

**ИЗМЕРЕНИЕ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ ПОЧВЕННОГО РАСТВОРА КРИОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ И ЕГО МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА**

© 2018 Р.И. Зайцева, А.С. Фрид

Адрес: ФГБНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжевский перулок, 7, стр.2, г.Москва, 109017, Россия. E-mail: elrish@yandex.ru

Проанализированы результаты измерений осмотического давления почвенного раствора (ОР) криоскопическим методом в специальном опыте с повторениями для 9 уровней засоления. По результатам статистического анализа выявлено закономерное изменение относительного среднеквадратического отклонения (V , %) от медианных значений величины ОР. Получена зависимость V , % от относительного допустимого расхождения $D_{отн}$, % от величины ОР. Диапазон V , % от 2 до 50 %, диапазон $D_{отн}$ от 5 до 100 % при ОР от 1 до 15 атм. Построены соответствующие метрологические шкалы как характеристики методики измерений. Измерения проводили на образцах из горизонтов А1 чернозема типичного тяжелосуглинистого (Курская обл.) и светло-каштановых среднесуглинистой и супесчаной почв (Волгоградская обл.) с повторениями. Уровни по засолению (9 уровней) задавали по концентрации вносимых в навески почв растворов NaCl и Na₂SO₄. Точку начала замерзания находили по термометру Бекмана.

Ключевые слова: почва; засоление; осмотическое давление почвенного раствора; криоскопия; метрологическая характеристика

Цитирование: Зайцева Р.И., Фрид А.С. Измерение осмотического давления почвенного раствора криоскопическим методом и его метрологическая характеристика // Почвы и окружающая среда. 2018. № 1(3). С.180–186.

ВВЕДЕНИЕ

В метрологии измерительные задачи заключаются в определении значений физических величин путем их измерения с требуемой точностью. Метрологическая оценка методик почвенно-агрохимического анализа, понятия и термины метрологических характеристик рассмотрены в специальных статьях и методических рекомендациях (Внутрилабораторный контроль, 1984). Обосновано построение количественных шкал показателей почвенного плодородия (почвенных признаков), даны примеры и методика их расчета по результатам статистического анализа опытных данных определений (Фрид, Большаков, 1988). Имеется опыт международного анализа почвенных и растительных образцов с рассмотрением для них метрологических характеристик. На основе анализа рассмотрена зависимость, связывающая воспроизводимость с уровнем анализируемых концентраций (Фрид, 2006). Метрологическая характеристика методик измерения признака является объективным основанием построения шкал количественных признаков (Фрид, Большаков, 1988). Основными метрологическими характеристиками методики измерения являются правильность и воспроизводимость. Правильность отражает близость к нулю неслучайных методических погрешностей, воспроизводимость характеризуется среднеквадратическим отклонением – STO (Внутрилабораторный контроль, 1984). В процессе статистического анализа метрологическая характеристика при вероятности 95% определяется через относительное (или абсолютное) допустимое расхождение по формуле $D_{отн} = 2,8 V$, % ($D_{абс} = 2,8 \cdot STO$), где V , % – относительное среднеквадратическое отклонение (коэффициент вариации), а $D_{отн}$ – это расхождение между двумя повторными определениями и служит для метрологического контроля.

Существуют метрологические характеристики результатов измерений по многим методикам почвенно-агрохимических анализов. Однако, до настоящего времени метрологические характеристики для измерения осмотического давления почвенного раствора (ОР) отсутствуют. Осмотическое давление почвенного раствора обусловлено совокупностью всех содержащихся в нем растворенных веществ (Толковый словарь..., 1972). В засоленной почве осмотические силы определяют энергетическое состояние почвенного раствора, поглощение воды и элементов питания возделываемыми культурами. Криоскопический метод определения потенциала

(давления) влаги основан на термодинамической зависимости между величиной потенциала и понижением температуры начала замерзания почвенного раствора (Воронин, Скалабан, 1973).

Цель работы состояла в том, чтобы получить метрологическую характеристику для измерений ОР методом криоскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Криоскопические измерения. С целью получить метрологические характеристики измерений ОР методом криоскопии был проведен специальный лабораторный опыт (эксперимент). Были взяты образцы из горизонтов А1 чернозема типичного тяжелосуглинистого (Курская обл.) и светло-каштановых среднесуглинистой и супесчаной почв (Волгоградская обл.). Содержание физической глины в почвах составляло 47, 42 и 20 %, солей не более 0,03 %, гумуса 6,0; 1,5 и 0,6 % и величина МГ равна – 9,4; 8,3 и 3,5 %. К навескам приливали растворы NaCl в концентрациях 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30 экв/л и Na₂SO₄ – 0, 50 и 0,85 экв/л; в бессолевых вариантах использовали дистиллированную H₂O. Влажность почвы, в зависимости от ее гранулометрического состава задавали равной 28, 23 и 15 %. Уровни засоления связаны с надежностью метода в интервале потенциала влаги -100 – -2000 дж/кг и с опытными данными, полученными ранее (Зайцева, 2009). Подготовленные навески по 30 г помещали в сосуды Дьюара объемом 40 мл с вакуумом 10⁻⁴ – 10⁻⁵ мм ртутного столба, сделав углубление по центру для термометра, оставляли на ночь перед измерениями в холодильнике при температуре -5° – -26°С. Охладительная смесь в сосуде Дьюара на 0,8 л или 1,0 л состояла из 5 частей толченого льда и одной части поваренной соли. Ее температуру поддерживали в рабочем интервале -21° – -17° С. В большой сосуд поочередно погружали сосуды со вставленным термометром Бекмана и следили по шкале за снижением температуры почвы (или воды) в процессе ее охлаждения. Замерзание почвенных растворов и чистой воды во всех измерениях шло с переохлаждением, и в момент начала кристаллизации при выделении тепла наблюдался скачок температуры и затем на некоторое время ее стабилизация с дальнейшим снижением при затвердевании почвы. Скачок t° С с остановкой мениска ртути в момент кристаллизации воды всегда был четким.

Определение ОР сводится к определению разности температур ΔT замерзания чистой воды и почвенного раствора. Величину осмотического давления в атмосферах (-ОР, атм.) вычисляли по формуле:

$$OP_{атм.} = \frac{L \times \Delta T}{T_0 V},$$

где L – удельная теплота (затвердевание) воды 79,7 кал/г, что в эквивалентном выражении составляет 3,292 литра-атмосфера/г; T₀ – абсолютная температура замерзания чистой воды -273,1°, ΔT = T - T₀, где T – температура начала замерзания почвенного раствора; V – объем 1 г воды в 1 л при 0°С.

Лабораторный криоскоп, в котором измеряли температуру замерзания воды и почвенных растворов изображен на рисунке 1.

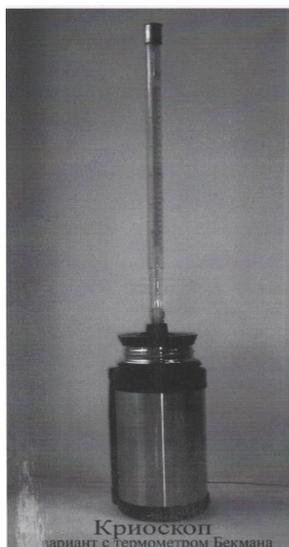


Рисунок 1. Термометр Бекмана

В качестве примера приводим кривую замерзания H_2O (рис.2) и две кривые замерзания почвенных растворов в образцах чернозема, увлажненных растворами $NaCl$ с концентрацией (С) 0.15 экв/л (кривая I) и 0.30 экв/л (кривая II) при влажности около 28 % (рис.3).

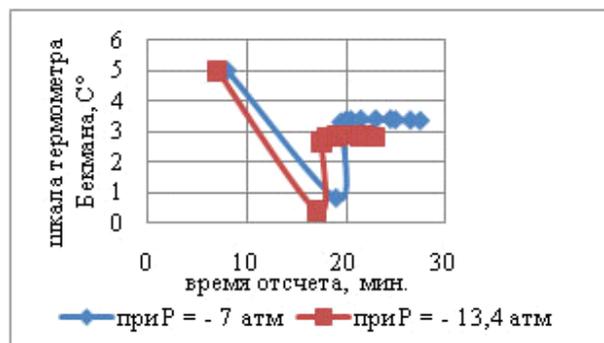
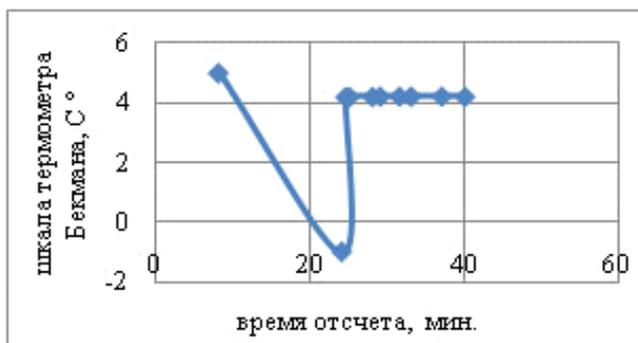


Рисунок 2. Кривая переохлаждения и замерзания дистиллированной воды.

Рисунок 3. Кривые замерзания влаги с переохлаждением в черноземе засоленном $NaCl$. I – при $P = -7$ атм. и II – $P = -13,4$ атм. Влажность почвы (W) = 27,5% (I) и 28,1% (II).

Кривые по форме однотипны. Левые отрезки показывают на снижение температуры переохлажденных растворов и воды, правые – на быстрый подъем ртутного мениска при выделении теплоты кристаллизации. Остановке мениска соответствуют температуры 3,98 °C (T_0 , H_2O); 3,40 °C (образец I) и 2,87 °C (образец II). Разность между минимальной температурой перед скачком и в начале в точке замерзания определяется как степень переохлаждения почво-грунта (Боженова, 1954).

Горизонтальный отрезок обусловлен выделяющейся теплотой, которая компенсирует падение температуры (Т). Понижение температуры (ΔT) начала замерзания составило -0,58 °C для кривой I и -1,11 °C для кривой II. Им соответствуют величины осмотического давления почвенных растворов (ОР), равные -7,0 и -13,4 атм. Понижение ΔT прямо пропорционально ОР. Переохлаждение воды по А.П. Боженовой (1954) определяется рядом факторов, главнейшими из них являются степень увлажнения и интенсивность охлаждения.

Планирование эксперимента. Постановка опыта с измерением осмотического давления почвенного раствора (ОР, атм.) при внесении солей следующая. Измерения проводили в партиях из 10 – 12 образцов. Для измерений составляли партии образцов из разных почв (три образца) и концентрации солей (9 разных концентраций) – всего 10 партий, позволивших провести от 2 до 5 повторных измерений. В отдельных партиях брали несколько одинаковых образцов, обеспечивая параллельные измерения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По результатам статистического анализа получена зависимость относительного среднеквадратического отклонения (V%) от медианных величин ОР (рис. 4), которая аппроксимирована прямолинейной зависимостью в логарифмическом масштабе (рис. 5). Получено уравнение регрессии $\log V\% = 1,64 (\pm 0,7) - 1,11 (\pm 0,08) \log ОР$, в котором параметры находятся на уровне значимости 0,05. Далее проведены расчеты, необходимые для получения относительного допустимого расхождения и соответствующих шкал. Для заданных ОР по приведенному уравнению рассчитаны относительные среднеквадратические отклонения (V%). Далее для каждого значения ОР определено относительное допустимое расхождение $Дотн$, равное 2,8 V%.

Весь диапазон относительного среднеквадратического отклонения V от 2 до 50% и диапазон относительного допустимого расхождения $Дотн$ от 5 до 100% подразделен на интервалы с применением интерполяции и найдены соответствующие интервалы для ОР.

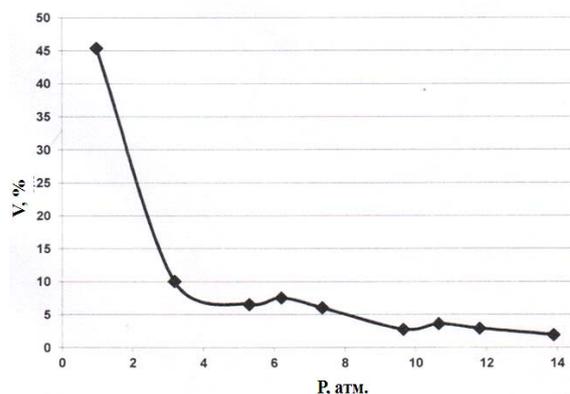


Рисунок 4. Зависимость относительного среднеквадратического отклонения (V) от осмотического давления почвенного раствора (OP медианное) в опыте с повторениями для 9 уровней концентраций вносимых растворов $NaCl$ и Na_2SO_4 .

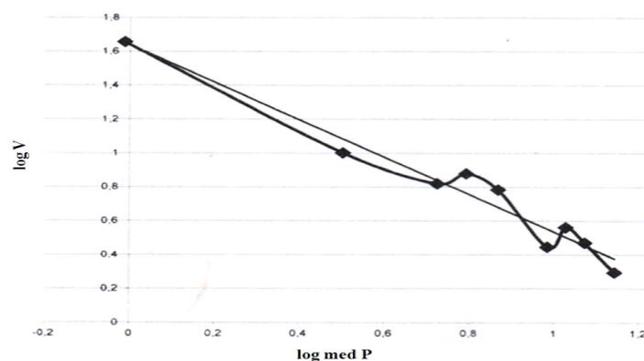


Рисунок 5. Зависимость $\log V$ от $\log OP$ (медианное) в опыте с повторениями для 9 уровней концентраций вносимых растворов $NaCl$ и Na_2SO_4 , ($\log V = 1,644 - 1,1097 \log OP$).

Полученные результаты представлены в таблице, а шкалы – дополнительно на рисунке 6.

Таблица

Статистические характеристики определения осмотического давления почвенного раствора в почве *in situ* в специальном опыте с повторениями для 9 уровней концентрации вносимых растворов солей $NaCl$ и Na_2SO_4

STO (числитель) * $D_{абс}$ (знаменатель) (атм.)**	Интервал осмотического давления почвенного раствора ($P_{атм}$)	Коэффициент вариации (V), %	Интервал осмотического давления почвенного раствора ($P_{атм}$)	Относительное допустимое расхождение ($D_{отп}$), %	Интервал осмотического давления почвенного раствора ($P_{атм}$)
0.35 0.98	0.90 – 14.5	50	0.90–0.98	100	0.9–1.2
		40	0.98–1.3	80	1.2–1.7
		30***	1.3–1.7	60	1.7–2.2
		20	1.7–2.7	40	2.2–3.2
		10	2.7–3.7	30	3.2–4.2
		9	3.7–4.3	20	4.2–9.2
		8	4.3–4.7	10	9.2–10.2
		7	4.7–5.7	9	10.2–11.2
		6	5.7–6.5	8	11.2–12.5
		5	6.5–7.7	7	12.5–14.2
		4	7.7–9.7	5	14.2–14.5
		3	9.7–13.2		
2	13.2–14.5				
коэффициент детерминации (КД)		0.96			

Примечание:

* STO – среднеквадратическое отклонение;

** $D_{абс}$ – абсолютное допустимое расхождение.

*** относительное среднеквадратическое отклонение (коэффициент вариации)



Рисунок 6. Зависимость относительного допустимого расхождения $D_{отн}$, % от осмотического давления почвенного раствора -ОР, атм.

Если принять значение относительного среднеквадратического отклонения (коэффициента вариации) V , равное 30%, как границу между количественными и полуколичественными оценками, то ему будет соответствовать значение относительного допустимого расхождения $D_{отн}$, равное 84%. Данные таблицы показывают, что в полуколичественную область по воспроизводимости попадают измерения осмотического давления почвенных растворов в незасоленных оптимально увлажненных почвах. Шкала может быть использована для оценки воспроизводимости опытных измерений осмотического давления почвенного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Внутривлабораторный контроль воспроизводимости результатов анализа почвенно-агрохимических объектов. Методические рекомендации / Сост.: Большаков В.А. в соавт., Почвенный институт им. В.В. Докучаева. ВАСХНИЛ. 1984. 24 с.
2. Фрид А.С., Большаков В.А. О метрологическом обосновании количественных шкал почвенных признаков // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева, 1988. № 42. С. 42 – 44.
3. Фрид А.С. Международный анализ почвенных и растительных образцов. Международная метрологическая характеристика // Агрохимия. 2006. № 7. С. 49 – 62.
4. Толковый словарь по почвоведению. Физика. М: Наука, 1972. 61 с.
5. Воронин А.Д., Скалабан В.Д. К вопросу об измерении потенциала почвенной влаги криоскопическим методом // Метеорология и гидрология. 1973. № 9. С. 56 – 64.
6. Зайцева Р. И., Желнакова Л. И., Никитина Н. С., Скалабан В. Д. Характеристика солеустойчивости кормовых культур в начальной фазе вегетации при засолении чернозёма хлоридом натрия // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2009. № 63. С. 25 – 40.
7. Боженова А.П. Инструктивные указания по лабораторному методу определения температуры переохлаждения и начала замерзания грунтов // Материалы по лабораторным исследованиям мерзлых грунтов. Сб. 2. Изд-во АН СССР. М. 1954. С. 16–31.

Поступила в редакцию 15.11.2018

Принята 03.12.2018

Опубликована 05.12.2018

Сведения об авторах:

Зайцева Руфина Игоревна – кандидат сельскохозяйственных наук, специалист отдела физики, гидрологии и эрозии почв Почвенного Института им. В.В. Докучаева (Москва, Россия); elrish@yandex.ru

Фрид Александр Соломонович – доктор сельскохозяйственных наук, главный научный сотрудник отдела биологии и биохимии почв Почвенного Института им. В.В. Докучаева (Москва, Россия); asfrid@mail.ru

Авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи



Статья доступна по лицензии [Creative Commons Attribution](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

SOIL SOLUTION OSMOTIC PRESSURE MEASUREMENT BY CRYOSCOPIC TECHNIQUE AND ITS METROLOGICAL CHARACTERIZATION

© 2018 R.I. Zaitseva, A.S. Frid

Address: V.V. Dokuchaev Soil Institute, Pyzhevskiy pereulok 7, Moscow, 109017, Russia.

E-mail: elrish@yandex.ru

Cryoscopic technique to measure soil solution osmotic pressure is based on the thermodynamic relationship between chemical potential (pressure) and decreasing of the soil solution freezing temperature. The pressure is determined on the basis of the freezing temperature difference between distilled water and soil solution.

To characterize metrologically soil solution osmotic pressure (OP) measurements by cryoscopic method a laboratory experiment was carried out with several different soil samples, collected from the A horizon of the typical heavy-clay chernozem (Kursk region, Russia, and light-colored clay and sandy chestnut soils (Volgograd region, Russia). Sodium chloride solution was added to soil aliquots at 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30 eq/L, while Na₂SO₄ solution was added at 0.50-0.85 eq/L. Distilled water was added to the control variants. Depending on the granulometric composition of soils, soil water content was adjusted to 28, 23 and 15%. The samples prepared in such a way were placed in 40-ml Dewar vacuum flasks with 10⁻⁴-10⁻⁵ mm Hg of vacuum. The cryoscope measured temperature according to the Beckman thermometer scale.

The temperature of the cooling mixture of crushed ice and NaCl (1:5 v/v) in Dewar flasks was maintained in the range of -21° -17° C. The freezing of soil solutions and distilled water went with overcooling. The temperature jump was indicated by clear Hg meniscus stop at the beginning of crystallization.

Statistical analysis of the data obtained produced correlations and corresponding scales of the relative standard deviation (V, %) and relative permissible deviation (Drel, %) of the measured OP values. The V was shown to range from 2 to 50%, while the Drel varied from 5 to 100% between 1 and 15 atm. The threshold between the quantitative and semiquantitative estimates when V=30% was found to lie between 1.3-1.7 atm. Based on the correlation between Drel values and the measured OP, a scale for estimating OP is suggested: when Drel is 100% the corresponding OP value is 0.9-1.2 atm, at 80% Drel 1.2-1.7, at 60% Drel 1.7-2.2, at 40% Drel 2.2-3.2, at 30% Drel 3.2-4.2, at 20% Drel 4.2-9.2, at 10% Drel 9.2-10.2 atm, whereas at 9% Drel the OP can be estimated as ranging 10.2-11.2 atm, while at 8% Drel as 11.2-12.5, at 7% Drel as 12.5-14.2 and at 5% Drel as 14.2-14.5 atm. The scale can be used to estimate the reproducibility of experimental measures of soil solution osmotic pressure.

Key words: soil; salinization; soil solution; osmotic pressure; cryoscopy; metrological characterization

How to cite: Zaitseva R.I., Frid A.S. Soil solution osmotic pressure measurement by cryoscopic technique and its metrological characterization // *The Journal of Soils and Environment*. 2018. 1(3): 180-186. (in Russian with English abstract).

REFERENCES

1. Intra-laboratory control of reproducibility of analytical data obtained for soil and agrochemical objects. Methodical recommendations. In book: *V.I. Lenin All-Union Academy of agricultural sciences V.V. Dokuchaev Soil Institute*. Moscow, 1984. (in Russian)
2. *Frid A.S., Bolshakov V.A.* The metrological basis of the quantitative scales for soil properties, *Dokuchaev Soil Bulletin*, 1988, V. 42, p.42-44 (in Russian)
3. *Frid A.S.* International Analysis of Soil and Plant Samples. Interlaboratory Metrological Characterization, *Agrochemistry*, 2006, Iss.7, p.49-62. (in Russian)
4. *The Explanatory Dictionary (of) Science of the earth's crust. Physics*. Moscow: Nauka Pbs., 1972. 61 p. (in Russian)
5. *Voronin A.D., Skalaban V.D.* About Measurement of Soil Moisture Potential by a cryoscopic method, *Meteorology and Hydrology*, 1973, Iss.9, p. 56-64. (in Russian)
6. *Zaitseva R.I., Zhelnakova L.I., Nikitina N.S., Skalaban V.D.* Characterization of fodder crops salt tolerance at the initially phase of the growth on chernozem with NaCl salinity, *Dokuchaev Soil Bulletin*, 2006, Iss.63, p.25-40. (in Russian)
7. *Bozhenova A.P.* The guidelines for the laboratory method to determine of ground overcooling and beginning of freezing. In book: *Laboratory Examination of freezing ground*. Moscow: AS RAS Pubs., 1954, p.16-31. (in Russian)

Received 15 November 2018

Accepted 03 December 2018

Published 05 December 2018

About the authors:

Zaitseva Rufina I. – Cand. of Agricult. Sci., Specialist in the Division of Soil Physics, Hydrology and Erosion of the V.V. Dokuchaev Soil Institute (Moscow, Russia); elrish@yandex.ru

Fried Alexander S. – Doctor of Agricult. Sci., main scientific employee in the Division of Soil Biology and Biochemistry of the V.V. Dokuchaev Soil Institute (Moscow, Russia); asfrid@mail.ru

The authors read and approved the final manuscript



The article are available under [Creative Commons Attribution 4.0 License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)