

УДК 543

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЧЕВИНЫ И ГУМАТА В ГУМАТНЫХ УДОБРЕНИЯХ МЕТОДОМ ИК-НПВО-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2024 г. Е. А. Карпухина^{а, *}, Г. А. Хромов^а, Д. С. Волков^а, М. А. Проскурнин^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119234 Россия

*E-mail: Karpukhina.evgeniya@gmail.com

Поступила в редакцию 18.06.2024 г.

После доработки 30.07.2024 г.

Принята к публикации 30.07.2024 г.

Предложены условия определения содержания мочевины и гуматов в водных удобрениях при их совместном присутствии методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. Проведена идентификация спектров мочевины и гумата. Выбраны характеристические полосы мочевины и гумата для их определения при совместном присутствии. Погрешность определения мочевины минимальна при регистрации аналитического сигнала при 1628 и 1598 см⁻¹ (10–200 г/л), гумата — при 1380 см⁻¹ (10–100 г/л). При расчете содержания гумата и мочевины в их смесях методом Фирордта погрешность определения каждого компонента составляет 3%. Предложенные условия определения проверены на модельных удобрениях и коммерческих гуматных удобрениях.

Ключевые слова: гуминовые вещества, мочевины, количественный анализ, ИК-НПВО-спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0044450224120043, EDN: sttfmi

Мочевину все чаще применяют в качестве азотного удобрения, она постепенно вытесняет другие более привычные источники азота — соли аммония и нитраты. Такая тенденция объясняется широкой доступностью мочевины, ее низкой стоимостью, легкостью применения. Высокое содержание азота в мочеvine (46%) помогает снизить затраты на обработку, хранение и транспортировку по сравнению с другими сухими азотными удобрениями [1]. Достоинствами удобрений на основе мочевины являются возможность вносить ее в почву как в виде твердого вещества, так и в растворенной форме, а также для определенных культур — опрыскивать листья составами на ее основе. При производстве мочевины в окружающую среду выбрасывается мало загрязняющих веществ, а использование удобрений на ее основе практически не сопряжено с опасностью пожара или взрыва.

Однако существует проблема эффективности применения мочевины [2, 3], связанная с довольно большими потерями азота в результате улетучивания значительных количеств аммиака, денитрификации до газообразного азота и вымывания нитрата. В связи с этим используют

различные комбинированные удобрения на основе мочевины, содержащие вещества-добавки, которые уменьшают потери азота, увеличивая тем самым результативность усвоения азота растениями. В последнее время стали использовать удобрения пролонгированного действия с контролируемым высвобождением мочевины [1], в которых она связывается в устойчивые формы различными веществами, в особенности гуминовыми [4]. Широко распространены различные водные препараты на основе растворов мочевины, гуминовых веществ и минеральных солей с добавками микроэлементов.

Комбинированные минерально-гуминовые удобрения позволяют снизить расход собственно самих минеральных удобрений, повысить продуктивность культур, при этом улучшается качество получаемой продукции, снижается отрицательное действие сопутствующих компонентов, таких как пестициды [5–7]. Гуминовые вещества выполняют множество функций: они улучшают структуру почвы, накапливают питательные элементы в доступной для растений форме, регулируют геохимические потоки металлов в водных и почвенных экосистемах,

связывают токсичные вещества. Гуминовые вещества представляют собой сложные смеси высокомолекулярных органических соединений различного природного происхождения. Они не имеют точной структуры и являются объектами стохастического состава, который объясняется спецификой процесса их образования. Такое строение гуминовых веществ затрудняет количественное определение компонентов удобрений на их основе. Несмотря на разнообразие гуматных удобрений, в состав которых входит мочевины, в настоящее время не существует единых методик контроля их содержания в коммерческих препаратах. Возможно, этот факт связан с их сложным составом, из-за чего возникают трудности с поиском универсального метода определения мочевины.

На сегодняшний день мочевины определяют титриметрическими, спектроскопическими и хроматографическими методами [8–15]. Существующие методы позволяют определять мочевины в присутствии других компонентов, ионов аммония, натрия, калия [11, 12], а пределы обнаружения могут составлять 0.3–30 мг/л [12]. Однако предложенные способы обладают рядом недостатков: многоступенчатость анализа и пробоподготовки, снижение селективности за счет использования дополнительных реагентов [10], невозможность анализа без предварительной пробоподготовки [12], использование труднодоступных реактивов, гидролиз мочевины во время экстракции перед определением [13], очень узкий рабочий диапазон концентраций (для определения высоких содержаний необходимо сильное разбавление исходных проб, что вносит дополнительную погрешность в результаты анализа) [14].

ИК-спектроскопию широко используют для установления структуры органических молекул, неорганических, координационных и высокомолекулярных соединений, а также для качественного и количественного анализа образцов различного происхождения. Этот метод является неразрушающим и не требует значительной пробоподготовки, что могло бы снизить селективность при анализе смесей сложного состава; позволяет определять компоненты в водных растворах; его чувствительность к большинству функциональных групп дает возможность определять вещества нестехиометрического состава (например, гуматы). Дополнительным преимуществом метода ИК-спектроскопии является его экспрессность.

В работах [16–19] описаны способы определения мочевины методом ИК-спектроскопии в продуктах жизнедеятельности человека и животных. Например, в молоке [20] возможно определение мочевины на уровне 70 мг/мл. Некоторые авторы полагают [9], что

метод ИК-спектроскопии пригоден для определения мочевины в образцах различной природы, но уточняют, что требуется учитывать вклад других компонентов, так как может происходить перекрывание полос поглощения мочевины, что затруднит проведение анализа. Несмотря на достоинства ИК-спектроскопии, методики определения мочевины в гуминовых препаратах этим методом отсутствуют.

Цель настоящей работы — разработка способа определения мочевины в гуматных удобрениях методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (**ИК-НПВО-спектроскопия**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-оборудование и измерения. В работе использовали спектрометр Vertex 70 (Bruker Optik GmbH, Германия) с НПВО-приставкой с алмазным кристаллом. Спектры регистрировали в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} , 64 сканирования. Для регистрации НПВО-спектров водных растворов в качестве фона использовали деионизованную воду. После автоматического экспорта данные обрабатывали с помощью программного обеспечения OPUS (Bruker Optik GmbH 2012, версия 7.2.139.1294). Все спектры сглажены по девяти точкам, для спектров сухих образцов проводили НПВО-коррекцию. Дальнейшую обработку данных проводили в программе OriginPro 8.1 (OriginLab Corp., версия 8.1.34.90).

Анализ влажности. Содержание воды в образцах измеряли с помощью инфракрасного термобариметрического анализатора влажности HG63 (Mettler-Toledo AG Laboratory & Weighing Technologies, Швейцария). Для измерений использовали автоматический критерий выключения “потеря веса за единицу времени”. В этом случае сушка автоматически заканчивается, когда средняя потеря массы (Δm , мг) за единицу времени (Δt , с) уменьшается ниже заданного значения. Все концентрации гуматов пересчитаны с учетом содержания воды.

Образцы и реагенты. Использовали мочевины ч. д. а. (ХимМед, Россия), порошок гумата калия (Powhumus, Германия) и коммерческие удобрения А и Б (марки зашифрованы). В качестве растворителя использовали деионизованную воду ($18.2\text{ Мом} \times \text{см}$).

Приготовление растворов. Навеску каждого образца помещали в полипропиленовую пробирку, добавляли 10 мл воды и встряхивали до полного растворения. Таким образом готовили градуировочные индивидуальные растворы гумата калия и мочевины в диапазоне концентраций 10–100 и 10–200 г/л соответственно (концентрации рассчитаны на сухое вещество).

Также готовили серии растворов, содержащие искусственные смеси гумата калия и мочевины с соотношением концентраций 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4 соответственно. Для взвешивания использовали аналитические весы Ohaus Discovery DV114C (Швейцария, точность 0.0001 г). Полученные растворы центрифугировали в полипропиленовых пробирках типа Эппендорф емк. 2 мл в микроцентрифуге CM-50 (ELMI Ltd, Латвия) при 4000 об/мин.

Варианты обработки спектров. При обработке спектра в максимуме каждого пика проводили вертикальную линию, после этого программа автоматически рассчитывала интенсивность. Определение гуматов и мочевины основывалось на том, что каждый из этих компонентов вносит вклад в светопоглощение, причем не только в точках максимума полос каждого из веществ. Для расчета содержания мочевины и гумата в смеси значение концентрации одного из компонентов принимали за известное и рассчитывали концентрацию неизвестного компонента и наоборот. Для определения мочевины и гуматов в коммерческих препаратах использовали метод Фирордта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры индивидуальных соединений и выбор условий анализа. Для выбора полос, подходящих для определения мочевины и гумата как в индивидуальных, так и в смешанных растворах провели полную идентификацию ИК-НПВО-спектров чистых сухих образцов (рис. 1) и их индивидуальных водных растворов (рис. 2). Область 3000–1800 см^{-1} исключили из рассмотрения, так как в этом диапазоне волновых чисел отсутствуют характеристические полосы как мочевины, так и гумата. Кроме того, эта область волновых чисел неинформативна, так как в ней поглощают НПВО-кристалл и углекислый газ. Спектры гумата и мочевины состоят из набора характеристических полос, практически не пересекающихся друг с другом, что позволяет определять их совместно.

В табл. 1 и 2 приведены характерные полосы поглощения и соответствующие им колебания для твердой мочевины и ее водного раствора. Интенсивность полос поглощения спектра водного раствора мочевины (рис. 2) в области 3500–3200 см^{-1} значительно меньше по сравнению со спектром твердого образца (рис. 1), а сами полосы немного смещены в высокочастотную область. В области 1700–1100 см^{-1} полосы раствора мочевины по сравнению с твердой мочевиной немного смещены в высокочастотную область. Некоторые полосы, которые имеются в спектре твердой мочевины, в спектрах водных растворов отсутствуют (область 1000–400 см^{-1}).

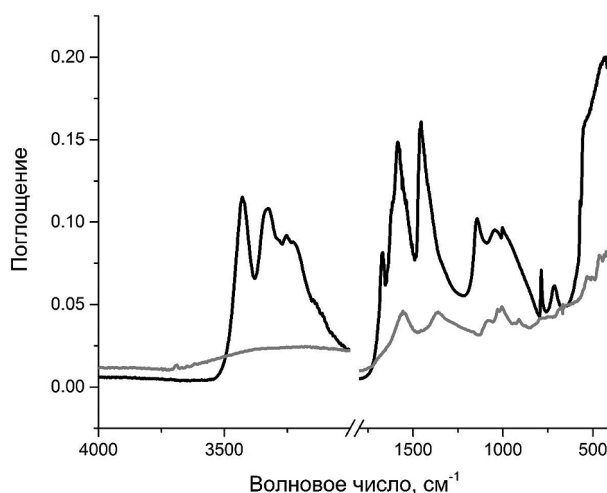


Рис. 1. ИК-НПВО-спектры поглощения порошков гумата Powhumus (серая линия) и мочевины (черная линия) в средней ИК-области (4000–400 см^{-1}).

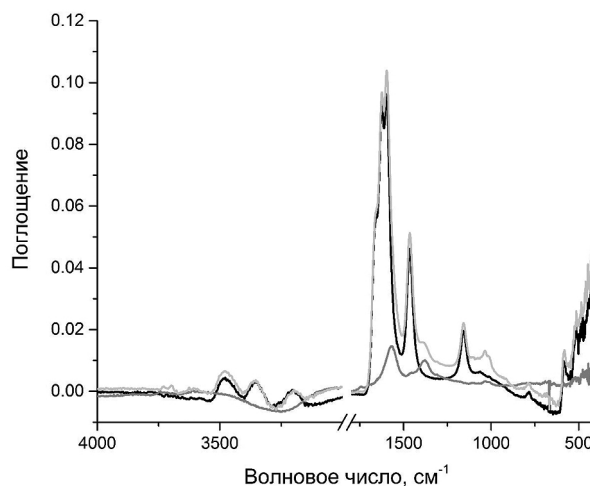


Рис. 2. ИК-НПВО-спектры поглощения водных растворов гумата Powhumus (50 г/л, серая линия), мочевины (100 г/л, черная линия) и их смеси (50:100 г/л, светло-серая линия) в средней ИК-области (4000–400 см^{-1}).

Все эти результаты совпадают с описанными в литературе [22]. Самыми интенсивными полосами мочевины являются 1662, 1628, 1598, 1467 и 1157 см^{-1} ; по их наличию можно судить о присутствии мочевины в смеси.

Характеристические полосы гумата соответствуют набору пиков спектров гуматов, описанных в нашей предыдущей работе [26]. Самыми интенсивными являются полосы 1570, 1380, 1100, 1035 и 1011 см^{-1} (табл. 3).

Спектр смесей мочевины с гуматом выглядит как суперпозиция их индивидуальных спектров (рис. 2). Таким образом, можно

Таблица 1. Идентификация полос поглощения твердой мочевины

Волновое число*, см ⁻¹	Колебание функциональной группы
3432 (3436)	Антисимметричные колебания NH ₂
3336 (3333)	Симметричные колебания NH ₂
3256 (3264)	Симметричное деформационное колебание NH ₂ и валентное колебание C=O [22]
1672 (1675)	Симметричное деформационное колебание NH ₂
1590 (1601–1599)	Валентное колебание C=O и валентное асимметричное колебание C–N
1461 (1466)	Валентное антисимметричное колебание C–N и валентное колебание C=O
1148 (1156)	Симметричное (и антисимметричное) маятниковое колебание NH ₂
1050 (1057)	Антисимметричное маятниковое колебание NH ₂
1003 (1003)	Симметричное валентное колебание C–N
788 (789)	Антисимметричные торсионные колебания C=O
715 (717)	Антисимметричное торсионное колебание NH ₂

*В скобках приведены волновые числа по данным [21–25].

Таблица 2. Идентификация полос поглощения водного раствора мочевины (100 г/л)

Волновое число*, см ⁻¹	Колебание функциональной группы
1662 (1668)	Деформационное симметричное колебание NH ₂
1628 (1629)	Деформационное антисимметричное колебание NH ₂
1598 (1597)	Валентное колебание C=O [21]
1467 (1463)	Валентное симметричное колебание C–N [21]
1157 (1160)	Маятниковое колебание NH ₂

*В скобках приведены волновые числа по данным [21].

Таблица 3. Идентификация характеристических полос сухого образца гумата Rowhumus и его водного раствора [27–31]

Волновое число, см ⁻¹	Колебание функциональной группы
3691	Колебание OH-группы каолинита
3400–3300	Валентное колебание O–H, валентное колебание N–H, водородные связи OH (только НПВО)
2935–2925, 2850	C–H колебание CH ₂ -группы
1725–1710	C=O колебание карбоксильной группы (только НПВО)
1640–1600	C=C колебание ароматического скелета, C=O амидных групп (Amide I), C=O хинона и/или сопряженных кетонов водородной связью (только НПВО)
1560	C=C валентное колебание ароматического скелета, C=O хинона и/или сопряженных кетонов водородной связью; валентное симметричное колебание COO ⁻
1460–1450	C–H в CH ₃ -группе
1420–1410	Деформационное колебание O–H и валентное колебание фенольного C–O
1380	C–H колебания в группах CH ₂ и CH ₃ ; COO ⁻
1308	C–O фенолов, C–O и O–H карбоновых кислот, алифатические C–C
1184	C–O–C целлюлозных остатков
1170–950	C–O полисахаридов; Si–O силиката
1130–1110	C–O вторичных спиртов и/или эфиров
1070–1020	Валентные колебания C–O и деформационные колебания O–H спиртов и полисахаридных остатков; Si–O–H силикатных примесей
1015	Si–O силиката
938	Деформационные колебания OH-группы каолинита (только НПВО)
875	Колебания, характерные для кальцита (только НПВО)

предположить, что взаимодействие мочевины с гуматом не происходит в явном виде и не вносит качественных изменений в форму полос или их положение на спектрах. Однако в работе [24] показано, что между молекулами мочевины и гумата образуются водородные связи и вследствие этого максимумы пиков могут смещаться. В связи с этим очень важно перед определением подобрать такой набор характеристических полос, при котором погрешность определения компонентов в смеси будет минимальна. Пики спектра мочевины 1662, 1628, 1598, 1467 и 1157 см^{-1} и гумата 1570, 1380, 1100, 1035 и 1011 см^{-1} являются индивидуально характеристическими для каждого вещества, и нет такой полосы, которая имела бы в спектрах обоих соединений. Однако в смесях мочевины с гуматом полосы 1598 см^{-1} мочевины и 1570 см^{-1} гумата, 1157 см^{-1} мочевины и 1100 см^{-1} гумата перекрываются в значительной степени. Полоса гумата 1380 см^{-1} попадает на плечо полосы мочевины 1467 см^{-1} .

В удобрении предполагается сопоставимое количество мочевины и гумата или избыток мочевины по отношению к гумату, поэтому количественное определение гумата на фоне мочевины возможно по пикам при 1570, 1380, 1035 и 1011 см^{-1} . Мочевину можно определить на качественном уровне в присутствии гумата по полосам 1628, 1598, 1467 и 1157 см^{-1} за счет их высокой интенсивности, несмотря на перекрывание с полосами гумата.

Для количественного анализа выбрали самые интенсивные полосы спектра мочевины 1662, 1628, 1598, 1467, 1157 см^{-1} и гумата 1570, 1380, 1100, 1035, 1011 см^{-1} . Ранее показано на примере лигносульфонатных смесей, что гумат можно определить в смеси с другими соединениями даже при перекрывании характеристических полос [32]. Для этих целей необходимо использовать математические модели при расчетах.

Определение мочевины и гуматов в удобрениях. Построение градуировочных графиков. Для определения мочевины на фоне гумата в водных растворах использовали ранее разработанный подход [32, 33]. Для всех характеристических полос мочевины и гумата построены градуировочные графики, которые линейны во всем рассматриваемом диапазоне (рис. 3, 4).

Наибольшая чувствительность определения мочевины достигается при измерениях на полосах 1628 и 1598 см^{-1} (колебания NH_2 и $\text{C}=\text{O}$ соответственно) в диапазоне концентраций 10–100 г/л, а для гумата — 1570 см^{-1} (колебания ароматических $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, COO^-) и 1380 см^{-1} ($\text{C}-\text{N}$ колебания в группах CH_2 и CH_3 ; COO^-) в диапазоне концентраций 10–200 г/л (табл. 4). Это согласуется с данными [20], где, например, при определении мочевины в молоке наиболее

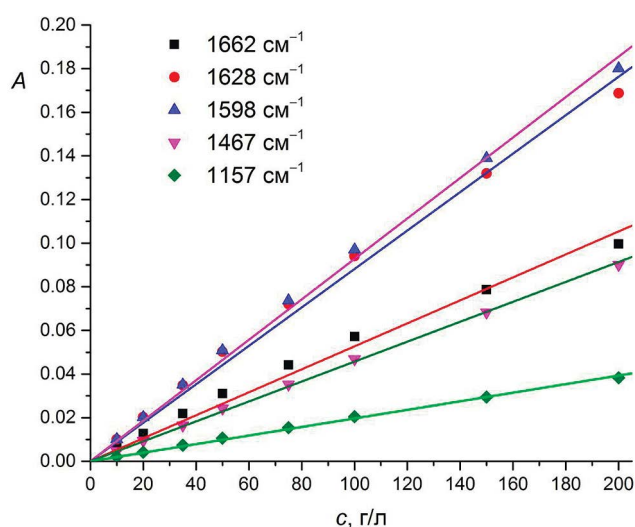


Рис. 3. Градуировочные графики водных растворов мочевины в диапазоне 10–200 г/л для полос 1662, 1628, 1598, 1467 и 1157 см^{-1} .

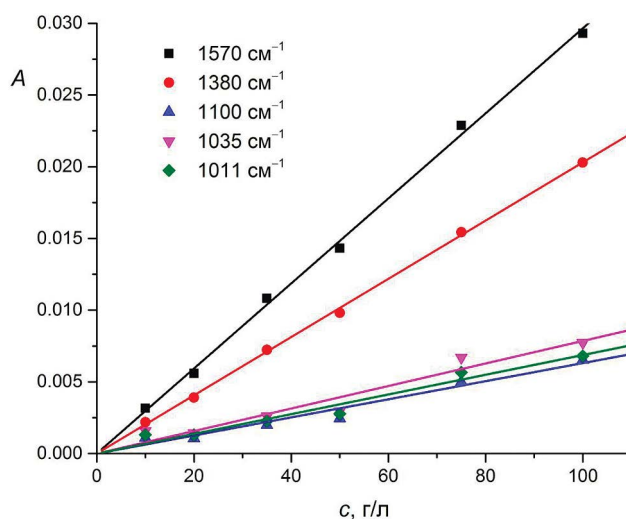


Рис. 4. Градуировочные графики водных растворов гумата Powhumus в диапазоне 10–100 г/л для полос 1570, 1380, 1100, 1035 и 1011 см^{-1} .

подходящими полосами являются 1627, 1602 и 1585.5 см^{-1} в пределах 70 г/л. ИК-спектроскопия позволяет работать в диапазоне больших концентраций по сравнению со спектрофотометрией, где линейность сохраняется в диапазоне от 0.05 до 0.24 г/л [14].

Определение мочевины в присутствии гумата. Для выбора оптимальных условий определения содержания мочевины готовили растворы смесей мочевины с гуматом с различным соотношением компонентов, после центрифугирования получали их ИК-НПВО-спектры (рис. 5) и рассчитывали содержание мочевины по полосам 1662, 1628, 1598, 1467 и 1157 см^{-1} (табл. 5).

Таблица 4. Параметры определения мочевины и гумата Powhumus

Волновое число, см ⁻¹	Мочевина		Powhumus		$k_M : k_P$
	наклон $k_M \times 10^4$, л/г	R^2	наклон $k_P \times 10^4$, л/г	R^2	
1570	4.0 ± 0.2	0.9996	3.0 ± 0.2	0.9972	1.33 : 1
1380	0.5 ± 0.1	0.9961	2.0 ± 0.2	0.9988	1 : 4
1100	0.5 ± 0.1	0.9942	0.7 ± 0.1	0.9727	1 : 1.4
1035	0.4 ± 0.1	0.9862	0.8 ± 0.1	0.9413	1 : 2
1011	0.4 ± 0.1	0.9871	0.7 ± 0.1	0.9656	1 : 1.75
1662	5.0 ± 0.3	0.9928	0.7 ± 0.1	0.9876	7 : 1
1628	8.0 ± 0.4	0.9946	1.0 ± 0.1	0.9960	8 : 1
1598	9.0 ± 0.5	0.9980	2.0 ± 0.2	0.9972	4.5 : 1
1467	4.0 ± 0.2	0.9988	1.0 ± 0.1	0.9994	4 : 1
1157	2.0 ± 0.1	0.9986	0.6 ± 0.1	0.9903	3.33 : 1

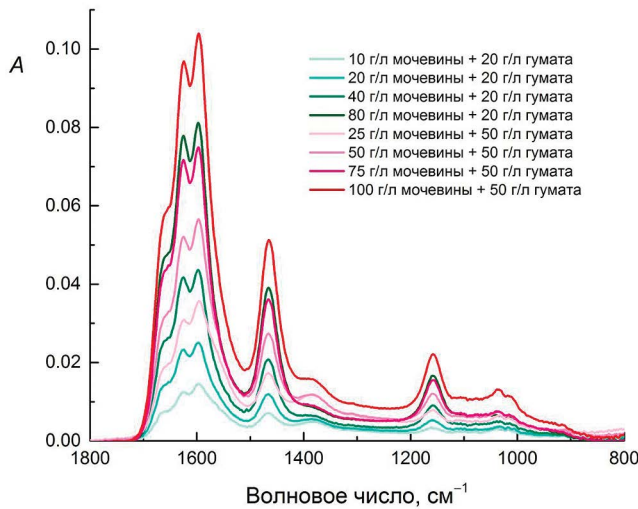


Рис. 5. ИК-НПВО-спектры поглощения смесей водных растворов гумата Powhumus и мочевины в средней ИК-области (1800–800 см⁻¹). Спектр раствора с концентрацией мочевины 20 г/л – зеленый цвет, 50 г/л – красный цвет.

Наилучшие результаты достигаются при использовании полос 1628 и 1598 см⁻¹. Эти результаты совпадают с данными работы [16], в которой применяли метод ИК-НПВО-спектроскопии и определяли мочевины в молоке методом добавок в диапазоне 1670–1564 см⁻¹ по четырем полосам, причем наилучший результат получили при использовании тех же полос 1649–1621 и 1611–1580 см⁻¹. На погрешность определения мочевины влияет не только уровень ее концентрации, но и фоновое содержание гумата. Так, при определении мочевины на уровне до 10 г/л и соотношении гумат : мочевина = 2 : 1 погрешность определения достигает 30–70%. Однако при соотношении гумат : мочевина = 1 : 1 погрешность снижается до 10–20%, а при соотношении 1 : 2 и 1 : 4 не превышает 10%. Стоит отметить, что абсолютная погрешность определения мочевины в большинстве случаев отрицательна, особенно для полос 1662, 1598 и 1157 см⁻¹, которым соответствуют колебания групп C=O и NH₂

Таблица 5. Результаты определения мочевины в смесях с гуматом Powhumus

Заложено гумата при приготовлении, г/л	Введено, г/л	Найдено, г/л					Погрешность, %				
		1662*	1628	1598	1467	1157	1662	1628	1598	1467	1157
20	10	3	4	7	9	5	–70	–60	–30	–10	–50
20	20	16	18	19	21	15	–20	–10	–5	5	–25
20	40	38	41	39	43	34	–5	3	–3	8	–15
20	80	81	85	81	89	72	1	6	1	11	–10
50	25	21	23	24	27	19	–16	–8	–4	8	–24
50	50	46	50	47	52	40	–8	0	–6	4	–20
50	75	70	74	67	74	58	–7	–1	–11	–1	–23
50	100	98	104	99	111	91	–2	4	–1	11	–9

*Волновые числа, см⁻¹.

(табл. 1). Скорее всего, это связано с образованием водородных связей между молекулами мочевины и гумата, что приводит к смещению максимумов пиков и, соответственно, к занижению значений найденных концентраций мочевины [24]. В присутствии гумата чувствительность определения мочевины сохраняется в рабочем диапазоне концентраций 10–100 г/л.

Определение гумата в присутствии мочевины. Гумат калия определяли по полосам 1570, 1380, 1100, 1035 и 1011 см^{-1} (табл. 6). Наилучший результат достигается при использовании полосы 1380 см^{-1} (C–H колебания в группах CH_2 и CH_3 ; колебания COO^-), где погрешность определения не превышает 5% практически во всем диапазоне соотношений компонентов. Однако при концентрациях гумата и мочевины 50 и 50, 50 и 75 г/л происходит резкое увеличение погрешности примерно до 10 и 50% соответственно. Фоновое содержание мочевины даже в избытке по отношению к гумату мало влияет на погрешность его определения по полосе 1380 см^{-1} . Погрешность определения по полосе 1570 см^{-1} (колебания C=O, $-\text{COO}^-$, ароматических C=C) достигает 20% и также резко увеличивается до 50% при концентрациях гумата и мочевины 50 и 75 г/л. Результаты определения по полосам 1100, 1035 и 1011 см^{-1} (колебания связей C–O, O–H в спиртах, силикатные примеси) неудовлетворительны из-за малой интенсивности полос. Абсолютная погрешность определения в большинстве случаев положительная.

Определение мочевины и гумата методом Фирордта. Метод расчета, использованный выше для определения мочевины и гумата, можно применять для определения содержания одного компонента, когда известно фоновое содержание второго. Но часто стоит задача одновременного определения обоих компонентов — и мочевины, и гумата — в неизвестной смеси. Поскольку

у мочевины и гумата нет характеристических полос, которые бы не пересекались, для расчета содержания компонентов в модельных удобрениях использовали метод Фирордта. Выбирали полосы, погрешность определения по которым оказалась наименьшей: 1628 см^{-1} (NH_2 -группа) и 1598 см^{-1} (C=O-группа) для мочевины, 1380 см^{-1} (колебания C–H в группах CH_2 и CH_3 ; COO^-) для гумата. Для модельной смеси с содержанием мочевины и гумата 40 и 20 г/л рассчитали содержание каждого компонента по методу Фирордта и сравнили со значениями, полученными выше (табл. 5, 6). Погрешность определения рассчитывали как разницу с заложенным содержанием соответствующего компонента. Ниже приведены результаты (г/л) определения мочевины и гумата в модельной смеси методом Фирордта:

Заложено мочевины	Заложено гумата	Найдено мочевины 1628/ 1380 см^{-1}	Найдено мочевины 1598/ 1380 см^{-1}	Найдено гумата 1628/ 1380 см^{-1}	Найдено гумата 1598/ 1380 см^{-1}
40	20	41	39	20	20

и достигнутые погрешности определения:

Погрешность (метод Фирордта), %	3	–3	0	0
Погрешность, (без метода Фирордта), %	3	–3	0	0

Как видно, полученные данные с точностью до процента совпали с результатами определения способом без использования метода Фирордта. Таким образом, примененный вариант метода Фирордта, несмотря на простоту, дает достаточно точные результаты. Далее этот способ использовали для определения мочевины и гумата в коммерческих удобрениях.

Таблица 6. Результаты определения гумата Powhumus в смесях с мочевиной

Заложено мочевины при приготовлении, г/л	Введено, г/л	Найдено, г/л					Погрешность, %				
		1570*	1380	1100	1035	1011	1570	1380	1100	1035	1011
10	20	22	20	24	22	25	10	0	20	10	25
20	20	24	21	26	26	26	20	5	30	30	30
40	20	22	20	27	31	31	10	0	35	55	55
80	20	24	21	33	31	31	20	5	65	55	55
25	50	53	52	52	60	60	6	4	4	20	20
50	50	45	44	51	60	56	–10	–12	2	20	12
75	50	24	24	41	47	43	–52	–52	–18	–6	–14
100	50	55	51	82	105	98	10	2	64	110	96

*Волновые числа, см^{-1} .

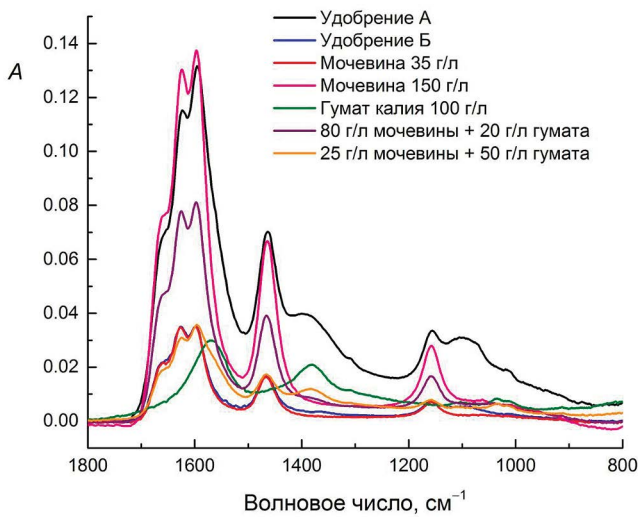


Рис. 6. ИК-НПВО-спектры поглощения жидких удобрений А и Б, водных растворов мочевины и гумата Powhumus в средней ИК-области (1800–800 см⁻¹).

Определение мочевины и гумата в коммерческих удобрениях методом Фирордта. Для определения мочевины и гумата выбрали коммерческие удобрения А и Б на водной основе, а также готовили водные растворы модельных удобрений. Содержание мочевины в удобрениях, как правило, находится в диапазоне 80–100 г/л. Для модельного удобрения 1 использовали концентрацию гумата ниже концентрации мочевины, моделируя ситуацию, в которой гумат является дополнительным компонентом удобрения. Чтобы усложнить задачу определения гумата при совместном присутствии с мочевиной, выбрали содержание гумата в четыре раза ниже содержания мочевины. Таким образом, состав модельного удобрения 1 — 80 г/л мочевины и 20 г/л гумата. В модельном удобрении 2 создали обратную ситуацию — мочевину использовали как добавку к гумату: гумат взяли в двукратном избытке. Таким образом, состав модельного удобрения 2 — 25 г/л мочевины и 50 г/л гумата.

Перед определением содержания компонентов провели идентификацию характеристиче-

ских полос спектров удобрений (рис. 6). Согласно данным табл. 1 и 2, в спектрах удобрений четко видно наличие мочевины (1662, 1628, 1598, 1467 и 1157 см⁻¹). Пики гумата при 1560 и 1380 см⁻¹ и в области 1100–1000 см⁻¹ также согласуются с данными табл. 3. Однако нельзя строго утверждать, что соотношение интенсивностей такое же, как у пиков гумата Powhumus, поскольку марка гумата, использованного в данных коммерческих удобрениях, неизвестна. Содержание мочевины и гумата рассчитывали по методу Фирордта по парам полос 1628/1380 см⁻¹ и 1598/1380 см⁻¹, а затем значения усредняли. Результаты представлены в табл. 7.

Несмотря на сложный состав смеси, погрешность измерений невысока и согласуется с данными для модельных смесей (табл. 5, 6). Рассчитанное содержание компонентов в модельном удобрении согласуется с заложенным количеством веществ (погрешность определения до 5%).

Проанализировали удобрения А и Б, в составе которых имеются заявленные компоненты. В спектре удобрения А видны все полосы как мочевины, так и гумата, которые согласуются с данными табл. 1–3. Спектр удобрения А практически идентичен спектру модельного удобрения 1 (рис. 6). Рассчитанное содержание мочевины на 40% больше заявленного, а содержание гумата в два раза выше. Такое расхождение может быть связано с другим типом гумата, использованного для этого коммерческого препарата. Об этом свидетельствует иное соотношение интенсивности пиков гумата в области 1100–1000 см⁻¹ (рис. 6).

В случае удобрения Б его спектр практически идентичен спектру раствора мочевины 35 г/л (рис. 6) с небольшим отличием в интенсивности в области пиков гумата (1380 и 1100 см⁻¹). В данном случае содержание мочевины оказалось на уровне 34 г/л, хотя в составе удобрения мочевина не была указана. Содержание гумата оказалось на уровне 5–10 г/л при заявленных 25% (275 г/л).

Таким образом, удобрение А содержит оба компонента на ожидаемом уровне, но концентрации отличаются на 30% и в два раза от заявленных. Второе удобрение представляет собой

Таблица 7. Результаты (г/л) определения мочевины и гумата в коммерческих препаратах методом Фирордта

Компонент препарата	Модельное удобрение 1		Модельное удобрение 2		Удобрение А		Удобрение Б	
	заложено	найдено	заложено	найдено	заявлено произво- дителем	найдено	заявлено произво- дителем	найдено
Мочевина	80	83	25	24	77	107 ± 4	—	34 ± 1
Гумат	20	21	50	52	77	164 ± 5	275	менее 10

практически чистую мочевины (рис. 6). По основным полосам в области 1700–1400 см⁻¹ спектры мочевины и удобрения Б полностью согласуются. В отличие от удобрения Б, в спектре удобрения А гуamat вносит вклад в интенсивность полос в области 1700–1400 см⁻¹.

Найденные содержания компонентов в модельных удобрениях хорошо согласуются с введенными количествами. В удобрении А рассчитанные значения выше заявленных производителем, но при грубой оценке можно считать, что соотношение компонентов также согласуется. Это может говорить о корректном технологическом процессе смешения. Согласно анализу, удобрение А представляет собой концентрированный раствор гумата с мочевиной, что и заявлено производителем. В отличие от этого, удобрение Б представляет собой раствор мочевины с небольшой добавкой гумата, хотя производителем было заявлено, что данное удобрение – концентрированный раствор гумата без добавления мочевины, т.е. удобрение Б является фальсификатом.

* * *

Показана возможность определения содержания мочевины и гуматов в удобрениях на водной основе в условиях многократного избытка одного компонента по отношению к другому, что позволит контролировать и регулировать производство гуминовых удобрений. Проведена полная идентификация полос гумата и мочевины (сухих индивидуальных соединений и их водных растворов). Выбраны полосы для количественного анализа, дающие наименьшую погрешность при расчетах – 1628 и 1598 см⁻¹ (колебания NH₂ и C=O соответственно) для мочевины в диапазоне концентраций 10–100 г/л и 1570 (колебания ароматических связей C=C, C=O, –COO⁻) и 1380 см⁻¹ (колебания C–H в группах CH₂ и CH₃; –COO⁻) для гумата в диапазоне концентраций 10–200 г/л.

Предложенные условия одновременного определения гумата и мочевины применимы для анализа удобрений относительно простого состава. Для построения градуировочных графиков важно использовать гуamat той же марки, что и гуamat в удобрении. В ином случае погрешность расчетов может быть высокой из-за разного функционально-группового состава гуматов различного происхождения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Azeem B., KuShaari K., Man Z.B., Basi A.T., Thanh T.H. Review on materials and methods to produce controlled release coated urea fertilizer // J. Control. Release. 2014. V. 181. P. 11.
2. Bremner J.M. Recent research on problems in the use of urea as a nitrogen fertilizer // Dev. Plant Soil Sci. 1995. V. 69. P. 321.
3. Gould W.D., Hagedorn C., McCready R.G.L. Urea transformations and fertilizer efficiency in soil // Adv. Agron. 1986. V. 40. P. 209.
4. Kiran J.K., Khanif Y.M., Amminuddin H., Anuar A.R. Effects of controlled release urea on the yield and nitrogen nutrition of flooded rice // Commun. Soil Sci. Plant Anal. 2010. V. 41. № 7. P. 811.
5. Chen Y., Aviad T. Effects of humic substances on plant growth 1 / Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Readings / Eds. MacCarthy P., Clapp C.E., Malcolm R.L., Bloom P.R. Madison, WI: Soil Science Society of America, 1990. 161 p.
6. Pettit R.E. Organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin: Their importance in soil fertility and plant health // CTI Res. 2004. P. 1. <https://humates.com/wp-content/uploads/2020/04/ORGANICMATTERPettit.pdf> (05.08.2024).
7. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. Москва: Изд-во МГУ, 1990. 325 p.
8. Lambert D.F., Sherwood J.E., Francis P.S. The determination of urea in soil extracts and related samples – A review // Soil Res. 2004. V. 42. № 7. P. 709.
9. Francis P.S., Lewis S.W., Lim K.F. Analytical methodology for the determination of urea: current practice and future trends // TrAC, Trends Anal. Chem. 2002. V. 21. № 5. P. 389.
10. Спирина В.З., Соловьева Т.П. Агрохимические методы исследования почв, растений и удобрений. Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. 336 p.
11. Abshahi A., Goyal S.S., Mikkelsen D.S. Simultaneous determination of urea and ammonia nitrogen in soil extracts and water by high performance liquid chromatography // Soil Sci. Soc. Am. J. 1988. V. 52. № 4. P. 969.
12. Uchiyama S., Tohfuku Y., Suzuki S., Muto G. Determination of urea by ion chromatography with an immobilized urease reactor // Anal. Chim. Acta. 1985. V. 174. P. 313.
13. Douglas L.A., Bremner J.M. Extraction and colorimetric determination of urea in soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1970. V. 34. № 6. P. 859.
14. Watt G.W., Chrisp J.D. Spectrophotometric method for determination of urea // Anal. Chem. 1954. V. 26. № 3. P. 452.

15. *Simeral L.S.* Determination of urea, nitrate, and ammonium in aqueous solution using nitrogen-14 nuclear magnetic resonance // *Appl. Spectrosc.* 1997. V. 51. № 10. P. 1585.
16. *Shyam Narayan Jha, Pranita Jaiswal, Anjan Borah, Anuj Kumar Gautam, Srivastava N.* Detection and quantification of urea in milk using attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy // *Food Bioproc. Tech.* 2014. V. 8. № 4. P. 926.
17. *Jensen P.S., Bak J., Ladefoged S., Andersson-Engels S.* Determination of urea, glucose, and phosphate in dialysate with Fourier transform infrared spectroscopy // *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2004. V. 60. № 4. P. 899.
18. *Low-Ying S., Shaw R.A., Leroux M., Mantsch H.H.* Quantitation of glucose and urea in whole blood by mid-infrared spectroscopy of dry films // *Vib. Spectrosc.* 2002. V. 28. № 1. P. 111.
19. *Shaw R.A., Kotowich S., Mantsch H.H., Leroux M.* Quantitation of protein, creatinine, and urea in urine by near-infrared spectroscopy // *Clin. Biochem.* 1996. V. 29. № 1. P. 11.
20. *Tan E., Binti Julmohammad N., Koh W.Y., Abdullah Sani M.S., Rasti B.* Application of ATR-FTIR incorporated with multivariate data analysis for discrimination and quantification of urea as an adulterant in UHT milk // *Foods.* 2023. V. 12. № 15. P. 2855.
21. *Grdadolnik J., Maréchal Y.* Urea and urea–water solutions — an infrared study // *J. Mol. Struct.* 2002. V. 615. № 1–3. P. 177.
22. *Keuleers R., Desseyn H.O.* Vibrational analysis of urea // *J. Phys. Chem. A.* 1999. V. 103. № 24. P. 4621.
23. *Laulicht I., Pinchas S., Petreanu S., Samuel D.* The infra-red absorption spectrum of ^{18}O -labelled urea // *Spectrochim. Acta.* 1965. V. 21. № 9. P. 1487.
24. *Mitsui S., Takatoh H.* Soil Adsorption of urea II. An infra-red spectrophotometric analysis for a mechanism of adsorption of urea // *Soil Sci. Plant Nutr.* 1963. V. 9. № 3. P. 19.
25. *Stewart J.E.* Infrared absorption spectra of urea, thiourea, and some thiourea-alkali halide complexes // *J. Chem. Phys.* 1957. V. 26. № 2. P. 248.
26. *Karpukhina E., Mikheev I., Perminova I., Volkov D., Proskurnin M.* Rapid quantification of humic components in concentrated humate fertilizer solutions by FTIR spectroscopy // *J. Soils Sediments.* 2018. V. 19. № 6. P. 2729.
27. *Stevenson F.J.* Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. Wiley, 1994. 512 p.
28. *Madejova J., Komadel P.* Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods // *Clay Clay Min.* 2001. V. 49. № 5. P. 410.
29. *Senesi N., D'Orazio V., Ricca G.* Humic acids in the first generation of EUROSOLS // *Geoderma.* 2003. V. 116. № 3–4. P. 325.
30. *Hejzlar J., Szpakowska B., Wershaw R.L.* Comparison of humic substances isolated from peatbog water by sorption on DEAE-cellulose and amberlite XAD-2 // *Water Res.* 1994. V. 28. № 9. P. 1961.
31. *Orlov D.S.* Humic Substances of Soils and General Theory of Humification. Taylor & Francis, 1995. 266 p.
32. *Karpukhina E.A., Volkov D.S., Proskurnin M.A.* Quantification of lignosulfonates and humic components in mixtures by ATR FTIR spectroscopy // *Agronomy.* 2023. V. 13. № 4. P. 1141.
33. *Karpukhina E., Mikheev I., Perminova I., Volkov D., Proskurnin M.* Rapid quantification of humic components in concentrated humate fertilizer solutions by FTIR spectroscopy // *J. Soils Sediments.* 2019. V. 19. № 6. P. 2729.

DETERMINATION OF UREA AND HUMATE IN HUMATE FERTILIZERS BY IR-FTIR SPECTROSCOPY

E. A. Karpukhina^a, *, G. A. Khromov^a, D. S. Volkov^a, M. A. Proskurnin^a

^a*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry
Moscow, Russia*

*E-mail: Karpukhina.evgeniya@gmail.com

Abstract. Conditions for determining the content of urea and humates in aqueous fertilizers in their combined presence by IR spectroscopy of frustrated total internal reflection are proposed. The urea and humate spectra were identified. Characteristic bands of urea and humate were selected for their determination in the joint presence. The error in determining urea is minimal when registering an analytical signal at 1628 and 1598 cm^{-1} (10–200 g/l), humate — at 1380 cm^{-1} (10–100 g/l). When calculating the content of humate and urea in their mixtures by the Firordt method, the error in determining each component is 3%. The proposed determination conditions have been tested on model fertilizers and commercial humate fertilizers.

Keywords: humic substances, urea, quantitative analysis, IR-FTIR spectroscopy.