

УДК 631.638

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

В. П. ПОЛУЯНОВ

(Военная инженерная радиотехническая академия ПВО)

Определение низких концентраций мышьяка в почвах и растениях остается трудной, а порой и нерешенной задачей. Известные методы определения мышьяка, основанные на использовании неорганических реактивов, имеют существенные недостатки и не могут быть применены к сложным по составу природным объектам из-за многоступенчатых операций анализа, непостоянства составов осадков, трудоемкости, большой длительности и сравнительно низкой точности. В связи с этим для улучшения контроля за состоянием почвы и других природных объектов необходимо дальнейшее совершенствование методов определения тяжелых металлов.

Данная работа посвящена количественному определению мышьяка в почвах и растениях с использованием нафтеновых кислот. Для этого к водному раствору определяемого элемента добавляют пикриновую кислоту, которая образует пикрат и количественно экстрагируется хлороформным раствором нафтеновой кислоты.

Материал был доложен на IV Всесоюзной конференции по аналитической химии сельскохозяйственных объектов, которая проходила в Тимирязевской академии с 24 по 27 сентября 1991 г.

### Экспериментальная часть

*Подготовка пробы почвы.* В коническую колбу (стакан) емкостью 500 мл помещают 20 г воздушно-сухой усредненной почвы. Почву предварительно прокаливают при температуре 350—400 °С в течение 6—7 ч, растирают и пропускают через сито с диаметром отверстий 2 мм. К пробе приливают 20 мл 6 М соляной кислоты, кипятят в течение 30 мин, суспензию периодически перемешивают, отстоявшийся горячий раствор декантируют через двойной складчатый бумажный фильтр (диаметр фильтра 20 см). Осадок в колбе оставляют. Затем вновь приливают 20 мл 6 М соляной кислоты и кипятят 30 мин. Горячую суспензию фильтруют через двойной бумажный фильтр. Почву на фильтре промывают 20—25 мл горячей дистиллированной воды до светлого цвета промывных вод. Фильтраты объединяют, а осадок отбрасывают. Объем раствора уменьшают до 15 мл путем выпаривания.

*Подготовка пробы растений.* навеску измельченного растения 25 г помещают в тигель, а последний — в сушильный шкаф и постепенно доводят температуру до 150 °С, выдерживают около 3 ч до начала обугливания. Затем тигель переносят на электроплитку и обугливают

его содержимое до прекращения выделения дыма, после чего помещают в электропечь при температуре около 250 °С. Повышая температуру на 50 °С через каждые 30 мин, доводят ее до 450 °С. Минерализацию продолжают при этих условиях до получения серой золы. Тигель с золой вынимают из электропечи, охлаждают до комнатной температуры, серую золу смачивают 0,5—1,0 мл раствора концентрированной (6 М) азотной кислоты и выпаривают досуха на электроплитке со слабым нагревом. Снова помещают тигель с пробой в электропечь при температуре 250 °С, постепенно доводят температуру до 450 °С и выдерживают 1 ч. Полученную золу растворяют в тигле при нагревании на водяной бане в 5 мл разбавленной (1:2) концентрированной (6 М) азотной кислоты. Раствор охлаждают, добавляют 25 мл бидистиллированной воды и 2 г лимонной кислоты. При раство-

рении лимонной кислоты вносят 1 мл раствора тимолового синего и доводят рН до 4,8 медленным добавлением аммиака, охлаждая пробу в ледяной бане. Цвет раствора должен измениться от красного через желтый до зеленовато-синего. Если при подщелачивании раствором аммиака образуется осадок, увеличивают количество лимонной кислоты. Переносят количество раствор в делительную воронку вместимостью 250—500 мл и, смывая несколько раз тигель бидистиллированной водой, объем доводят примерно до 150 мл.

**Экстракция.** К 2,5 мл анализируемого раствора добавляют 2,5 мл  $7 \cdot 10^{-2}$  М стандартного раствора пикриновой кислоты и экстрагируют 5,0 мл  $5 \cdot 10^{-2}$  М хлороформным раствором нафтенной кислоты. Органическую фазу отделяют, профильтровывают и разбавляют в 2 раза абсолютным этиловым спиртом. Содержание мышьяка в поч-

Т а б л и ц а 1

Определение содержания мышьяка в почвах и растениях предлагаемым методом (при аналитической линии  $AS^{3+} 193,7$  нм)

Анализируемый образец	Аттестованное содержание металла в почвах, мкг/кг	Найдено мышьяка ( $n=5$ ; $\alpha=0,95$ ), мкг/кг			
		$\bar{X}$	V	S	$\epsilon_{\alpha, k} = t_{\alpha, k} \frac{S}{\sqrt{n}}$
<i>В почве</i>					
П-300	827	825	6,5	2,5	3,2
П-301	562	563	4,8	2,2	2,8
П-302	615	617	5,3	2,3	2,9
П-303	394	392	4,0	2,0	2,5
<i>В растениях</i>					
Пшеница	549	547	3,3	1,8	2,3
Зверобой	486	484	7,0	2,6	3,3
Свекла кормовая	321	320	2,8	1,7	2,2
Овес	243	245	5,8	2,4	3,1

**П р и м е ч а н и е.** В таблицах использованы следующие обозначения: П-300 — коричневые почвы; П-301 — чернозем южный карбонатный; П-302 — серые оподзоленные легкосуглинистые; П-303 — каштановые, сильно- и слабосолонцеватые;  $\bar{X}$  — среднее арифметическое значение содержания металла в почвах и растениях; V — дисперсия;  $S_p$ ; S — стандартное отклонение;  $\epsilon$  — точность прямого измерения;  $\alpha$  — надежность;  $t_p$ ;  $t_{\alpha, k}$  — коэффициент Стьюдента.

Таблица 2

Определение содержания мышьяка в почвах и растениях двумя методами (при аналитической линии  $AS^{3+}$  193,7 нм;  $n=8$ ;  $p=0,95$ )

Анализируемый образец	Аттестованное содержание металла в почвах, мкг/кг	Найдено, мкг/кг					
		экстракционно-атомно-абсорбционным			экстракционно-фотометрическим		
		$\bar{X}$	$S_r$	$\bar{X} \pm \frac{t_{p,r} S}{\sqrt{n}}$	$\bar{X}$	$S_r$	$\bar{X} \pm \frac{t_{p,r} S}{\sqrt{n}}$
<i>В почве</i>							
П-300	827	812	0,02	812 ± 15	793	0,03	793 ± 21
П-301	562	576	0,01	576 ± 5	600	0,02	600 ± 11
П-302	615	603	0,02	603 ± 12	584	0,03	584 ± 17
П-303	394	382	0,03	382 ± 10	357	0,04	357 ± 13
<i>В растении</i>							
Пшеница	549	543	0,03	534 ± 14	510	0,04	510 ± 18
Зверобой	486	504	0,01	504 ± 5	527	0,02	527 ± 9
Свекла кормовая	321	336	0,03	336 ± 9	359	0,04	359 ± 13
Овес	243	226	0,02	226 ± 4	192	0,03	192 ± 5

вах и растениях определяют атомно-абсорбционным методом на приборе марки «НІТАСНІ» при аналитической линии 193,7.

Сначала пропускают стандартные растворы, а затем фотометрируют анализируемые пробы и по калибровочному графику находят концентрацию данного металла.

По разработанной методике проанализированы стандартные образцы почв и растений (табл. 1).

Результаты применения метода статистически обработаны. Правильность их проверена при анализе искусственных смесей, стандартных образцов природных объектов. Полученные значения для почв и растений сопоставлены с данными экстракционно-фотометрического метода определения (табл. 2).

Расхождения получены незначительные, их можно отнести к одной совокупности. Относительное стандартное отклонение при определении мышьяка составляет 0,01—

0,04. Предел обнаружения металла в растворе 0,005 мкг/мл.

Эксперименты показали, что на определение мышьяка не влияют натрий (804), калий (357), барий (921), кальций (85), марганец (226), магний (593), алюминий (168), железо (630) — кратные молярные количества.

### Заключение

Результаты испытаний свидетельствуют о том, что предложенные методики можно применять для определения мышьяка в почвах и растениях. Они обеспечивают надежность и точность в определении данного металла, негромоздки и не требуют больших затрат реактивов. Учитывая регенерируемость нафтеновых кислот, методики являются экономически эффективными.

Статья поступила 10 января 1992 г.