_за_біоіндикаційними_та_хімічними_показниками_..._O_...pdf Chernihiv National University of Technology (CNUT) (Deanery) | CNUT | 2017-08-30 | 16 (1) 0,16 % |

з Інтернету (8,58 %)

Всі фрагменти, які були знайдені у відкритому доступі глобальних інтернет-ресурсів.

| ПОРЯДКОВИЙ НОМЕР | ДЖЕРЕЛО URL | КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ) |
|---------------------|---|---|
| 1 | https://igmof.org.ua/sites/default/files/dis_0.pdf | 220 (11) 3,00 % |
| 2 | http://xreferat.com/108/30-4-razrabotka-metodiki-opredeleniya-ul-tramikrogrammovyh-kolichestv-tyazhelyh-metallov-metodom-inversionnoiy-vol-tamperometrii.html | 94 (3) 1,28 % |
| 3 | https://jgu.org.ua/sites/default/files/pdf-text/heavy-metals-m.pdf | 62 (7) 0,85 % |
| 4 | https://ukrbukva.net/65107-Metod-kompleksonometricheskogo-titrovaniya-i-ego-primenenie-v-analize-lekarstvennyh-veshestv.html | 57 (1) 0,78 % |
| 5 | http://intkonf.org/gerasimchuk-lo-kobilnik-tv-minaylyuk-is-biotestuvannya-v-ekologichnih-doslidzhennyah/ | 49 (4) 0,67 % |
| 6 | http://molodyvcheny.in.ua/files/journal/2015/2/291.pdf | 42 (4) 0,57 % |
| 7 | http://referatu.net.ua/referats/100/2864 | 31 (1) 0,42 % |
| 8 | https://core.ac.uk/download/pdf/76238325.pdf | 22 (2) 0,30 % |
| 9 | https://rd.springer.com/article/10.1134/S1064229310070082 | 21 (1) 0,29 % |
| 10 | https://universityagro.ru/%D0%B0%D0%B3%D1%80%D0%BE%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%8F/%D0%BF%D1%80%D0%B5%D0%B4%D0%BC%D0%B5%D1%82-%D0%B8-%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D1%8B-%D0%B0%D0%B3%D1%80%D0%BE%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D0%B8/ | 17 (2) 0,23 % |
| 11 | http://heraldchem.onu.edu.ua/user/setLocale/en_US?source=%2Farticle%2Fview%2F66934 | 14 (2) 0,19 % |