

7. Якість ґрунту. Показники родючості ґрунтів: ДСТУ 4362:2004. [Чинний від 2006-01-01]. Київ: Держспоживстандарт України, 2006. 18 с. (Національний стандарт України).

УДК 631

МЕТРОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА НЕОДНОРІДНОСТІ ҐРУНТОВОГО МАТЕРІАЛУ ЗА ВМІСТОМ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ

*Семенцова К.О. – ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії
імені О.Н. Соколовського»*

У статті розглянуто поняття неоднорідності ґрунтового покриву. Наведено результати оцінки однорідності ґрунтового матеріалу. Результати визначення вмісту мікроелементів-металів у ґрунтовому матеріалі з визначення показників однорідності з довірною ймовірністю 95% апроксимувалися нормальним розподілом.

Ключові слова: неоднорідність, стандартний зразок ґрунту, мікроелементи-метали.

Семенцова Е.А. Метрологическая характеристика неоднородности почвенных материалов по содержанию микроэлементов

В статье рассмотрено понятие неоднородности почвенного покрова. Приведены результаты оценки однородности почвенного материала. Результаты определения содержания микроэлементов-металлов в почвенном материале по определению показателей однородности с доверительной вероятностью 95% аппроксимировались нормальным распределением.

Ключевые слова: неоднородность, стандартный образец почвы, микроэлементы-металлы.

Sementsova K.O. Metrological characteristic of heterogeneity of soil material by the content of trace elements

In recent years, heterogeneity of the soil cover has been paid increasingly more attention. The article considers the concept of soil heterogeneity. The results of soil material evaluation for heterogeneity are presented. The results of the determination of the content of microelements-metals in the soil material to determine homogeneity indicators with a confidence probability of 95% were approximated by a normal distribution.

Key words: heterogeneity, standard soil sample, microelements-metals.

Постановка проблеми. Неоднорідність ґрунтів – одна з найбільших проблем ґрунтознавства. Під неоднорідністю ґрунтів розуміють розподіл на земній поверхні, яка є складною мозаїчною картиною. Клімат, рослинність, ґрунтоутворювальні породи і рельєф, а також етапи еволюції цих факторів у часі змінюються від місця до місця і створюють на різних ділянках поверхні безліч варіантів послання ґрунтів один з одним.

В Україні все більшу увагу приділяють вивченню просторової та морфологічної неоднорідності ґрунтів. Неоднорідність ґрунтового покриву вивчалися Докучаєвим, Соколовим, Таргульяном, Ієнні, Раменським, Ліверовським, Глазовською, Козловським, Карпачевським, Дмитрієвим, Самсоною, Михеєвою, Медведєвим та ін. Результати досліджень показують, що неоднорідність ґрунтового покриву має суттєве наукове і практичне значення.

Просторова неоднорідність найбільш вивчена щодо основних елементів живлення, проте не менш властива і мікроелементам. Неоднорідність умов мікро-

елементного живлення зумовлена не тільки складом і властивостями ґрунтової матриці, але і споживанням рослинами.

Із просторовою неоднорідністю ґрунтів тісно пов'язана і тимчасова неоднорідність (динамічність) умов мікроелементного живлення. Спостереження та експериментальні дослідження свідчать, що коливання вмісту рухомих форм мікроелементів зумовлені циклічністю мікробіологічної активності ґрунту, періодичністю ексудативної діяльності рослин і надходження рослинних залишків.

Особливе значення неоднорідність та однорідність набуває у метрологічному відношенні. Відповідно до [1], під однорідністю розуміють властивість ґрунтового матеріалу, яка визначається постійністю значення характеристики зразка, що досліджується.

Ґрунт – складний об'єкт дослідження. Це зумовлено його надзвичайно високою природною неоднорідністю, зокрема за вмістом мікроелементів. Під час виготовлення стандартних зразків, атестованого на вміст мікроелементів-металів, необхідною процедурою є гомогенізація ґрунтового матеріалу. Досягнення повної однорідності ґрунтового матеріалу не є можливим, оскільки він складається з компонентів різних за розміром, фізичними, фізико-хімічними, хімічними властивостями та вміщує мікроорганізми.

Під час виконання програми визначення метрологічних характеристик стандартного зразку (далі – СЗ) необхідно провести дослідження однорідності з метою продемонструвати достатню однорідність матеріалу СЗ між екземплярами в партії. Оцінка невизначеності, зумовленої зміною складу між екземплярами СЗ в партії, дозволяє встановити складник невизначеності атестованого значення СЗ.

Недооцінка неоднорідності ґрунтового покриття впливає на вирішення найрізноманітніших прикладних питань, зокрема ґрунтового, меліоративного, екологічного обстеженню полів та метрологічному відношенні.

Метою роботи є оцінка неоднорідності ґрунтового матеріалу для створення СЗ, атестованого на вміст мікроелементів-металів.

Об'єкт та методи дослідження. Об'єктом дослідження є ґрунтовий матеріал, у який для досягнення прийнятної відтворюваності визначень під час проведення метрологічних процедур уносили мікроелементи-метали у вигляді нітратних солей, кількість яких перевищувала валовий вміст у 1,5 рази. Методи досліджень: визначення мікроелементів-металів визначалися у хлористоводневій (HCl) витяжці проводились на двох атомно-абсорбційних спектрофотометрах Сатурн – 4 та АAnalist – 400. Дослідження однорідності ґрунтового матеріалу, оброблення отриманих результатів та обчислення характеристики однорідності виконувались згідно з ДСТУ ГОСТ 8.531 – 2003[2] та МВВ 31-497058-016-2003[3].

Під час проведення досліджень було використано статистичні методи: метод апроксимації експериментальних даних за допомогою теоретичних кривих розподілу.

Виклад основного матеріалу. Є інформація щодо успішного виконання гомогенізації ґрунтового матеріалу для виготовлення СЗ, атестованого на вміст важких металів [4]. Показники однорідності матеріалу СЗ складу ґрунту встановлювали вимірюванням валового вмісту важких металів методом рентгенівської флуоресцентної спектрометрії у достатньому для статистичної обробки повторюванні з подальшою обробкою результатів методами варіаційної статистики [4; 5].

Можливість використання методу рентгенівської флуоресцентної спектрометрії для визначення показників однорідності матеріалу СЗ в Україні обмежується наявністю сучасних вимірювальних приладів.

Складність оцінки неоднорідності ґрунтового матеріалу для створення багатоелементного стандартного зразка, атестованого на вміст мікроелементів-металів, полягає в тому, що не завжди можна обчислити характеристику однорідності для всіх атестувальних елементів. Це пов'язано як із можливостями аналітичної методики, обраної для оцінки неоднорідності, вимога до якої полягає насампе-

Таблиця 1

**Статистичні показники вмісту елементів-індикаторів
у ґрунтовому матеріалі**

Прилад	Показник	Кількість спостережень	Середнє арифметичне	Мінімум	Максимум	Середнє квадратичне відхилення
САТУРН – 4	Co	88	9,82	6,5	11,33	0,84
	Cu	88	4,41	3,16	5,35	0,43
	Zn	88	23,02	15,90	25,81	1,50
	Mn	88	2490,40	1512,08	2739,21	160,76
АAnalist – 400	Co	88	11,03	7,65	12,41	0,83
	Cu	88	4,94	3,79	5,61	0,40
	Zn	88	24,35	16,70	26,87	1,59
	Mn	88	3039,60	2024,00	3482,50	270,06

Таблиця 2

**Показники однорідності ґрунтового матеріалу за результатами
вимірювань на САТУРН – 4**

		Co	Cu	Mn	Zn
Сума квадратів відхилень результатів визначень	всередині проб	21,02	4,71	354701232	102,72
	між середніми арифметичними по пробам	5,14	1,49	5896590,4	11,94
Характеристика однорідності		0,17	0,11	715,43	0,35
Оцінка неоднорідності, %		0,17	2,35	2,60	1,66

Таблиця 3

**Показники однорідності ґрунтового матеріалу за результатами
вимірювань на АAnalist – 400**

		Co	Cu	Mn	Zn
Сума квадратів відхилень результатів визначень	всередині проб	16,43	2,26	1582738,5	96,11
	між середніми арифметичними по пробам	5,62	1,49	610349,88	15,64
Характеристика однорідності		0,21	0,12	71,13	0,20
Оцінка неоднорідності, %		1,88	2,46	2,32	0,81

ред у тому, що стандартне відхилення повторюваності обраної методики не має перевищувати значення допустимої похибки атестувальних характеристик. Згідно з ДСТУ ГОСТ 8.531-2003 і ISO Guide 35[5] допускається оцінювати неоднорідність СЗ із застосуванням компонентів-індикаторів неоднорідності.

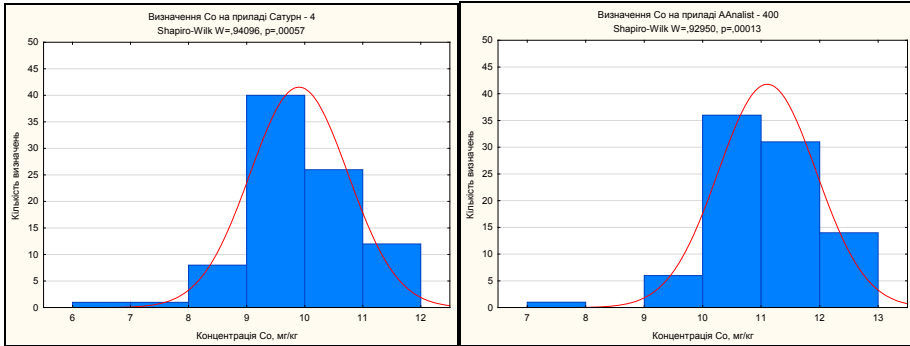


Рис. 1. Апроксимація експериментальних даних вмісту Pb (Сатурн-4 та AAnalyst – 400)

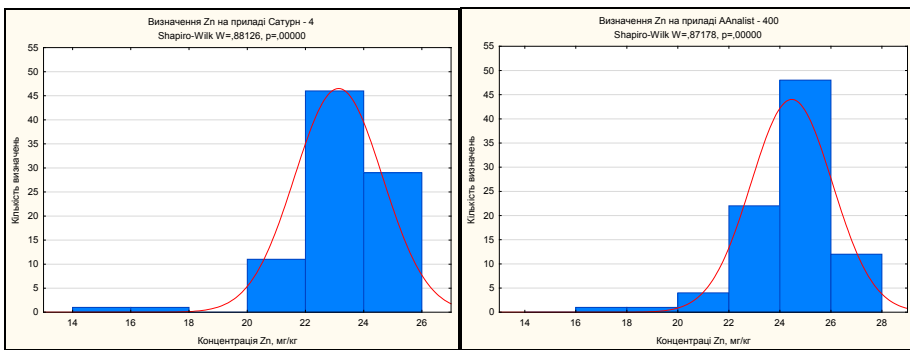


Рис. 2. Апроксимація експериментальних даних вмісту Zn (Сатурн-4 та AAnalyst – 400)

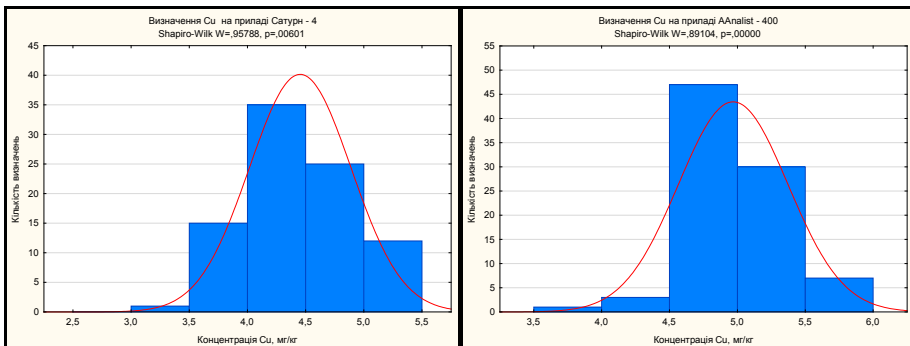


Рис. 3. Апроксимація експериментальних даних вмісту Cu (Сатурн-4 та AAnalyst – 400)

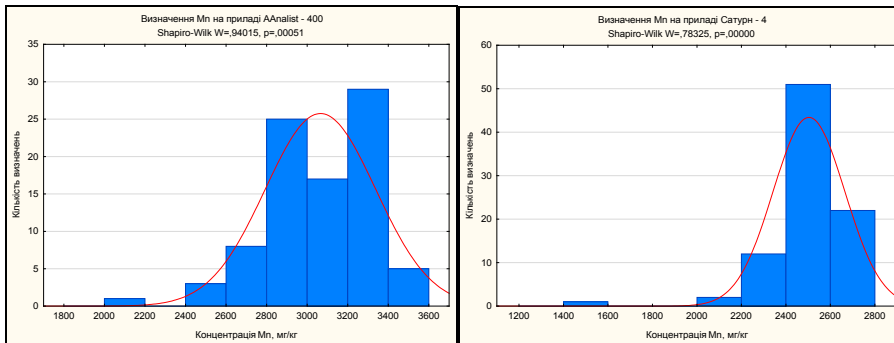


Рис. 4. Апроксимація експериментальних даних вмісту Mn (Сатурн-4 та AAnalyst – 400)

Для дослідження однорідності відібрали 11 проб усередненого ґрунтового матеріалу (масою не менше 50 г), беручи їх випадковим чином із різних місць [6].

За однакових умов з кожного пакету відібрали у 8-ми кратній повторності навжки (масою 5 г) і проаналізували проби на вміст Co, Cu, Mn та Zn.

Критерії оцінювання однорідності:

- 1) дослідження проводиться до початку атестаційних аналізів;
- 2) оцінку характеристики однорідності ґрунтового матеріалу розраховують для кожного елемента-метала, що атестується.
- 3) під час дослідження однорідності потрібно використовувати ті самі методи аналізів, що і під час атестаційного аналізу.

Отримані дані однорідності ґрунтового матеріалу обробляються відповідно до ДСТУ ГОСТ 8.531-2003 (табл. 1).

У таблицях 2 та 3 наведено розрахунки показників однорідності ґрунтового матеріалу за результатами вимірювань на приладах САТУРН – 4 та AAnalyst – 400.

З одержаних значень характеристик однорідності можна зробити такий висновок: показник відносної неоднорідності за жодним з елементів індикаторів не перевищує 3%, тому ґрунтовий матеріал можна вважати достатньо однорідним.

Можливість апроксимації експериментальних даних нормальним розподілом є необхідною передумовою для коректного застосування більшості класичних методів математичної статистики, які використовуються в завданнях обробки результатів вимірювань, стандартизації та контролю якості. Тому перевірка на відхилення від нормального закону є частою процедурою під час проведення вимірювань, контролю та випробувань.

Запропоновано багато критеріїв і способів оцінки виду розподілу безперервної випадкової величини. Для перевірки гіпотези про нормальний розподіл експериментальних даних використовують і критерій Шапіро-Уїлка. Він надійний для $8 \leq n \leq 50$ і є більш потужним, ніж інші критерії, тобто дає найменшу ймовірність прийняти нульову гіпотезу, коли насправді правильна альтернативна, зокрема прийняти гіпотезу про нормальний розподіл, коли розподіл не відповідає нормальному.

Відповідність одержаних даних до нормального розподілу є необхідною умовою для подальших розрахунків показників однорідності. Відповідність експериментальних даних виконано за критерієм Шапіро-Уїлка. Гістограми вмісту ME у ґрунтовому матеріалі та криві нормального розподілу наведено на рис. 1, 2, 3, 4.

Висновки і пропозиції. Недооцінка неоднорідності ґрунтового покриву впливає на вирішення найрізноманітніших прикладних питань, зокрема ґрунтового, меліоративного, екологічного обстеження полів та метрологічного відношення.

Показник відносної неоднорідності за жодним з елементів не перевищує 3%, що ґрунтовий матеріал можна вважати достатньо однорідним і можна його фасувати та виконувати власне його метрологічну атестацію.

Установлено, що результати визначення вмісту МЕ у ґрунтовому матеріалі в експерименті з визначення показників однорідності за критерієм Шапіро-Уїлка з 95% рівня довірчої ймовірності можна апроксимувати нормальним розподілом. Таким чином, для оброблення результатів можна використовувати метод дисперсійного аналізу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения: ГОСТ 8.315 – 97 [Действителен от 1997 – 07 07]. Москва: ИПК Издательство стандартов, 2004. 20 с. (Межгос. стандарт).

2. Метрологія. Стандартні зразки складу монолітних та дисперсних матеріалів. Способи оцінювання однорідності (ГОСТ 8.531-2002, IDT) : ДСТУ ГОСТ 8.531-2003 [Чинний від 2003-07-01]. Київ: Держспоживстандарт України 2003. 14 с. (Національний стандарт України).

3. MBV 31-497058-016-2003 Ґрунти. Визначення вмісту міцнофіксованих форм важких металів (Co, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe) в ґрунті у хлористоводневій (HCl) витяжці на атомно-абсорбційному спектрофотометрі.

4. Pueyoa M. A new organic-rich soil reference material certified for its EDTA- and acetic acid- extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn, following collaboratively tested and harmonised procedures/ M. Pueyoa, G. Raureta, J. R. Baconb, A. Gomezc, H. Muntaud, Ph. Quevauvillere and J. F López-Sáncheza. *Monit.*, 2001, 3, P. 238–242.

5. EN 15192:2006, IDT, ДСТУ EN 15309: 20 Визначення елементного складу методом рентгенофлуоресценції.

6. ДСТУ-Н ISO/IEC Guide 35:2006 Атестація стандартних зразків. Загальні та статистичні принципи.

7. Качество почвы. Отбор образцов. Часть 6. Руководство по сбору, транспортировке и хранению образцов почвы для лабораторной оценки аэробных микробных процессов, биомасс и изменчивости (ISO 10381-6:1993, IDT): ДСТУ ISO 10381-6-2001 – [Чинний від 2002-07-01]. Київ: Держспоживстандарт України, 2001. 32 с.

8. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения: ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. 23 с.