

УДК 631.41

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВ ПО МЕТОДИКЕ Н.А. КАЧИНСКОГО

© 2024 г. Е. В. Ванчикова^а, Е. М. Лаптева^а, Н. А. Васильева^а,
Б. М. Кондратёнок^а, Е. В. Шамрикова^{а, *}

^аИнститут биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 Россия

*e-mail: shamrik@ib.komisc.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023 г.

После доработки 19.02.2024 г.

Принята к публикации 20.02.2024 г.

На основе значительного объема образцов почв различного генезиса, представленных на территории Республики Коми, выполнено исследование их гранулометрического состава (ГС) в соответствии с прописью методики Качинского (МК). Рассмотрены расчетные, процедурные, случайные и систематические факторы, влияющие на прецизионность и правильность результатов измерений, выполняемых в соответствии с прописью МК. Оценено влияние пробоподготовки (степени измельчения образцов почв) и процедур измерения массовой доли элементарных частиц почвы (ЭЧП) на качество результатов исследования ГС почв. Показана нестабильность измерения массовой доли фракций тонкого песка (0.05–0.25 мм) и крупной пыли (0.01–0.05 мм) при использовании прописи МК. Отмечена зависимость неопределенности результатов измерений, обусловленной случайными факторами, от массовой доли ЭЧП, входящих в состав гранулометрических фракций, — чем меньше массовая доля ЭЧП в составе фракций, тем выше неопределенность результатов измерений. Разработана модификация методики Качинского, позволяющая повысить качество результатов оценки ГС почвы. Она включает: (1) отделение частиц тонкого песка с использованием сита с диаметром ячеек 0.05 мм (вместо расчета данной фракции по разности согласно прописи МК); (2) использование аналитических весов первого класса точности для измерения массовой доли частиц пыли и ила; (3) контроль процесса исследования ГС на основе суммирования измеренных значений массовой доли ЭЧП шести фракций и кислото-растворимых соединений (потери от обработки HCl). Норматив оперативного контроля массовой доли суммы ЭЧП после разделения их на фракции — $(100 \pm 5)\%$. Проведено метрологическое исследование методики Качинского и ее модификации. Предложенная модификация методики Качинского позволила уменьшить неопределенность результатов измерений массовой доли ЭЧП мелких фракций ($\omega_n < 10\%$) и сместить нижний предел измерений до 1%.

Ключевые слова: качество результатов измерений, модификация метода Качинского, прецизионность, правильность результатов

DOI: 10.31857/S0032180X24070062, EDN: XUTGIG

ВВЕДЕНИЕ

Гранулометрический состав (ГС) — одна из базовых генетических характеристик почв. Исследование ГС почв необходимо для решения как фундаментальных задач почвоведения (изучение физических и химических свойств, процессов и режимов почв), так и многих практических вопросов [22, 26–28]. В частности, детальные сведения

о ГС почв необходимы при планировании и обосновании систем мелиорации, размещения севооборотов, способов обработки почв, выбора норм и доз внесения удобрений, при проведении практически любых видов мониторинга почвенного покрова [3, 21].

Несмотря на наличие большого разнообразия методов, различающихся как в приемах подготовки почв к исследованиям, так и в технике измерений

относительного содержания элементарных частиц почвы (ЭЧП) разного диаметра [1, 4, 5, 11, 29, 39], до настоящего времени ведущей в исследовании ГС почв в Российской Федерации (РФ) и многих государствах постсоветского пространства остается методика, разработанная Н.А. Качинским (методика Качинского – МК) [7, 9, 23, 34, 37]. В авторской прописи МК внедрена в практику отечественного почвоведения в конце пятидесятих годов прошлого столетия [25]. Она не требует сложного оборудования, характеризуется простотой исполнения и возможностью организации исследований на базе практически любой лаборатории. Почвоведы РФ, а также стран ближнего зарубежья и ряда европейских государств в своих исследованиях опираются на теоретические и практические выводы, сформулированные на основе анализа результатов исследований ГС почвы, полученных методом Качинского [32]. В последние годы активно внедряются в практику почвоведения новые приборные методы оценки ГС почв, в частности, лазерная дифрактометрия [39–42].

Согласно МК, совокупность близких по размерам частиц почвы называют фракцией. Исследование ГС почвы – это оценка массовой доли (ω_n , %) ЭЧП, входящих в состав соответствующих фракций (рис. 1). Совокупность ЭЧП, имеющих диаметр более 0.01 мм, образует фракцию физического песка (ФП), менее 0.01 мм – фракцию физической глины (ФГ). Соотношение фракций ФП и ФГ – основа классификации почв и почвообразующих пород по гранулометрическому составу [19]. К важнейшей задаче измерений показателей почвы, закрепленной в руководящих документах Глобального почвенного партнерства, созданного в 2012 г. при Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН (ФАО¹), относится обеспечение качества результатов измерений [36]. В РФ при исследовании компонентного состава почв предусмотрена оценка характеристик погрешности результатов измерений и/или неопределенности. К первым относятся прецизионность (степень близости, precision), правильность (trueness) и точность (accuracy) [4, 5, 9, 15–17, 33, 35], ко вторым – стандартная неопределенность типа А, а также расширенная неопределенность типа В и АВ [12].

В нормативных документах, регламентирующих проведение исследований ГС почвы по данной методике, отсутствуют показатели качества измерения ω_n различных фракций [11, 27]. Это может ставить под сомнение значимость выводов об изменении ГС почв во времени и пространстве.

По мнению [21], выполнение процедур в соответствии с МК дает субъективные и объективные погрешности, которые могут повторяться при

проведении измерений. К ним относятся: неравномерность усреднения суспензии почвы и водного раствора по объему, зависящая от длительности перемешивания и соотношения между плотностью твердой фазы почвы и вязкостью жидкости; изменение температуры окружающей среды при проведении исследований; образование псевдофракций. Причиной снижения точности получаемых результатов является и высокое содержание ЭЧП, их броуновское движение в суспензиях, а также отклонение реальных размеров частиц от принятых при расчете скорости их падения в суспензиях на основе закона Стокса [37]. Более крупные по размерам частицы, обладающие меньшей плотностью или являющиеся резко анизометричными, оседают в жидкости с меньшей скоростью, нежели частицы правильной формы, меньшего диаметра и большей удельной массы. Таким образом, при исследовании ГС почвы методом седиментации добиться четкого разделения ЭЧП по их размеру – непростая задача. В случае несоответствия времени, уровня и длительности отбора порции суспензии пипеткой, самые крупные и/или мелкие частицы почвы могут оказаться в не соответствующих им фракциях [20, 21].

Определенное неудобство вызывает отсутствие унификации пробоподготовки проб почв, используемых для проведения исследований физико-химических показателей и ГС [8]. В первом случае (при подготовке проб к физико-химическим исследованиям) воздушно-сухую почву после удаления крупных включений (неразложившиеся корни, растительные остатки, камни, гравий, при необходимости – новообразования) размалывают на шаровой мельнице или перетирают в ступке, просеивают через сито. Оставшиеся на сите частицы дробят повторно до полного прохождения всей массы пробы почвы через сито [18]. Во втором случае (при исследовании ГС почвы) необходим особый подход к пробоподготовке, направленный на сохранение целостности ЭЧП, – недопустимо искусственное уменьшение размера ее элементарных частиц. Крупные агрегаты почвы (комки) предусмотрено измельчать до более мелких фрагментов только в состоянии естественной полевой влажности. После высушивания проб почвы до воздушно-сухого состояния ЭЧП должны оставаться неизменными. В связи с этим пробы почв нельзя растирать с применением сильного давления, которое может привести к разрушению и дроблению первичных минералов [2].

В зависимости от методических рекомендаций [2, 6, 43], исследователи выполняют измельчение воздушно-сухой почвы и ее просеивание как с использованием сита с диаметром ячеек 1 мм, так и 2 мм. Это требует оценки влияния степени

¹ ФАО (FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations) [<https://www.fao.org/global-soil-partnership/glosolan/analiz-pochvy/obespechenie-kachestva-ok-kontrol-kachestva-kk/ru/>].

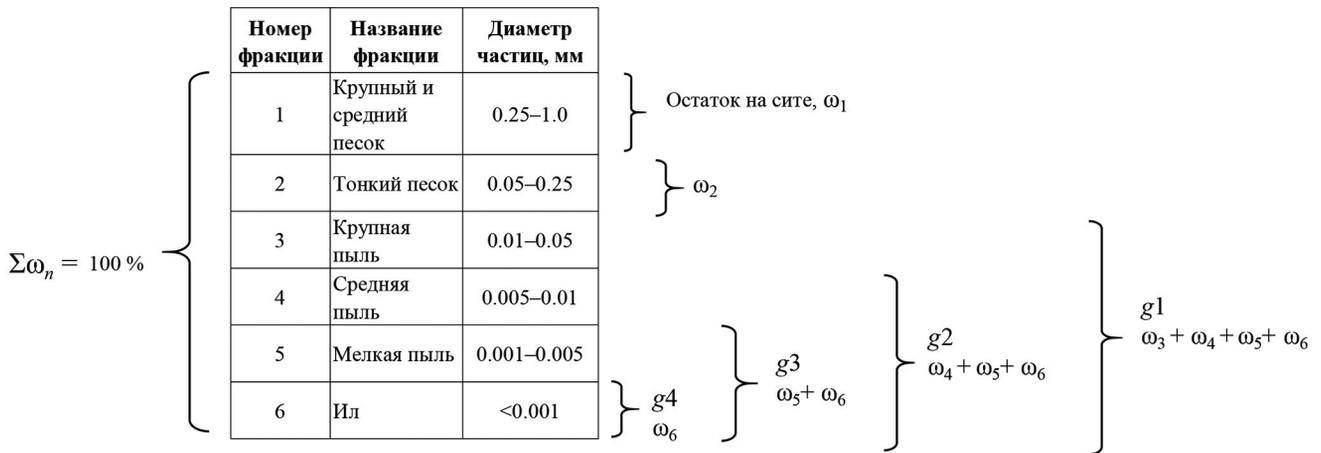


Рис. 1. Схема фракционирования согласно методике Качинского: g – номер аликвотной части суспензии почвы; ω_1 – ω_6 – массовая доля отдельных гранулометрических фракций.

измельчения воздушно-сухой представительной пробы почвы на результаты измерения ГС.

Цель работы – выявить факторы, влияющие на качество результатов исследования ГС почв, полученных по методике Качинского, и предложить способы их устранения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследование ГС почв выполняли в соответствии с прописью методики Качинского [2, 6] и ее модификации (ММК), разработанной и предложенной ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН [24]. В качестве объектов исследований использовали 70 проб, отобранных из минеральных горизонтов почв Республики Коми (РК) различного генезиса, – подзолистых, торфяно-подзолисто-глеевых, дерново-подзолистых, агродерново-подзолистых, криометаморфических, глееземов, аллювиальных и пр. Все почвы сформированы на бескарбонатных почвообразующих породах разного ГС. Наиболее представительна выборка с пробами почв, относящихся по ГС к категориям песок связанный, а также легкий и средний суглинки (табл. 1).

Методика Качинского. Согласно прописи МК [2, 6], исследование ГС почв осуществляли в два этапа. На первом этапе проводили дезагрегацию проб почв (разделение агрегатов на ЭЧП), обрабатывая навески раствором НС1 с последующим кипячением в присутствии NaOH. На втором этапе из полученных суспензий выделяли шесть фракций мелкозема, высушивали их при температуре $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$, рассчитывали массовую долю отдельных фракций в сухой почве (с.п.). Долю крупнозема при расчетах не учитывали.

Фракцию 1 отделяли с помощью сита (диаметр ячеек 0.25 мм). Массовую долю ЭЧП, образующих фракцию 1 (ω_1), рассчитывали по формуле:

$$\omega_1 = \frac{(m_{1mT} - m_{1T})100}{m_{\text{п}}}, \tag{1}$$

где ω_1 – массовая доля ЭЧП фракции 1 (с.п.), %; m_{1mT} – масса тары с частицами почвы (с.п.), не прошедшими через сито $d = 0.25$ мм, г; m_{1T} – масса тары (высушена при $T = 105^\circ\text{C}$), г; $m_{\text{п}}$ – масса почвы (с.п.), г.

Содержание ЭЧП фракций 3–6 оценивали методом седиментации с помощью стационарной установки (Пипеточный аппарат 08.16 SA, USA–Netherlands, Eijkelkamp), расположенной в лабораторном помещении с постоянной, поддерживаемой в течение рабочего времени температурой. Для оценки ω_n фракций смесь твердых частиц почвы и водного раствора гидроксида натрия, оставшуюся после отделения фракции 1, переносили в цилиндры, доводили объем дистиллированной водой до 1000 см³. Через определенные промежутки времени перемешивали смесь до получения однородного состояния, последовательно отбирали четыре аликвотные части суспензии (по 20 см³) на заданной глубине, переносили в тарированные фарфоровые чашки, жидкую фазу выпаривали, твердую – высушивали и взвешивали [2, 6, 29]. Таким образом, первая аликвотная часть содержит ЭЧП фракций 3–6 ($d < 0.05$ мм), вторая – 4–6 ($d < 0.01$ мм), третья – 5 и 6 ($d < 0.005$ мм), четвертая – фракции 6 ($d < 0.001$ мм).

Массовую долю суммы ЭЧП фракций, которые оказались в аликвотной части суспензии, отобранной пипеткой, рассчитывали по формуле:

$$\omega_g = \frac{(m_{gac} - m_{gc})V100}{V_{ga}m_{\text{п}}}, \tag{2}$$

где g – номер аликвотной части суспензии, от $g = 1$ до $g = 4$; ω_g – массовая доля ЭЧП (с.п.), %:

Таблица 1. Перечень проб почв, использованных для проведения исследований гранулометрического состава в соответствии с прописью методики Качинского (МК) и ее модификации (ММК)

Номер по порядку	Класс гранулометрического состава	Массовая доля фракции физической глины ¹ , %	Число проб почв	
			МК	ММК
1	Песок рыхлый (Пр)	0–5	4	– ²
2	Песок связанный (Пс)	5–10	9	1
3	Супесь (Сп)	10–20	6	5
4	Суглинок легкий (Сл)	20–30	10	5
5	Суглинок средний (Ср)	30–40	9	5
6	Суглинок тяжелый (Ст)	40–50	5	3
7	Глина легкая (Гл)	50–65	3	–
8	Глина средняя (Гс)	65–80	2	3
9	Глина тяжелая (Гт)	>80	–	–
	Всего:		48	22

¹Приведены диапазоны, рекомендуемые для характеристики ГС почв подзолистого типа почвообразования [19].

²Знаком “–” отмечено отсутствие почв для проведения исследований данным методом.

$g = 1$ – фракций 3–6 (ω_{3-6}); $g = 2$ – фракций 4–6 (ω_{4-6}); $g = 3$ – фракций 5, 6 ($\omega_{5,6}$); $g = 4$ – фракции 6 (ω_6); $m_{\text{гач}}$ – масса чашки с почвой (с.п), находившейся в g -й аликвотной части суспензии, г; $m_{\text{гч}}$ – масса чашки (высушена при $T = 105^\circ\text{C}$), используемой для g -й аликвотной части суспензии, г; V – исходный объем суспензии в цилиндре, см^3 ; $V_{\text{га}}$ – g -я аликвотная часть суспензии, см^3 ; $m_{\text{п}}$ – масса сухой почвы, г.

Массовую долю ЭЧП, входящих в состав фракций 3, 4, 5, рассчитывали по формулам (3)–(5):

$$\omega_3 = \omega_{3-6} - \omega_{4-6}, \quad (3)$$

$$\omega_4 = \omega_{4-6} - \omega_{5,6}, \quad (4)$$

$$\omega_5 = \omega_{5,6} - \omega_6. \quad (5)$$

При высушивании каждой аликвотной части суспензии в твердой фазе кроме частиц почвы присутствует NaOH, добавленный в качестве диспергатора. В связи с тем, что объем отбираемых порций суспензии одинаков, при расчете ω_n фракций 3–5 (формулы (3)–(5)) массовая доля NaOH при вычитании обнуляется. В четвертой порции суспензии ее необходимо учитывать [2, 19] (формула (6)):

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})M(\text{NaOH})100}{1000 m_{\text{п}}}, \quad (6)$$

где $M(\text{NaOH})$ – молярная масса гидроксида натрия, $M(\text{NaOH}) = 40$ г/моль, $c(\text{NaOH})$ – молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм³;

$V(\text{NaOH})$ – объем раствора гидроксида натрия, добавленный к смеси почвы и водного раствора, см^3 .

В связи с тем, что масса NaOH в суспензии составляет не более 2% от навески почвы и при этом частично расходуется на нейтрализацию раствора (рН раствора меньше, чем должен быть при добавлении $V(\text{NaOH})$), при исследовании илстой фракции мы пренебрегали посторонними примесями. Расчет массовой доли фракции 6 проводили по формуле (2).

Массовую долю ЭЧП фракции 2 экспериментально не определяли, а рассчитывали, в соответствии с прописью МК, по остаточному принципу:

$$\omega_2 = 100 - \omega_1 - \omega_{3-6} - \omega_{\text{кс}}, \quad (7)$$

где $\omega_{\text{кс}}$ – массовая доля соединений, перешедших в раствор при обработке почвы раствором хлороводородной кислоты, в расчете на с.п. (потери при обработке HCl), %.

Все процедуры взвешивания проводили на аналитических весах второго класса точности ($S = 0.0015$ г)². Согласно [6], при исследовании ГС допустимо производить отбор навесок почвы на аналитических весах с точностью до 0.001 г. Это позволяет округлять полученные результаты до первого десятичного разряда, что, как правило, достаточно при массовых исследованиях почв.

Для оценки метрологических характеристик измерений ω_n фракций, значения полученного массива данных проверяли на отсутствие промахов

² S – абсолютное стандартное отклонение массы вещества, измеренное с помощью весов.

по критерию Граббса, независимость от времени исследований и соответствие нормальному распределению согласно [13, 14, 30, 31]. При числе результатов измерений менее 15 их принадлежность к нормальному распределению не проверяют. Однако при этом вычисление метрологических характеристик результатов измерений допускается только в том случае, если заранее известно, что результаты измерений принадлежат нормальному распределению. Статистическую обработку данных выполняли в соответствии с алгоритмом, изложенным в руководствах [12, 30].

Для представительных (число элементов более 16) выборок измерений массовой доли ЭЧП в каждой из шести фракций рассчитали следующие характеристики:

1) расширенная неопределенность измерений типа А (U_A), обусловленная случайными факторами:

$$U_A = 2S(\omega), \quad (8)$$

где $S(\omega)$ – стандартное отклонение (среднеквадратичное отклонение, среднеквадратическое отклонение, выборочное стандартное отклонение).

В программе “Статистика” используют термин: Std Dev (стандартное отклонение), Microsoft Excel – СТАНДОТКЛОН В (выборочное стандартное отклонение);

2) расширенная неопределенность типа В (U_B), связанная с использованием средств измерений (систематические факторы). Ее значения рассчитывали по метрологическим характеристикам, указанным в документах приборов и мерной посуды. Абсолютное значение $U_{B\text{абс}}$ при использовании нескольких средств измерений находили по формуле³:

$$U_{B\text{абс}}(Y)^2 = \sum_{i=1}^I \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i} U_{B\text{абс}}(x_i) \right)^2, \quad (9)$$

где Y – конечный результат измерений; x_i – i -я физическая величина, входящая в формулу расчета Y .

Относительную неопределенность $U_{B\text{отн}}$ массовой доли крупного и среднего песка в сухой почве, обусловленную, согласно формуле (1), только средствами измерений (весы), рассчитывали по формуле:

$$U_{B\text{отн}}(\omega_1) = \sqrt{\left(\frac{U_{B\text{абс}}^2(m_{1mT}) + U_{B\text{абс}}^2(m_{1T})}{(m_{1mT} - m_{1T})^2} \right) 100^2 + U_{B\text{отн}}^2(m_{\Pi})}. \quad (10)$$

При исследовании ЭЧП фракций 3–6 методом седиментации кроме весов используют мерную посуду: цилиндр и пипетку. Относительная неопределенность вместимости цилиндра $U_{B\text{отн}} = \pm 1.0\%$, пипетки $U_{B\text{отн}} = \pm 0.25\%$. Согласно формуле (2),

относительную неопределенность суммы массовых долей ЭЧП фракций, оказавшихся в аликвотных частях суспензии, отбираемых пипеткой, рассчитывали по формуле:

$$U_{B\text{отн}}(\omega_g) = \sqrt{\left(\frac{U_{B\text{абс}}^2(m_{gач}) + U_{B\text{абс}}^2(m_{gч})}{(m_{gач} - m_{gч})^2} \right) 100^2 + U_{B\text{отн}}^2(V) + U_{B\text{отн}}^2(V_{га}) + U_{B\text{отн}}^2(m_{\Pi})}, \quad (11)$$

где g – номер аликвотной части суспензии: $g = 1$ содержит ЭЧП фракций 3–6; $g = 2$ – фракций 4–6; $g = 3$ – фракций 5 и 6; $g = 4$ – фракции 6.

где n – номер фракции; g – номер аликвотной части суспензии; для $\omega_3 - n = 3, g = 1$; $\omega_4 - n = 4, g = 2$; $\omega_5 - n = 5, g = 3$.

Относительную неопределенность $U_{B\text{отн}}$ массовой доли ЭЧП фракций 3, 4 и 5 рассчитывали по формуле:

Относительную неопределенность $U_{B\text{отн}}$ массовой доли ЭЧП фракции 2 (ω_2) находили по формуле:

$$U_{B\text{отн}}(\omega_n) = \frac{\sqrt{(\omega_g U_{B\text{отн}}(\omega_g))^2 + (\omega_{g+1} U_{B\text{отн}}(\omega_{g+1}))^2}}{\omega_n}, \quad (12) \quad U_{B\text{отн}}(\omega_2) = \frac{\sqrt{(\omega_1 U_{B\text{отн}}(\omega_1))^2 + \sum_{n=3}^6 (\omega_n U_{B\text{отн}}(\omega_n))^2}}{\omega_6}, \quad (13)$$

³ В формулах (9–13): $U_{B\text{абс}}$ – абсолютная неопределенность физической величины, указанной в скобках, единицы физической величины; $U_{B\text{отн}}$ – относительная неопределенность физической величины, %; обозначения физических величин соответствуют формулам (1–7).

3) расширенная неопределенность типа АВ (U_{AB}) определяется влиянием случайных и систематических факторов:

$$U_{AB} = 2\sqrt{\frac{U_A^2}{4} + \frac{U_B^2}{3}}, \quad (14)$$

4) для дополнительной оценки показателей прецизионности рассчитывали расширенную неопределенность результатов измерений типа А (U_A) по результатам контроля внутрилабораторной воспроизводимости для 39 образцов почв при проведении исследований методом МК, и 16 образцов почв – методом ММК. С этой целью исследовали почвы дважды в условиях воспроизводимости. Первичный (ω_{n1}) и повторный (ω_{n2}) результаты измерения получали в разное время, при разных температурах окружающей среды. Абсолютное расхождение двух измерений обусловлено случайными факторами и характеризуется абсолютной расширенной неопределенностью типа А каждого результата (U_{An1} и U_{An2}):

$$|\omega_{n1} - \omega_{n2}| = \sqrt{U_{An1}^2 + U_{An2}^2} = \sqrt{2}U_{An}, \quad (15)$$

Как правило, оба измерения попадают в один диапазон с одинаковой абсолютной погрешностью. Следовательно, $U_{An1} = U_{An2}$, и можно оценить U_{An} , преобразуя формулу 15 относительно искомой характеристики (U_{An}). Достаточно редко, при пограничном значении исследуемого показателя, два результата измерений в пробе почвы оказывались в диапазонах с разными погрешностями. В этом случае считали, что измерения получены с одинаковой неопределенностью U_{An} , максимальной из двух.

Методика Качинского в модификации ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. С целью повышения точности результатов исследования ГС предложены некоторые изменения в процедуре МК. Их обоснование, схема проведения анализа и метрологические характеристики приведены в разделе ниже.

МЕТОДИКА КАЧИНСКОГО

За период с 2015 по 2023 гг. накоплен значительный массив результатов исследования ГС почв, выполненных в соответствии с прописью МК. Анализ полученных данных позволил выявить факторы, оказывающие влияние на качество результатов измерений.

Влияние пробоподготовки на результат измерения ГС. Известно, что при подготовке почвы к исследованиям проводят измельчение воздушно-сухой представительной порции пробы почвы и ее просеивание через сито с диаметром ячеек 1 или 2 мм. Влияние пробоподготовки (степени измельчения мелкозема) изучали на примере семи проб почв

(табл. 2): П7 – песок связанный; П2, П6 – супесь; П1, П5 – легкий суглинок; П4, П3 – средний суглинок. Воздушно-сухую пробу почвы (масса 2 кг) делили методом квартования на две части. Одну часть просеивали через сито с диаметром ячеек $d = 1$ мм, другую – через сито с диаметром ячеек $d = 2$ мм. Комки, не проходящие через соответствующие сита, осторожно разрушали пестиком с резиновым наконечником в фарфоровой ступке, не растирая, и просеивали до полного прохождения всех частиц почвы через сито с ячейками соответствующего диаметра.

В зависимости от ГС почвы наблюдали либо занижение, либо завышение результатов измерений ω_n отдельных фракций при отсеивании частиц крупнозема с помощью сита $d = 1$ мм по сравнению с ситом $d = 2$ мм. Однако относительное значение неопределенности среднего измеренного значения массовой доли ЭЧП соответствующих фракций незначимо для $p \leq 0.05$, за исключением фракций 1 и 2, полученных при исследовании почвы П6 (рис. 2). Проблемы исследований данных фракций обсуждены ниже.

При расчете суммарного содержания частиц ФГ и ФП практически для всех проанализированных проб (за исключением пробы П7 – песок связанный) отмечено некоторое возрастание фракций ФП и уменьшение – ФГ при использовании для пробоподготовки сит с диаметром ячеек 1 мм, по сравнению с пробами, подготовленными с использованием сита с $d = 2$ мм (рис. 3). В том случае, когда значения содержания ФГ и ФП в почве попадают на границу классов, это может оказать влияние на отнесение почвы к тому или иному классу ГС. Например, для пробы почвы П3 пробоподготовка с использованием сит с диаметром ячеек 1 и 2 мм обусловила различие по ГС на одну градацию. При использовании сита 1 мм почва по данным ГС отнесена к суглинкам средним, сита 2 мм – суглинкам тяжелым. В остальных случаях, вне зависимости от пробоподготовки, почвы попадали в одну градацию по классам ГС.

Все дальнейшие исследования ГС в соответствии с прописью МК проведены с почвами, в которых отделение мелкозема от более крупных частиц осуществлено с использованием сита с диаметром ячеек 1 мм.

Влияние процедур измерений массовой доли ЭЧП отдельных фракций на качество результатов исследований ГС почвы. Для оценки метрологических характеристик результатов измерений ω_n фракций, полученных в соответствии с МК, использовали результаты многократных (не менее 35) исследований ГС двух проб почв (П8 – песок связанный; П9 – легкий суглинок) (табл. 3), выполненных в разные годы и в разные периоды времени.

Таблица 2. Результаты оценки влияния степени измельчения образцов почв при проведении пробоподготовки на гранулометрический состав

Перечень проб почв	Диаметр сита, мм	Диаметр, мм										Класс ¹ по ГС
		частич почвы фракций 1–6					суммы частиц					
		1–0.25	0.25–0.05	0.05–0.01	0.01–0.005	0.005–0.001	<0.001	≥0.01	<0.01			
массовая доля частиц почвы, %												
П7	2	48.4 ± 5.0 ²	42.6 ± 4.8	3.0 ± 1.1	0	2.34 ± 0.88	3.7 ± 1.4	93.93 ± 7.0	6.1 ± 1.6	Пс		
	1	52.1 ± 5.1	39.8 ± 4.7	1.67 ± 0.65	0	1.67 ± 0.65	4.7 ± 1.7	93.62 ± 6.9	6.4 ± 1.8	Пс		
П2	2	1.55 ± 0.61	19.4 ± 3.8	61.3 ± 5.3	6.0 ± 1.7	2.51 ± 0.94	9.2 ± 2.4	82.3 ± 6.6	17.7 ± 3.1	Сп		
	1	0.98 ± 0.41	21.3 ± 4.0	62.3 ± 5.4	5.5 ± 1.6	3.5 ± 1.3	6.4 ± 1.8	84.5 ± 6.7	15.5 ± 2.7	Сп		
П6	2	16.1 ± 3.3	57.5 ± 5.2	12.1 ± 2.8	4.0 ± 1.5	1.68 ± 0.65	8.7 ± 2.3	85.6 ± 6.8	14.4 ± 2.8	Сп		
	1	26.0 ± 6.1	48.2 ± 4.9	12.8 ± 2.9	3.0 ± 1.1	3.0 ± 1.1	6.9 ± 1.9	87.1 ± 8.4	12.9 ± 2.5	Сп		
П1	2	2.02 ± 0.77	12.5 ± 2.8	57.6 ± 5.2	8.1 ± 2.2	4.6 ± 1.6	15.2 ± 3.2	72.2 ± 6.0	27.8 ± 4.2	Сл		
	1	1.63 ± 0.64	16.3 ± 3.3	57.2 ± 5.2	5.1 ± 1.5	6.6 ± 1.8	13.2 ± 2.9	75.1 ± 6.2	24.9 ± 3.8	Сл		
П5	2	28.4 ± 4.4	25.9 ± 4.3	21.7 ± 4.1	4.5 ± 1.6	10.1 ± 2.5	9.4 ± 2.5	75.9 ± 7.3	24.1 ± 3.9	Сл		
	1	26.1 ± 4.3	29.1 ± 4.4	21.2 ± 4.0	6.1 ± 1.7	6.6 ± 1.8	11.2 ± 2.7	76.2 ± 7.3	23.8 ± 3.7	Сл		
П4	2	0.40 ± 0.24	16.9 ± 3.4	45.1 ± 4.9	4.6 ± 1.7	4.6 ± 1.7	28.4 ± 4.4	62.4 ± 5.9	37.6 ± 4.9	Сс		
	1	0.42 ± 0.25	18.2 ± 3.6	48.2 ± 4.9	1.5 ± 0.6	7.1 ± 2.0	24.5 ± 4.4	66.9 ± 6.1	33.1 ± 4.9	Сс		
П3	2	0.91 ± 0.38	9.9 ± 2.6	47.2 ± 4.9	5.6 ± 1.6	4.6 ± 1.7	31.8 ± 4.5	58.1 ± 5.6	41.9 ± 5.0	Ст		
	1	0.78 ± 0.34	15.7 ± 3.3	43.8 ± 4.8	3.6 ± 1.3	6.6 ± 1.9	29.5 ± 4.4	60.3 ± 5.8	39.7 ± 4.9	Сс		

¹ Здесь и далее: в соответствии с табл. 1.

² Среднее арифметическое ± абсолютная расширенная неопределенность U_{AB} ($P = 0.95$; количество измерений для каждого образца и каждого варианта $n = 12$).

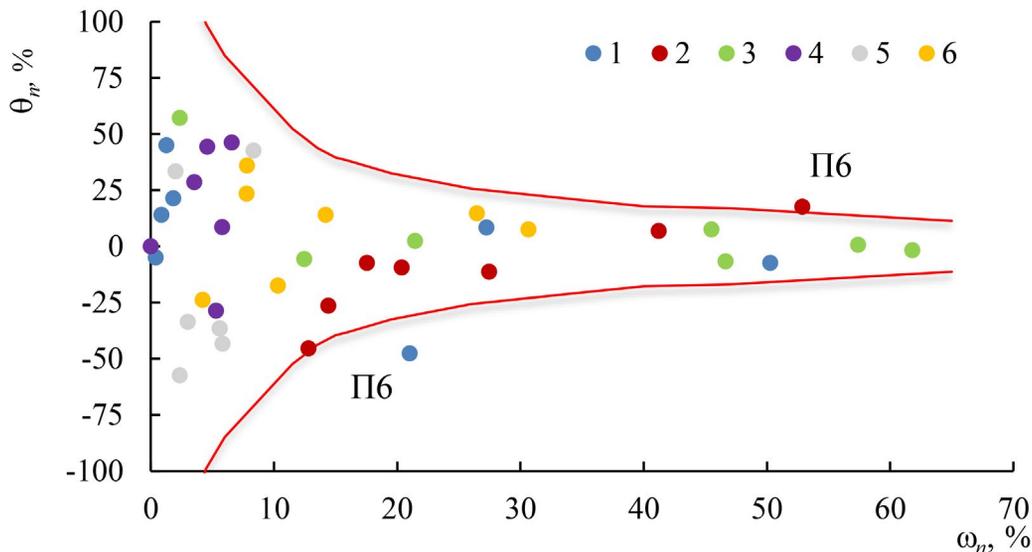


Рис. 2. Относительное расхождение (θ_n) массовой доли ЭЧП фракций 1–6 (ω_n), полученных с использованием сита с диаметром ячеек 1 и 2 мм ($\theta_n = (\omega_{n1} - \omega_{n2})$), в зависимости от ω_n . Красной линией отмечен норматив контроля. Здесь и далее: номер фракций приведен согласно рис. 1; П – почва согласно табл. 2.

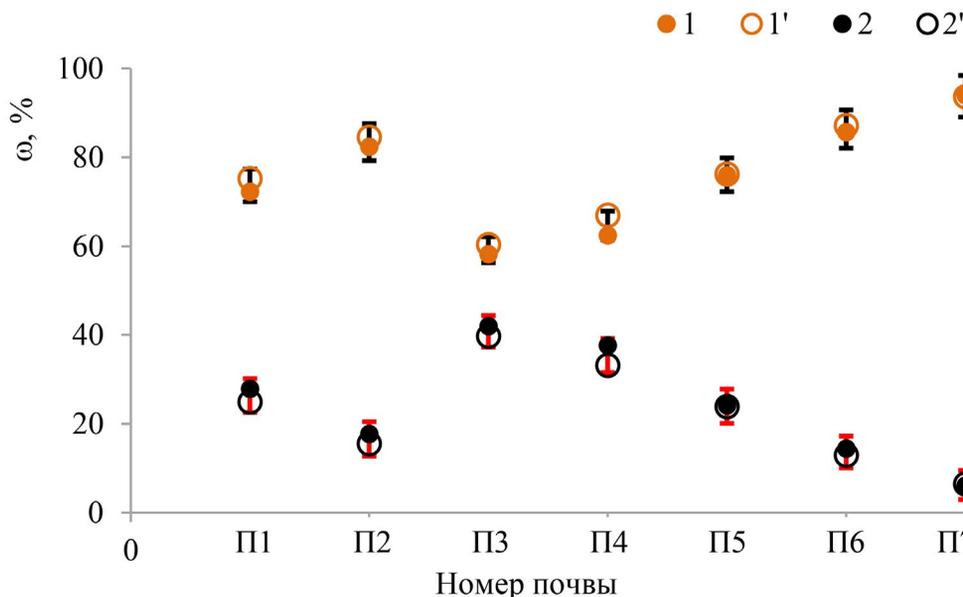


Рис. 3. Массовая доля ЭЧП фракций (ω) физического песка (1) и физической глины (2), полученных с использованием сита с диаметром ячеек 2 и 1 мм (*). Планками погрешности отмечены допустимые значения относительной неопределенности U_A (%) среднего результата измерений.

Расширенная неопределенность $U_{A,отн}$. Значения $U_{A,отн}$ рассчитывали как методом статистики, так и по данным внутрилабораторной воспроизводимости измерений ω_n . Как видно из графика (рис. 4а), качество измерений зависит не от гранулометрической фракции, а от массовой доли ЭЧП, которые входят в состав этой фракции. Чем меньше ω_n фракции, тем выше относительная расширенная

неопределенность их измерений, обусловленная случайными факторами. На рис. 4а красная линия огибает значения неопределенности оценки массовой доли фракций (241 точка), за исключением четырех значений, полученных методом статистики, и одного – по результатам контроля воспроизводимости. Завышение значений $U_{A,отн}$ получено для фракций 1 (П8), 2 (П8 и П9), 3 (П9). Значения

Таблица 3. Гранулометрический состав почв, использованных для оценки метрологических характеристик измерений, полученных в соответствии с прописью методики Качинского и его модификации

Перечень проб почв	Число измерений	Диаметр, мм						Класс по ГС		
		частец почвы фракций 1–6						суммы частиц	<0.01	
		1–0.25	0.25–0.05	0.05–0.01	0.01–0.005	0.005–0.001	<0.001			≥0.01
массовая доля частиц почвы, %										
Методика Качинского (МК)										
П8	35	12.1 ± 2.8 ¹	63.9 ± 5.4	14.1 ± 3.0	1.74 ± 0.68	1.44 ± 0.57	6.7 ± 1.9	90.1 ± 6.3	9.9 ± 2.1	Пс
П9	41	2.6 ± 1.0	18.9 ± 3.7	52.8 ± 5.1	5.8 ± 1.7	7.5 ± 2.0	12.3 ± 2.8	74.4 ± 7.0	25.6 ± 3.9	Сл
Модификация методики Качинского (ММК)										
П49	22	3.01 ± 0.81	14.2 ± 3.1	62.9 ± 5.4	4.9 ± 1.3	7.5 ± 2.1	7.8 ± 2.1	80.1 ± 6.2	20.2 ± 3.2	Сл
П50	22	19.5 ± 3.8	36.4 ± 4.6	22.0 ± 4.1	5.4 ± 1.6	9.3 ± 2.4	7.2 ± 2.0	77.9 ± 7.2	21.9 ± 3.5	Сл
П51	20	2.23 ± 0.62	12.2 ± 2.8	56.1 ± 5.2	6.8 ± 1.9	8.0 ± 2.2	14.0 ± 3.0	70.5 ± 5.9	28.8 ± 4.2	Сл
П52	20	7.6 ± 2.1	67.7 ± 5.5	13.8 ± 3.0	2.33 ± 0.65	2.12 ± 0.59	7.2 ± 2.0	89.1 ± 6.6	11.6 ± 2.2	Сп
П53	11	0.49 ± 0.20	10.5 ± 2.6	58.3 ± 5.2	3.00 ± 0.81	5.6 ± 1.6	24.2 ± 4.4	69.2 ± 5.8	32.8 ± 4.8	Ср
П54	11	1.26 ± 0.38	2.91 ± 0.79	24.0 ± 4.4	12.4 ± 2.8	23.0 ± 4.2	36.7 ± 4.6	28.1 ± 4.5	72.1 ± 6.9	Гс
П55	12	3.24 ± 0.87	7.4 ± 5.2 ²	20.9 ± 4.0	11.9 ± 2.8	32.9 ± 4.5	26.6 ± 7.5 ²	31.6 ± 4.5	71.4 ± 6.8	Гс

¹ Среднее арифметическое ± абсолютная расширенная неопределенность U_{AB} ($P = 0.95$).

² Выборки массовой доли частиц почвы, не имеющих нормального распределения, не использовались для оценивания характеристик неопределенности результатов измерений.

$U_{A\text{отн}}$ для фракций 4 (П8, П9) и 5 (П8) находятся на границе красной линии.

Для выяснения факторов, влияющих на качество исследований этих фракций, рассмотрели распределение измерений по времени их получения (рис. 5). Корреляционный анализ полученных выборок выявил:

1) высокую отрицательную корреляцию между ω_n ЭЧП фракций 1 и 2 в почве П8 песчаного гранулометрического состава ($r = -0.93$, $P = 0.95$). Распределение измеренных значений ω_2 зеркально отражает распределение ω_1 ;

2) высокую отрицательную корреляцию между ω_n ЭЧП фракций 2 и 3 в почве П9 легкосуглинистого гранулометрического состава ($r = -0.97$, $P = 0.95$).

Нестабильность измерений массовой доли ЭЧП фракции 2 (0.25–0.05 мм) связана с методом ее исследования. Измерение ω_2 наиболее проблематично в МК, поскольку данную фракцию не выделяют экспериментально, а рассчитывают по остаточному принципу (формула (7)). Из этого следует, что все погрешности метода (случайные и систематические) в первую очередь отражаются именно

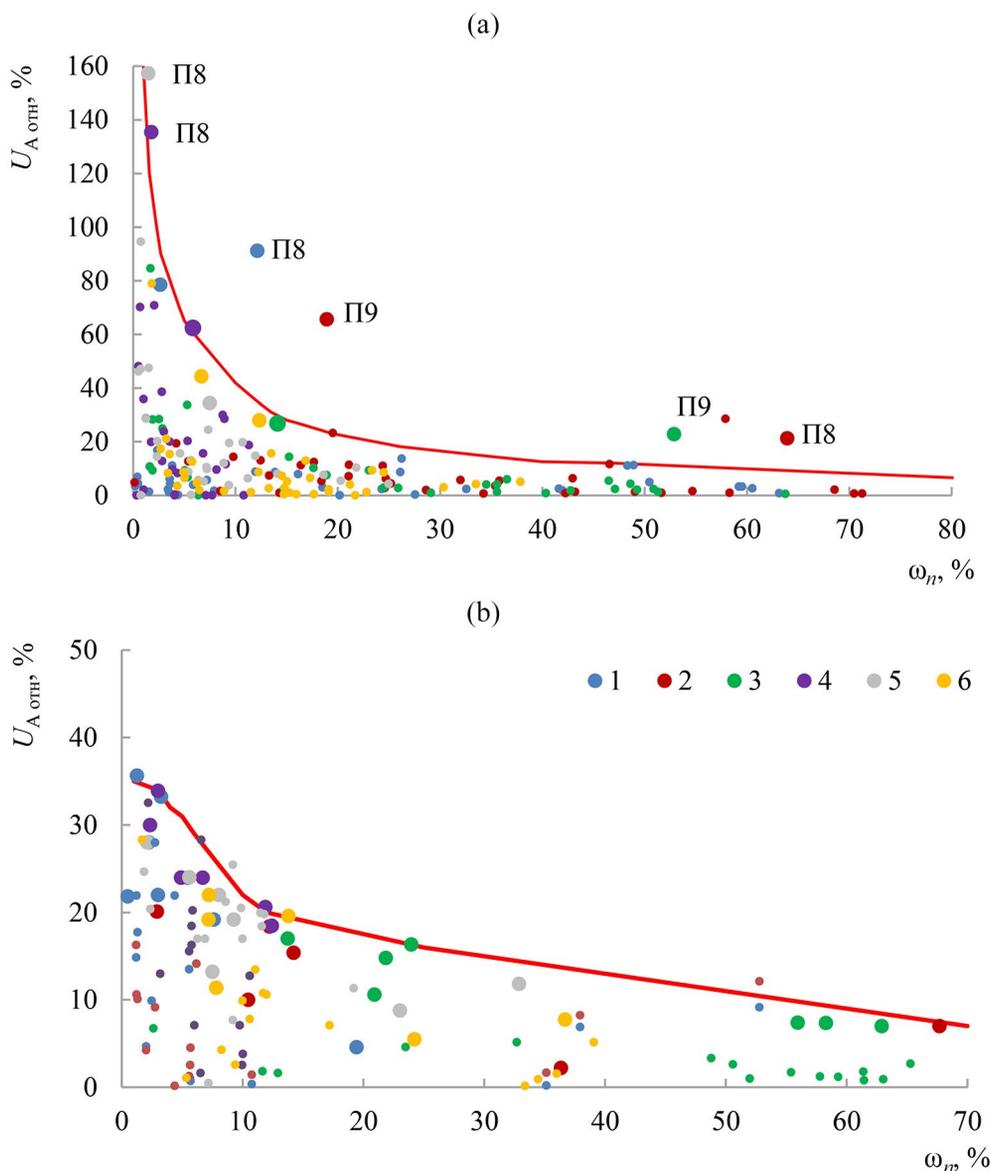


Рис. 4. Относительная неопределенность ($U_{A\text{отн}}$) массовой доли ЭЧП фракций 1–6 (ω_n), полученных согласно МК (а) и ММК (б). Расчет $U_{A\text{отн}}$ выполнен методом статистики и по результатам контроля внутрилабораторной воспроизводимости (крупные и мелкие значки соответственно). П8, П9 – пояснения в тексте.

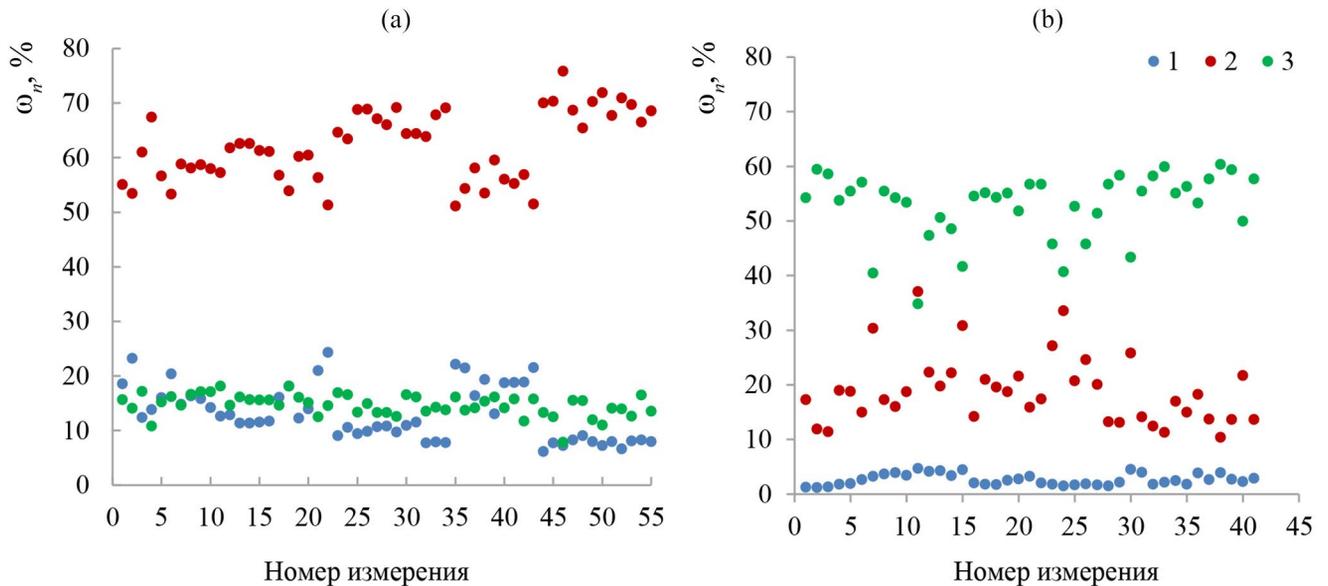


Рис. 5. Распределение измеренных значений массовой доли (ω_n) ЭЧП фракций 1–3, полученных при исследовании проб почв П8 (а) и П9 (б). Здесь и далее: порядковый номер измерения отражает последовательность проведения исследований во времени.

на этой фракции, обуславливая либо завышение, либо занижение массовой доли ее частиц относительно всех остальных фракций. Нестабильность измерений массовой доли ЭЧП фракции 2 определяет искажение оценки массовой доли ФП, а это в конечном счете оказывает влияние на отнесение почвы к тому или иному классу по ГС.

Нестабильность измерений массовой доли фракции 3 на данном этапе исследований объяснить не представилось возможным. Причины высокой неопределенности измеренного содержания ЭЧП данной фракции были обнаружены после разработки модификации методики Качинского и обсуждены ниже (при решении задачи 4 МК).

Расширенная неопределенность U_B . В МК для оценки массовой доли фракции 1 используют только весы. Мы рассчитали $U_{B\text{отн}}$ по формуле (10) для двух навесок почвы (10 и 25 г) с учетом проведения двух процедур взвешивания, при которых оценивали массу пустого сита и сита с выделенными частицами крупного и среднего песка. Как видно (рис. 6а), даже при относительно небольшой навеске почвы (10 г) взвешивание на весах второго класса небольших по массе фракций (например, масса фракции 1 $m_1 = 0.1$ г, массовая доля $\omega_1 = 1\%$.) приводит к относительной неопределенности результата измерений $U_{B\text{отн}} < 5\%$.

Значения расширенной неопределенности $U_{B\text{отн}}$, рассчитанные по формуле (11) для фракций 3–5, выделяемых методом седиментации, зависят от разности массы твердой фазы, оказавшейся в двух аликвотных частях суспензии, отбираемой

пипеткой. Таким образом, при оценке $U_{B\text{отн}}$ результатов измерений ω_n фракций 3–5 учитывали четыре взвешивания (две чашки пустых и чашки с почвой из двух последовательно отобранных аликвотных частей суспензии), доведение объема смеси почвы с водным раствором до отметки на цилиндре, отбор порции суспензии пипеткой. Для фракции 6 – число процедур в два раза меньше, так как расчет ω_6 проводили по массе, содержащейся только в последней аликвотной части суспензии. Расчеты показали (рис. 6б), что при использовании навески почвы 25 г уменьшение массовой доли ЭЧП во фракциях 3–6 от 10 до 5% обуславливает возрастание значений $U_{B\text{отн}}$ от 10 до 20%. При снижении ω_n до 1% и менее, значения $U_{B\text{отн}}$ возрастают от 20 до 100%. Если навеска почвы 10 г, то в указанных диапазонах массовой доли ЭЧП во фракциях относительная неопределенность $U_{B\text{отн}}$ возрастает соответственно от 30 до 60%, при ω_n менее 5% – значения $U_{B\text{отн}}$ достигают 60–100%

Расширенная неопределенность U_{AB} . Расчеты свидетельствуют о высокой неопределенности результатов измерений ω_n ЭЧП фракций, массовая доля частиц в которых менее 10% и особенно – менее 5% (табл. 4).

Таким образом, оценка метрологических характеристик МК позволила установить нижний предел измерений массовой доли ЭЧП фракций для полукочественных исследований $\omega_{\text{min}} = 5\%$ ($U_{AB} = 70\%$), для количественных – 10% ($U_{AB} = 45\%$). Кроме того, отмечена низкая степень близости (прецизионность) результатов измерений ω_n фракций 2 и 3.

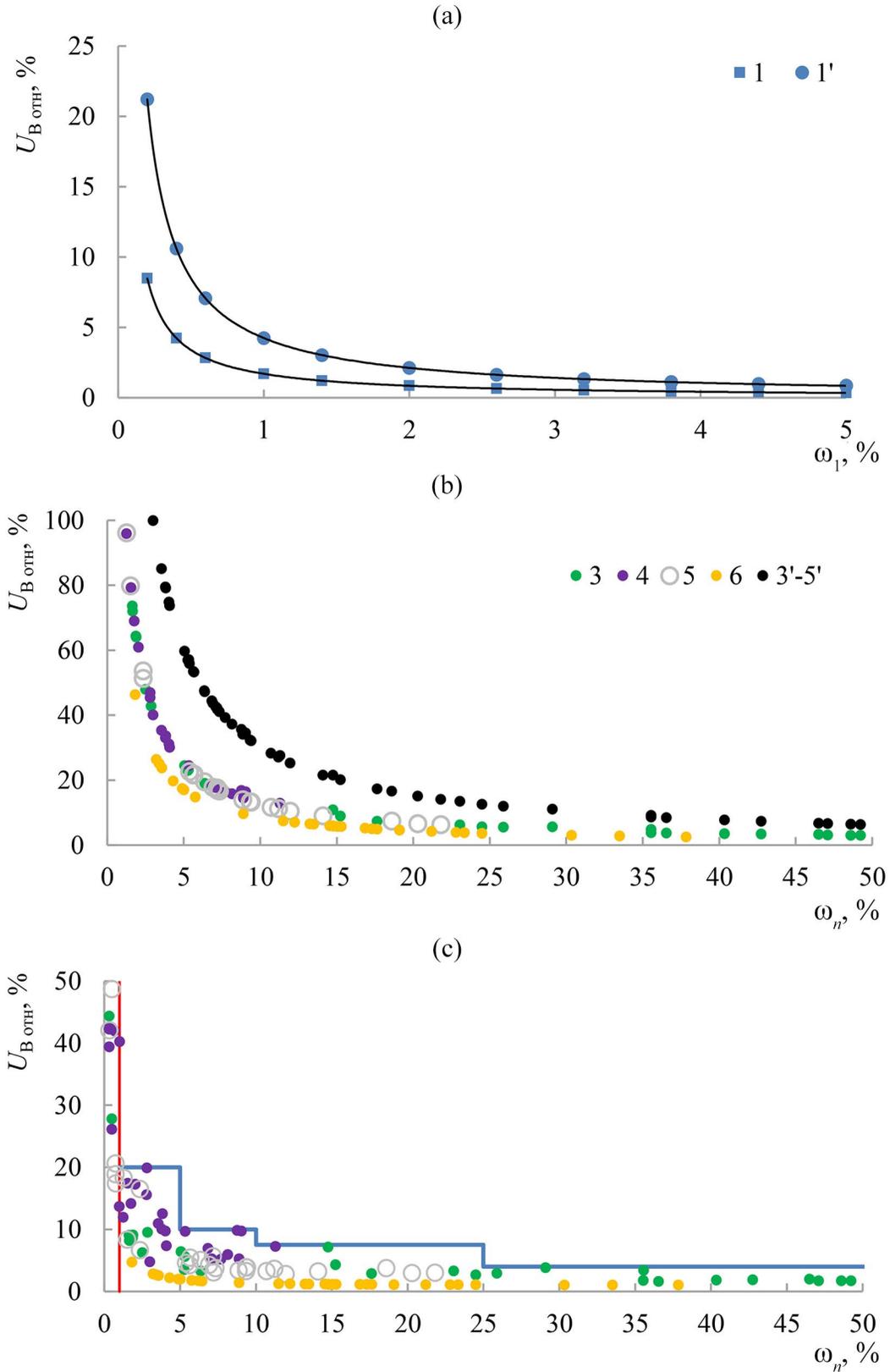


Рис. 6. Относительная неопределенность ($U_{B \text{ отн}}$) массовой доли ЭЧП фракций (ω_n): 1 и 1' – фракция 1, $m_n = 25$ г и $m_n = 10$ г соответственно (а); 3–6 – номер фракции, $m_n = 25$ г, 3'–5' – фракции 3–5, $m_n = 10$ г (б, с). Примечание: а, б – использованы веса второго класса точности, с – первого класса точности. Красная линия – предел измерений $\omega_n = 1\%$, синяя – приписанные ω_n значения $U_{B \text{ отн}}$.

Таблица 4. Диапазон массовой доли элементарных частиц почвы фракций 1–6 и характеристики относительной неопределенности результатов их измерений

Расширенная неопределенность (для $P = 0.95$)		Диапазоны массовой доли ЭЧП фракций, ω , %			
		$1 < \omega \leq 5$	$5 < \omega \leq 10$	$10 < \omega \leq 25$	$25 < \omega \leq 70$
Методика Качинского					
Тип А	U_A , %	160–65	65–40	40–20	20–10
Тип В	U_B , %	100–25	25–15	15–5.5	5.5–3.0
Тип АВ	U_{AB} , %	200–70	70–45	45–20	20–10
Модификация методики Качинского					
Тип А	U_A , %	35–28	28–23	23–16	16–7
Тип В	U_B , %	20	10	7.5	4
Тип АВ	U_{AB} , %	42–36	30–26	25–18	17–8

Примечание. Жирным шрифтом выделены полуколичественные и качественные результаты измерений (условно считают, что до 50% – измерения количественные, свыше 50% – полуколичественные, свыше 100% – качественные).

Полученные нами результаты свидетельствуют о необходимости усовершенствования процедур выполнения измерений по МК, которые позволили бы снизить нижний предел измерений массовой доли ЭЧП фракций и повысить стабильность результатов исследований ГС почв, особенно фракций 2 (тонкий песок) и 3 (крупная пыль).

МЕТОДИКА КАЧИНСКОГО В МОДИФИКАЦИИ ИБ ФИЦ КОМИ НЦ УРО РАН

При разработке модификации метода Качинского⁴ поставлены следующие задачи:

Задача 1 – снизить нижний предел измерений массовой доли ЭЧП фракций методом седиментации;

Задача 2 – устранить зависимость результатов измерений массовой доли фракции 2 от других фракций;

Задача 3 – найти оперативный критерий оценки потери частиц почвы при разделении их на фракции;

Задача 4 – выявить и устранить причины нестабильности результатов измерений массовой доли фракции 3.

Задача 5 – провести метрологическое исследование модификации метода Качинского.

Задача 1. Основной процедурой ситового и седиментационного методов, связанной со средними измерениями, является взвешивание тары пустой и с частицами почвы. В методе седиментации появляются дополнительные средства

измерений – пипетка и цилиндр, которые заменить на более точные сложно. В связи с тем, что основной измеряемой физической величиной в обоих методах является масса почвы, уменьшить неопределенность ее измерений можно путем увеличения навески почвы и замены аналитических весов 2 класса точности на аналитические весы 1 класса.

В ситовом методе на сите остаются частицы сухой почвы всей фракции. Поэтому при навеске пробы почвы 25 г даже для фракции, в которой массовая доля частиц почвы $\omega_1 = 1\%$ (масса на сите $m_1 = 0.25$ г), при использовании весов второго класса точности ($S = 0.0015$ г) относительная неопределенность взвешивания $U_{B\text{отн}} = 1.7\%$ (рис. 6а), что удовлетворяет требованиям поставленной задачи 1.

При выполнении измерений методом седиментации в пипетку отбирают 1/50 часть суспензии. Для фракции, в которой массовая доля частиц почвы $\omega_n = 1\%$, в чашке масса твердой фазы равна 0.005 г. При этом значение неопределенности результата взвешивания на весах второго класса точности составит $U_{B\text{абс}} = 0.006$ г ($U_{B\text{отн}} = 120\%$). Таким образом, для исследований ГС почвы методом седиментации для процедуры взвешивания необходимо использовать весы большей точности – первого класса ($S = 0.00015$ г). Но в этом случае неопределенность измерений ω_n ЭЧП фракций будет значимо зависеть не только от ω_n исследуемой фракции, но и суммы массовых долей уменьшаемого и вычитаемого в формулах 3–5, что нарушило четкую закономерность зависимости $U_{B\text{отн}} = f(\omega_n)$,

⁴Для всех исследований использовали навеску почвы 25 г.

которая наблюдается при использовании весов меньшей точности (рис. 6с).

Рассмотрим влияние данного фактора на примере почв П16 и П20 (табл. 5), в которых массовая доля ЭЧП четвертой фракции (ω_4) составляет по 1.0%. Ее значение рассчитывали по разности сумм массовых долей ЭЧП, оказавшихся во второй (ω_{4-6}) и третьей ($\omega_{5,6}$) аликвотных частях суспензии. Следовательно, как абсолютная, так и относительная расширенная неопределенность измерения ω_4 зависит от этих же физических величин:

$$U_{B4 \text{ абс}} = \sqrt{U_{B2a \text{ абс}}^2 + U_{B3a \text{ абс}}^2},$$

$$U_{B3 \text{ абс}} = \sqrt{U_{B1a \text{ абс}}^2 + U_{B2a \text{ абс}}^2}, \quad (16)$$

где $U_{B4 \text{ абс}}$, $U_{B3 \text{ абс}}$ – абсолютные значения расширенной неопределенности массовой доли ЭЧП фракций 4 и 3 соответственно, %;

$U_{B1a \text{ абс}}$, $U_{B2a \text{ абс}}$, $U_{B3a \text{ абс}}$ – абсолютные значения расширенной неопределенности массовой доли ЭЧП суммы фракций, рассчитанной по массе почвы, находившейся в аликвотной части суспензии, 1, 2, 3 соответственно, %.

При расчете массовой доли ЭЧП четвертой фракции ($\omega_4 \approx 1\%$) суммы уменьшаемого и вычитаемого в формуле 3 значимо больше для пробы почвы П16, чем для П20 (соответственно 55 и 9.3%). Относительная расширенная неопределенность $U_{B \text{ отн}}$ для ω_4 , обусловленная средствами

измерений, составила соответственно 40 и 14%. При увеличении массовой доли ЭЧП фракции до 3–4% (например, в случае фракции 4 для почв П35 и П40) относительная расширенная неопределенность уменьшается, но влияние соседних фракций на результат измерений массовой доли еще проявляется. Аналогично проведен расчет $U_{B \text{ отн}}$ для третьей фракции при исследовании почв П14 и П15 (формулы (3) и (16)). На качество измерений массовой доли ЭЧП фракций при их значении более 20% данный фактор не оказывает значимого влияния ($U_{B \text{ отн}} < 4\%$). Однако, если ω_n фракции составляет менее 1%, а сумма уменьшаемого и вычитаемого в формуле (3) более 10%, то при использовании весов первого класса точности $U_{B \text{ отн}}$, обусловленная средствами измерений, составляет более 20% (рис. 7).

Таким образом, при исследовании навески почвы 25 г использование весов 1 и 2 класса точности равнозначно при высоком содержании ЭЧП, входящих в состав фракций ($\omega_n \geq 10\%$). При меньших значениях ω_n использование весов 1 класса точности позволяет снизить $U_{B \text{ отн}}$ результатов исследования ГС почвы до 20% в первом поддиапазоне массовой доли ЭЧП (ω_n от 1 до 5%) (рис. 6с).

Задача 2. Для решения этой задачи в пропись ММК введена процедура отдельного выделения ЭЧП фракции 2. После дезагрегации почвы твердую фазу переносили на сито ($d=0.05$ мм) и промывали твердые частицы на сите дистиллированной

Таблица 5. Гранулометрический состав почвы и относительная расширенная неопределенность ($U_{B \text{ отн}}$, %) массовой доли ЭЧП фракций, обусловленная средствами измерений (весы, цилиндр, пипетка)

Перечень проб почв	Ситовой метод		Метод седиментации									$U_{B \text{ отн}}$, %
	диаметр, мм											
	частиц почвы фракций 1–6						суммы фракций ¹				$\Sigma(\omega_n)^2$	
	1–0.25	0.25–0.05	0.05–0.01	0.01–0.005	0.005–0.001	< 0.001	3–6	4–6	5–6			
	1	2	3	4	5	6						
массовая доля частиц почвы, %												
П16	0.41	24.60	47.11	1.02	2.34	24.5	–	27.86	26.84	54.70 ³	40	
П20	41.65	51.65	1.64	1.01	0.76	3.40	–	5.16	4.16	9.32 ³	14	
П35	20.20	71.25	1.88	3.00	0.13	3.58	–	6.71	3.71	10.42 ³	4.8	
П40	1.57	21.05	49.25	4.04	9.35	14.75	–	28.14	24.10	52.24 ³	9.7	
П14	3.61	5.39	29.10	11.30	20.29	30.35	91.04	61.94	–	152.97 ⁴	3.8	
П15	11.95	24.40	25.90	5.34	11.20	21.20	63.64	37.74	–	101.37 ⁴	2.9	

¹Массовая доля смеси фракций, рассчитанная по массе почвы, оказавшейся в соответствующей аликвотной части суспензии.

²Сумма массовой доли фракций уменьшаемого и вычитаемого в формулах (3)–(5) (³ $\omega_{4-6} + \omega_{5,6}$; ⁴ $\omega_{3-6} + \omega_{4,6}$). Жирным шрифтом выделены обсуждаемые по тексту статьи массовые доли фракций, для которых приведены значения неопределенности в последней графе таблицы.

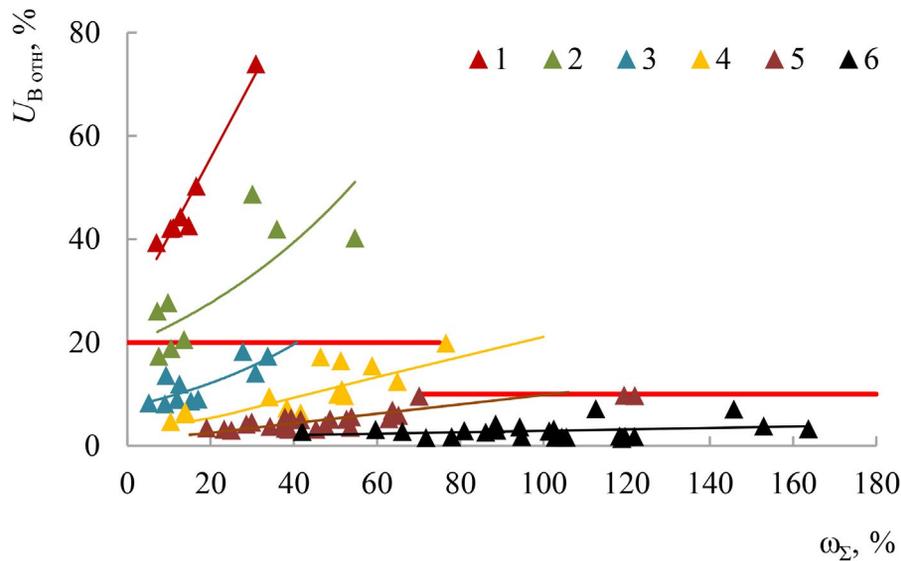


Рис. 7. Влияние суммы уменьшаемого и вычитаемого в формуле (3) ($\Sigma(\omega_n)$) на относительную неопределенность ($U_{В.отн}$) массовой доли ЭЧП любой из шести фракций, обусловленную средствами измерений ($m_n = 25$ г, веса первого класса точности): 1 – 0.3–0.5%, 2 – 0.5–1%, 3 – 1.0–2.0%, 4 – 2.0–5.0%, 5 – 5.0–10%, 6 – >10%. Красные линии – установленные значения $U_{В.отн}$.

водой. Оставшиеся на сите частицы ($d = 1-0.05$ мм) смывали минимальным объемом дистиллированной воды в фарфоровую чашку. Жидкость в чашке выпаривали и высушивали ЭЧП в сушильном шкафу при $T = 105^\circ\text{C}$. Устанавливали на поддоне два сухих взвешенных сита: внизу – сито с $d = 0.05$ мм, сверху – сито с $d = 0.25$ мм. Высыпали на верхнее сито почву из чашки. На весах второго класса точности взвешивали частицы почвы фракции 1 на первом сите ($d = 0.25$ мм), фракции 2 – на втором ($d = 0.05$ мм). Рассчитывали ω_1 – по формуле (1), ω_2 – по формуле:

$$\omega_2 = \frac{(m_{2mт} - m_{2т})100}{m_{п}}, \quad (17)$$

где ω_2 – массовая доля фракции 2 в почве (с.п.), %; $m_{2mт}$ – масса тары с частицами почвы (с.п.), не прошедшими через сито $d = 0.05$ мм, г; $m_{2т}$ – масса тары, г; $m_{п}$ – масса сухой почвы, г.

Таким образом, в отличие от МК, в ММК массовую долю ЭЧП фракции 2 оценивали экспериментально.

Для исследований процедур измерения ω_n фракций 1 и 2 использовали почвы П49 (суглинок легкий крупнопылеватый) и П50 (суглинок легкий тонкопесчаный). Результаты многократных измерений массовой доли ЭЧП фракций 1–6 и их суммы показали, что в почве П49 $\omega_2 = 14.2\%$, в пробе П50 – 36.4% (рис. 8). Закономерно, что в почве П49 размах измеренных значений больше, чем в почве П50, но в обоих случаях измерение массовой

доли ЭЧП фракции 2 не зависит от других фракций. Коэффициенты корреляции r между параметрами $\omega_2-\omega_1$, $\omega_2-\omega_3$, $\omega_2-\omega_{4,5,6}$ для П49 составляют соответственно – 0.29, 0.15, <0.15%, для П50 – –0.03, –0.22, <0.45%.

Задача 3. В прописи МК сумма всех шести фракций всегда равна 100%, так как все потери в процессе разделения навески почвы на фракции или добавки посторонних веществ концентрируются в результате оценки массовой доли ЭЧП фракции 2 (ω_2). Введение процедуры отделения фракции 2 с помощью сита позволяет, используя сумму массовых долей ЭЧП всех шести фракций и кислоторастворимых соединений (потери от обработки НС), оценить сохранность массы почвы, взятой для исследования. Отклонение ее от 100% оценили для каждой навески пробы почвы П49 и П50. Результаты контроля обсуждены в решении задачи 4.

Задача 4. При исследовании первых 16 навесок пробы П49 были введены изменения, рассмотренные в задачах 1 и 2: отделение ЭЧП фракции 2; использование весов первого класса точности для взвешивания твердой фазы, полученной из порций суспензии. Однако время и глубину отбора первой аликвотной части суспензии оставили соответственно прописи МК. Суммы массовой доли ЭЧП шести получаемых фракций для всех 16 навесок оказались менее 100% в среднем на 11% ($\omega_{1,2} = 17.1\%$, $\omega_{3-6} = 71.9\%$) (рис. 8а). Следовательно, наблюдается влияние постоянного фактора (систематическая погрешность), вызывающего потерю ЭЧП при разделении навески почвы на фракции.

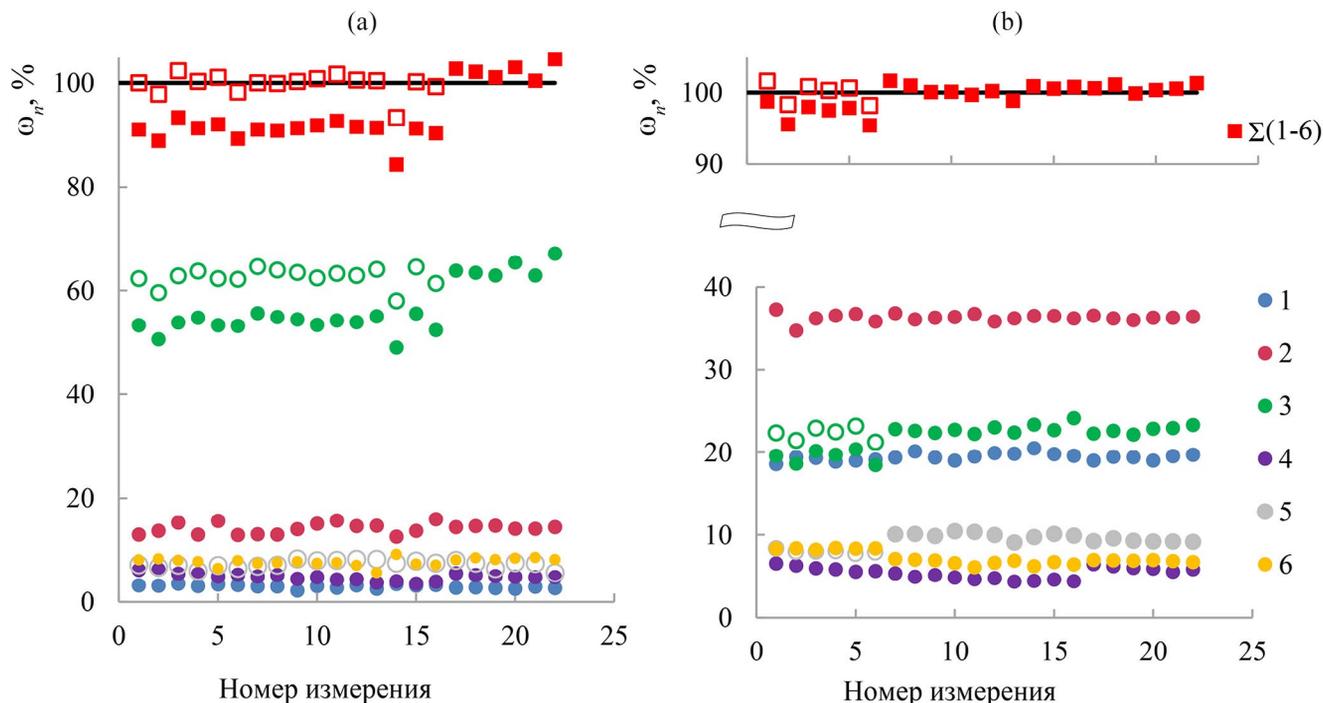


Рис. 8. Распределение массовой доли ЭЧП фракций 1–6 и их суммы $\Sigma(1-6)$ (ω_n) П49 (а) и П50 (б). Незаштрихованными значками фракций 3 и $\Sigma(1-6)$ обозначены ω_n , полученные после введения поправки (пояснения в тексте).

Для выяснения, на какой стадии выполнения процедур методики (ситовым или методом седиментации) при разделении навески почвы на фракции происходит потеря ее частиц, провели дополнительное исследование с тремя навесками $m = 25$ г. С помощью сита ($d = 0.05$ мм) отделили все частицы почвы фракций 1 и 2, высушили и взвесили. Из оставшейся смеси частиц почвы (фракции 3–6), прошедших через сито с диаметром ячеек 0.05 мм, отделили твердую фазу декантацией, высушили и взвесили. Результаты измерений: $\omega_{1,2} = (17.0 \pm 1.4)\%$; $\omega_{3-6} = (81.6 \pm 3.3)\%$; массовая доля суммы частиц почвы $\omega_{1-6} = (98.6 \pm 2.0)\%$. Следовательно, потери ЭЧП происходят при исследовании почвы методом седиментации.

Согласно прописи МК, в первую аликвотную часть суспензии попадают ЭЧП фракций 3–6. Время отбора порции суспензии в МК рассчитано так, что самые маленькие частицы фракции 2 успевают пройти уровень отбора первой аликвотной части суспензии почвы и водного раствора. В пипетку забор суспензии происходит в течение 30 с. За это время крупные частицы фракции 3 успевают пройти уровень отбора суспензии. Введение дополнительной процедуры в пропись ММК (отделение ЭЧП фракции 2 с помощью сита с диаметром ячеек $d = 0.05$ мм) позволяет проводить отбор первой аликвотной части суспензии почвы и водного раствора сразу после перемешивания смеси и

получения однородной суспензии. В этом случае для шести навесок при выполнении всех процедур методики ММК получили результаты измерений массовой доли фракций, исследуемых с помощью сит и методом седиментации: $\omega_{1,2} = (17.2 \pm 0.6)\%$, $\omega_{3-6} = (85.1 \pm 3.2)\%$, $\omega_{1-6} = (102.3 \pm 2.9)\%$ (рис. 8б).

Таким образом, именно этот фактор повлиял на высокую неопределенность измерений ЭЧП фракции 3, полученных при исследовании большой выборки проб почв методом Качинского (рис. 5б).

В почве П49 среднее значение 16 результатов измерений, полученных при отборе первой аликвотной части через две минуты после перемешивания смеси почвы с водным раствором, $\omega_{3МК} = 53.6\%$; для 6 результатов (отбор порции суспензии сразу после перемешивания) – $\omega_{3ММК} = 64.3\%$. Абсолютное расхождение измерений $\omega_{3ММК} - \omega_{3МК} = 10.7\%$, что составляет относительно измерений, полученных при отборе первой порции суспензии по условиям МК, 20%. Если к каждому из первых 16 результатов ввести поправку на потери крупных частиц фракции, добавив 11%, то результат контроля суммы ω_{1-6} составит от 97.9% до 101.7% (рис. 8а). Аналогичные показатели для почвы П50 равны $\omega_{3МК} = 19.5\%$, $\omega_{3ММК} = 22.7\%$, $\omega_{3ММК} - \omega_{3МК} = 3.2\%$, что относительно результата измерений, полученного при отборе первой порции суспензии по условиям МК, составляет 17%. Введение поправки

в 3.2% увеличивает сумму массовой доли шести фракций ω_{1-6} от 98.6 до 102.0% (рис. 8б).

Таким образом, поскольку влияние данного фактора систематическое, к каждому измеренному значению $\omega_{3МК}$ введение поправки привело к результату контроля: $\omega_{1-6} = (100 \pm 5)\%$ для обеих проб почвы. Состав частиц фракции 3 зависит от специфики вещественного (минералогического, гранулометрического) состава почвы (даже относящегося к одному генетическому типу или подтипу), так как содержит частицы разного диаметра в установленных границах. В связи с этим поправка будет иметь постоянное значение только для конкретной исследуемой почвы и не может быть распространена на все почвы, даже при одинаковом значении ω_3 . Следовательно, в отсутствие ЭЧП фракции 2 отбор первой порции суспензии (метод седиментации) сразу после перемешивания смеси почвы и водного раствора стабилизировал прецизионность результатов измерений массовой доли ЭЧП фракции 3.

Задача 5. Для оценки методом математической статистики показателей неопределенности результатов измерений ω_n фракций, выделенных в соответствии с прописью ММК, использовали пробы почв П49–П55. Пробы для исследований подобраны таким образом, чтобы содержание частиц почвы всех шести фракций охватывало широкий диапазон значений. Дополнительно для 15 проб почв (П56–П71) различного ГС (супесь – 2 пробы, суглинок легкий – 5, суглинок средний – 4, суглинок тяжелый – 3, глина средняя – 1) выполнен контроль внутрилабораторной воспроизводимости (по 2 навески).

Контроль суммы массовой доли шести фракций почвы тяжелого гранулометрического состава (П55) не превышал 105% (табл. 6, эксперимент 1, повторность измерений – 7-кратная). Однако отмечено, что при высушивании выделенных в фарфоровую чашку ЭЧП фракций 1 и 2 происходит их “спекание”. Это, вероятно, свидетельствует о том, что в составе крупного и среднего песка присутствуют частицы пылевой и илистой фракций. При очень осторожном перемешивании почвы на

сите при отделении фракций 1 и 2 (как регламентировано по методике) на них оставалось до 12% ЭЧП, а на фракции 6, измеренной методом седиментации, – 24%. Более тщательное промывание частиц песка на ситах (протираание палочкой с резиновым наконечником) приводило к отделению адсорбированных на песке инородных частиц – результаты измерений: $\omega_{1,2} = 7.6\%$, $\omega_6 = 32\%$ (табл. 6, эксперимент 2, повторность измерений – 3-кратная). Зависимость от условий промывки частиц почвы П55 на ситах в большей степени проявляется при оценке результатов измерений массовой доли ЭЧП фракций 2 и 6. В связи с этим результаты измерений массовой доли фракций 2 и 6 (тонкий песок и ил), полученные для 10 навесок пробы почвы П55, для математической обработки не использовали.

Выборки результатов оценки содержания фракций 1, 3–5 прошли все тесты на пригодность их статистической обработке. Для всех исследованных почв в выборках результатов измерений (для шести фракций каждой пробы) согласно критерию Граббса промахов нет. Элементы выборок (с числом элементов более 15) подчиняются нормальному распределению. Относительные значения расширенной неопределенности для проб почв П49–П55 и результаты контроля внутрилабораторной прецизионности для проб почв П56–П70 приведены на рис. 9. Из 90 результатов контроля 88 находятся в пределах действия, 2 – в пределах предупреждения (для доверительной вероятности $P = 0.95\%$ в пределах предупреждения при нормальном распределении результатов измерений допускается четыре результата).

Предложенная модификация методики Качинского позволила уменьшить неопределенность результатов измерений массовой доли ЭЧП фракций, получаемых методом седиментации (фракции 0.05–0.01, 0.01–0.005, 0.005–0.001, <0.001 мм), и сместить нижний предел ее измерений до 1%. Причем, данный эффект достигнут в основном уменьшением неопределенности U_B , вследствие изменения времени отбора первой аликвотной части суспензии почвы с водным раствором (нет

Таблица 6. Гранулометрический состав пробы почвы среднеглинистого гранулометрического состава (П55)

Эксперимент	Число измерений	Диаметр, мм						Класс почвы по ГС	
		частиц почвы фракций 1–6							суммы частиц
		1–0.25	0.25–0.05	0.05–0.01	0.01–0.005	0.005–0.001	<0.001		
		массовая доля частиц почвы, %							
1	7	3.1 ± 1.1	8.8 ± 2.3	21.0 ± 4.0	11.6 ± 2.7	33.9 ± 4.5	24.4 ± 4.4	102.9 ± 5.0	Гс
2	3	3.6 ± 1.3	4.0 ± 1.5	20.7 ± 3.9	12.5 ± 2.8	30.5 ± 4.4	31.7 ± 4.5	103.0 ± 5.0	

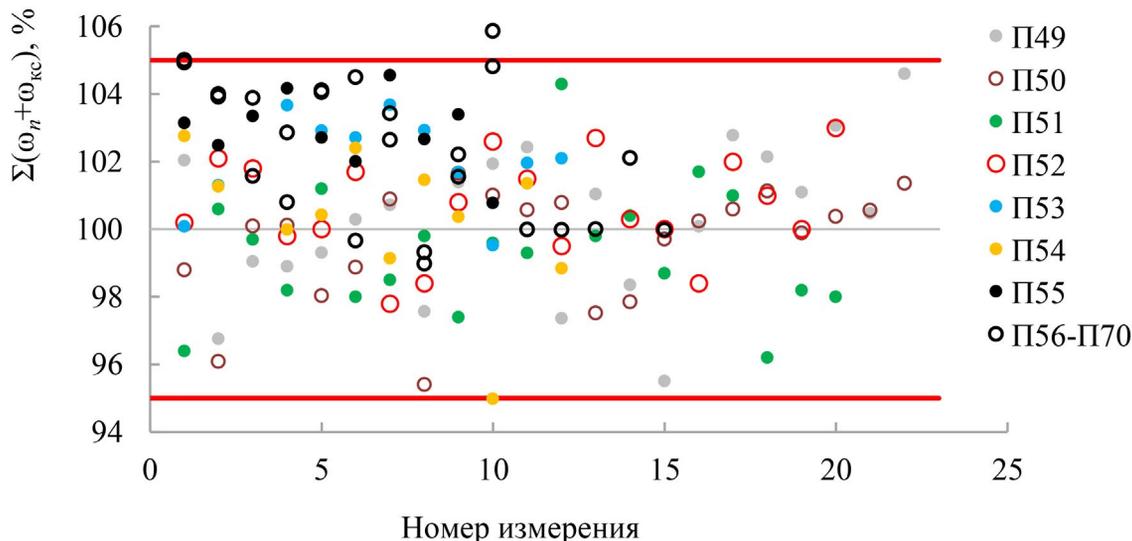


Рис. 9. Результаты контроля суммы массовых долей ЭЧП шести фракций и кислоторастворимых соединений $\Sigma(\omega_n + \omega_{кк})$, полученных при анализе П49–П70 согласно прописи ММК.

постоянных потерь частиц фракции 3) и использования более точных средств измерений (весы класса 1).

В связи с тем, что при исследовании фракций песка (1–0.25, 0.25–0.05 мм), осуществляемым ситовым методом, используют только одно средство измерений (весы) и на ситах остаются все частицы почвы отбираемой фракции, вклад как систематической погрешности (неопределенности U_B), так и обусловленной случайными факторами (U_A) в значение расширенной неопределенности результатов измерений U_{AB} меньше, чем в седиментационном методе. Соответственно, по нашим расчетам, нижний предел измерений массовой доли фракций 1 и 2 (ω_1 и ω_2) равен 0.4%.

При решении задачи 3 было предложено проводить контроль суммы измеренных значений массовой доли ЭЧП шести фракций и кислоторастворимых соединений (потери от обработки HCl). Результаты контроля при исследовании почв П49–П70 приведены на рис. 9. Норматив оперативного контроля массовой доли суммы ЭЧП после разделения их на фракции можно установить (100 ± 5)%. Данный контроль позволяет отслеживать процесс исследования ГС почвы, выявлять потери частиц почвы при их разделении на фракции. Однако он не позволяет проследить за перемещением частиц почвы между фракциями, как произошло в пробе почвы П55. Установление критериев качества измерений обязывает в случае неудовлетворительных результатов контроля правильности и внутрилабораторной прецизионности оперативно выяснять причины несоответствия условий проведения процедур, устранять их и получать достоверные результаты ГС почв.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе значительного экспериментального материала проведена оценка метрологических характеристик одной из отечественных методик определения гранулометрического состава почв – методики Качинского и ее модификации, разработанной и предложенной ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Показано, что различия в пробоподготовке образцов почв (использование сит с диаметром 1 и 2 мм) не оказывают существенного влияния на результат измерения отдельных фракций ГС. Однако в том случае, если образец почвы по данным суммарного содержания частиц физического песка и физической глины попадает на границу классов по ГС, использование для пробоподготовки сит разного диаметра могут обусловить при оценке класса ГС различия на одну градацию. Это необходимо учитывать при сравнении и анализе опубликованных данных, полученных при разных вариантах пробоподготовки почв

Рассмотрены основные расчетные, процедурные, случайные и систематические факторы, обуславливающие точность результатов исследований гранулометрического состава почвы.

Расчетные факторы. Известно, что одним из проблемных мест методики МК является расчет массовой доли фракции тонкого песка (0.05–0.25 мм) по остаточному принципу – вычитание из 100% измеренных значений массовой доли ЭЧП пяти остальных фракций, а не экспериментальное определение ее содержания. Это обуславливает зависимость содержания ЭЧП фракции тонкого песка в пробах почв от качества результатов измерений массовой доли других фракций. Кроме того, постулат,

что сумма массовой доли частиц почвы всех шести фракций равна 100%, не позволяет проследить правильность полученных результатов исследования ГС почвы, выполненных в соответствии с прописью МК. Модификация методики Качинского, предлагающая введение дополнительной процедуры (отделение фракции тонкого песка с помощью сита $d = 0.05$ мм), позволила, во-первых, получить независимость результатов исследования второй фракции почвы; во-вторых, выявить промахи и оценить правильность полученных результатов измерений на основании отклонения от 100%, полученного при суммировании массовых долей всех шести фракций.

Процедурные факторы. Вторая проблема методики МК связана с особенностями выделения и оценки массовой доли частиц крупной пыли (0.01–0.05 мм). Присутствие в суспензии частиц тонкого песка (после отделения на ситах фракции крупного и среднего песка) усложняет процедуру, которая проводится в прописи МК методом седиментации, – выделение и оценка массовой доли всех остальных фракций. Перед отбором порций суспензии для учета массовой доли фракций 3, 4, 5 и 6 необходимо выждать время, чтобы частицы тонкого песка осели на дно цилиндра. Однако за время отбора первой порции суспензии пипеткой (время отбора 30 с) происходит потеря части (более 10%) частиц крупной пыли (третья фракция), которые успевают пройти мимо пипетки. Вследствие этого результаты исследований частиц крупной пыли оказываются заниженными и имеют очень низкую прецизионность (степень близости). Введение в методику исследований ГС почвы второго сита для отделения всех частиц тонкого песка (модификация ММК) позволяет проводить отбор первой аликвотной части суспензии почвы с водным раствором (метод седиментации) сразу после перемешивания смеси, что значительно снижает разброс результатов измерений массовой доли частиц крупной пыли.

Случайные факторы. Количественной характеристикой прецизионности результатов измерений является выборочное стандартное отклонение, рассчитанное при статистическом анализе массива данных, полученного при многократном исследовании каждой пробы почвы. Для исключения разногласий в использовании коэффициента Стьюдента, который зависит от объема выборки, при переходе от выборочного стандартного отклонения к интервалу случайной составляющей погрешности введено понятие – расширенная неопределенность типа А результатов измерений, интервал которой рассчитывают, используя постоянный коэффициент охвата, равный 2, не зависящий от объема выборки. Относительная расширенная неопределенность результатов измерений, обусловленная случайными факторами, зависит от массовой доли

ЭЧП в составе фракций, а не от фракции, и резко увеличивается с уменьшением доли ЭЧП фракции.

Систематические факторы. Систематическую погрешность результатов измерений обуславливают в основном средства измерений, одним из них при оценке массовой доли фракций являются весы. Показано, что при исследовании содержания частиц фракций 1 (крупный и средний песок) и 2 (тонкий песок) возможно использование весов второго класса точности. Фракции 1 и 2 отделяют полностью с помощью сит, на сите взвешивают не менее 0.2 г сухой почвы (навеска воздушно-сухой почвы 25 г, предел измерений массовой доли 1%), как следствие погрешность результата взвешиваний массы почвы незначима даже при использовании весов второго класса точности. Однако при измерении массовой доли частиц пыли и ила, получаемых методом седиментации, их содержание оценивают по разнице двух взвешиваний и зачастую необходимо брать массу частиц почвы не более 0.005 г (предел измерений). В данном случае весы второго класса точности с погрешностью в третьем десятичном знаке непригодны, необходимо использование весов первого класса точности с погрешностью не более чем в четвертом десятичном знаке. Кроме того, вблизи предела измерений массовой доли ЭЧП фракций проявляется влияние погрешности используемых других средств измерений – цилиндра и пипетки.

Подготовленная пропись методики ММК отправлена в Центр метрологии и сертификации “Сертимет” УрО РАН для аттестации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в отделе почвоведения и экоаналитической лаборатории Института биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), аккредитованной Федеральной службой по аккредитации (уникальный номер записи об аккредитации в реестре аккредитованных лиц РОСС RU.0001.511257).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках бюджетной темы НИР “Криогенез как фактор формирования и эволюции почв арктических и бореальных экосистем европейского Северо-Востока в условиях современных антропогенных воздействий, глобальных и региональных климатических трендов”, номер госрегистрации: 122040600023-8).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агрофизические и агрохимические методы исследования почв. Уч.-метод. пособие. Краснодар: КубГАУ, 2016. 65 с.
2. Агрохимические методы исследования почв. М.: Наука, 1975. 656 с.
3. Болдырева В.Э., Безуглова О.С., Морозов И.В., Меженков А.А., Литвинов Ю.А. Сравнительный анализ методов определения гранулометрического состава почв Северного Приазовья // Живые и биокосные системы. 2022. № 39. <https://doi.org/10.18522/2308-9709-2022-39-3>
4. Большаков В.А., Рожков В.А., Шеремет Б.В. Стандартизация в почвоведении // Почвоведение. 1987. № 5. С. 103–110.
5. Большаков В.А., Фрид А.С. К вопросу об интерпретации химико-аналитических измерений в почвоведении // Почвоведение. 2002. № 6. С. 693–696.
6. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв и грунтов. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.
7. Вайчис М.В., Мажвила И.П. Сравнительное исследование и оценка гранулометрического состава почв Литвы методами Н.А. Качинского и ФАО // Почвоведение. 2009. С. 318–324.
8. Валеева А.А., Копосов Г.Ф. Влияние подготовки почв на интерпретацию данных гранулометрического состава почв // Ученые записки Казанского ун-та. 2013. Т. 155. Кн. 2. С. 172–181.
9. Ванчикова Е.В., Шамрикова Е.В., Беспятовых Н.В., Кызьюрова Е.В., Кондратенко Б.М. Метрологическая оценка методики измерений содержания кислот и ионов металлов, обуславливающих обменную кислотность почв // Почвоведение. 2015. № 2. С. 188–195. <https://doi.org/10.7868/S0032180X14120107>
10. Гаврилов Д.А. Использование R для классификации гранулометрических классов почв и построения диаграммы Ферре // Почвы и окружающая среда. 2021. Т. 4. № 1. С. e136. <https://doi.org/10.31251/pos.v4i1.136>
11. ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. М.: Стандартинформ. 2019. 20 с.
12. ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. М.: Стандартинформ, 2018. 112 с.
13. ГОСТ Р 8.563-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. М.: Стандартинформ, 2010. 33 с.
14. ГОСТ Р 8.736-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2013. 19 с.
15. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 1. Основные положения и определения. М.: Изд-во стандартов, 2002. 24 с.
16. ГОСТ Р ИСО 5725-5-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений. М.: Изд-во стандартов, 2002. 24 с. 61 с.
17. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 6. Использование значений точности на практике. М.: Изд-во стандартов, 2002. 116 с.
18. ГОСТ ISO 11464-2015. Качество почвы. Предварительная подготовка проб для физико-химического анализа. М.: Стандартинформ, 2019. 11 с.
19. Качинский Н.А. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 191 с.
20. Конончук П.Ю. Адаптация метода оптической счётной микроскопии для определения гранулометрического состава почв. Автореф. ... к.с.-х.н. СПб., 2009. 23 с.
21. Конончук П.Ю. Определение гранулометрического состава почв при микроскопическом исследовании // Агрохимический вестник. 2007. № 3. С. 35–38.
22. Кротов Д.Г., Самсонова В.П. Пространственная изменчивость гранулометрического состава агросерых почв и агросерых со вторым гумусовым горизонтом // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, Почвоведение. 2009. № 1. С. 19–23.
23. Кулижский С.П., Коронатова Н.Г., Артымук С.Ю., Соколов Д.А., Новокрещенных Т.А. Сравнение методов седиментометрии и лазерной дифрактометрии при определении гранулометрического состава почв естественных и техногенных ландшафтов // Вестник Томск. гос. ун-та. Сер. Биология. 2010. № 4. С. 21–31.
24. Методика измерений. Почвы, грунты. Исследование гранулометрического состава. Методика измерений массовой доли близких по размеру частиц фракций. 2023. 38 с.
25. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 192 с.
26. Михеева И.В., Кузьмина Е.Д. Статистическая характеристика “формулы” гранулометрического состава почв // Почвоведение. 2000. № 7. С. 818–828.

27. Морозов И.В., Шкурпадская К.В., Пшеничная А.А., Болдырева В.Э. Сравнительный анализ методов определения гранулометрического состава почв // Живые и биокосные системы. 2019. № 3. <https://jbks.ru/archive/issue-30/article-6>
28. Панин А.М., Муралев С.Г. Исследование значимости гранулометрического состава почв и почвообразующих пород при выполнении земельно-оценочных работ // Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 4(1). С. 109–114.
29. Полевые и лабораторные методы исследования физических свойств и режимов почв: методическое руководство / Под. ред. Шеина Е.В. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 200 с.
30. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ, 2012. 62 с.
31. РМГ 76-2014 Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. М: Изд-во стандартов, 2006. 39 с.
32. Светлой памяти выдающегося ученого Никодима Антоновича Качинского // Почвоведение. 1977. № 6. С. 174–175.
33. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Воробьевой Л.А. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
34. Федотов Г.Н., Шеин Е.В., Путляев В.И. и др. Физико-химические основы различий седиментометрического и лазерно-дифракционного методов определения гранулометрического состава почв // Почвоведение. 2007. № 3. С. 310–317.
35. Фрид А.С., Большаков В.А. О метрологическом обосновании количественных шкал почвенных признаков // Бюл. Почв. Ин-та им. В.В. Докучаева. 1988. № 42. С. 42–45.
36. Шамрикова Е.В., Ванчикова Е.В., Кызьюрова Е.В., Жангуров Е.В. Методы измерений массовой доли углерода органических соединений в почвах, содержащих карбонаты (обзор) // Почвоведение. 2024. № 3. С. 394–411. <https://doi.org/10.31857/S0032180X24030027>
37. Шеин Е.В. Гранулометрический состав почв: проблемы методов исследования, интерпретации результатов и классификации // Почвоведение. 2009. С. 309–317.
38. Шеин Е.В. Курс физики почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 432 с
39. Шеин Е.В., Мадя А.И. Гранулометрический состав почв: методы лазерной дифракции и седиментометрии, их сравнение и использование // Агрохимический вестник. 2018. № 1. С. 9–11.
40. Шеин Е.В., Милановский Е.Ю., Хайдапова Д.Д., Быкова Г.С., Юдина А.А., Честнова В.В., Фомин Д.С., Ключева В.В. Современные приборные методы исследования гранулометрического состава, реологических характеристик и свойств поверхности твердой фазы почв // Вестник Оренбургского гос. ун-та. 2015. Т. 181. № 6. С. 140–145.
41. Юдина А.В., Милановский Е.Ю. Микроагрегатный анализ почв методом лазерной дифракции: особенности пробоподготовки и интерпретации результатов // Бюл. Почв. Ин-та им. В.В. Докучаева. 2017. Вып. 89. С. 3–20. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2017-89-3-20>
42. Юдина А.В., Фомин Д.С., Валдес-Коровкин И.А., Чурилин Н.А., Александрова М.С., Головлева Ю.А., Филиппов Н.В., Ковда И.В., Дымов А.А., Милановский Е.Ю. Пути создания классификации почв по гранулометрическому составу на основе метода лазерной дифракции // Почвоведение. 2020. № 11. С. 1353–1371. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20110143>
43. Procedures for Soil Analyses / Ed. van Reeuwijk L.P. Wageningen, International Soil Reference and Information Centre (ISRIC). Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2002. 120 p.

Metrological Aspects of Studying the Granulometric Composition of Soil According to The Method of N.A. Kachinsky

E. V. Vanchikova¹, E. M. Lapteva¹, N. A. Vasilyeva¹,
B. M. Kondratenok¹, and E. V. Shamrikova^{1,*}

¹Institute of Biology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, 167982 Russia

*e-mail: shamrik@ib.komisc.ru

Based on a significant volume of soil samples of various genesis presented on the territory of the Komi Republic, a study of their granulometric composition (GC) was carried out in accordance with the Kachinsky method (MK). Calculated, procedural, random and systematic factors influencing the precision and correctness of measurement results performed in accordance with the MK prescription are considered. The influence of sample preparation (the degree of grinding of soil samples) and procedures

for measuring the mass fraction of elementary soil particles (ESP) on the quality of the results of studying soil GS was assessed. The instability of measuring the mass fraction of fine sand (0.05–0.25 mm) and coarse dust (0.01–0.05 mm) fractions when using the MK recipe was shown. The dependence of the uncertainty of measurement results, caused by random factors, on the mass fraction of ECPs included in the granulometric fractions is noted – the lower the mass fraction of ECPs in the composition of the fractions, the higher the uncertainty of the measurement results. A modification of the Kaczynski method (MMK) has been developed to improve the quality of soil HS assessment results. It includes: (1) separation of fine sand particles using a sieve with a mesh diameter of 0.05 mm (instead of calculating this fraction by difference according to the MK recipe); (2) use of scales of the first class of accuracy to measure the mass fraction of dust and sludge particles; (3) control of the HS research process based on the summation of the measured values of the mass fraction of ESP of six fractions and acid-soluble compounds (losses from HCl treatment). The standard for operational control of the mass fraction of the amount of ECP after dividing them into fractions is $(100 \pm 5)\%$. A metrological study of the Kaczynski technique and its modifications was carried out. The proposed modification of Kaczynski's technique made it possible to reduce the uncertainty in the measurement results of the mass fraction of ECP of small fractions ($\omega_n < 10\%$) and shift the lower limit of measurements to 1%.

Keywords: particle size distribution of soils, quality of measurement results, precision, modification of the Kachinsky method