
ПРОМЫШЛЕННАЯ И АГРАРНАЯ ЭКОЛОГИЯ

INDUSTRIAL AND AGRICULTURAL ECOLOGY

УДК 543.423.1;631.416.8

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДОВ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСТВОР ПРИ ПРОБОПОДГОТОВКЕ ОБРАЗЦОВ ПОЧВЫ

С. С. ПОЗНЯК¹⁾, М. А. СТЕПАНЮК¹⁾

¹⁾Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь,
ул. Филимонова, 25, 220114, г. Минск, Беларусь

Исследовалась эффективность использования (применимость) различных методов экстрагирования тяжелых металлов (химических элементов) в раствор при пробоподготовке образцов почвы для рутинного определения тяжелых металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Согласно имеющейся в научной литературе информации, эффективность методов кислотного разложения по степени воздействия на почву возрастает в следующем порядке: разложение кипячением в открытой посуде → разложение в автоклаве → разложение в микроволновой печи. Это обусловлено тем, что при разложении кипячением образца смесью кислот в открытой системе, происходит потеря элементов из-за улетучивания, а также из-за вторичного их поглощения нерастворимым остатком почвы, содержащим большое количество реакционноспособных по отношению к тяжелым металлам гидроксидов железа.

Образец цитирования:

Позняк СС, Степанюк МА. Эффективность использования методов экстрагирования химических элементов в раствор при пробоподготовке образцов почвы. *Журнал Белорусского государственного университета. Экология*. 2024;1:58–69. <https://doi.org/10.46646/2521-683X/2024-1-58-69>

For citation:

Pazniak SS, Stepanyuk MA. Effectiveness of using methods for extraction of chemical elements into solution when sample preparation of soil samples. *Journal of the Belarusian State University. Ecology*. 2024;1:58–69. Russian. <https://doi.org/10.46646/2521-683X/2024-1-58-69>

Авторы:

Сергей Степанович Позняк – доктор сельскохозяйственных наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории исследования материалов, веществ и изделий научного отдела технических, криминалистических и специальных исследований.

Михаил Александрович Степанюк – младший научный сотрудник лаборатории исследования материалов, веществ и изделий научного отдела технических, криминалистических и специальных исследований.

Authors:

Siarhei S. Pazniak, doctor of science (agriculture), full professor; chief researcher of the laboratory for study of materials, substances and products of the scientific department of technical, forensic and special research.

sspazniak@gmail.com

Mikhail A. Stepanyuk, junior researcher at the laboratory for study of materials, substances and products of the scientific department of technical, forensic and special research.

mike-steпа@yandex.by

Использование различных вариантов микроволнового кислотного разложения почв должно выполняться в зависимости от набора изучаемых элементов. Неполное кислотное разложение проводят в случае анализа ограниченного набора тяжелых металлов, который позволяет упростить процедуру разложения, сократить общее время выполнения анализа, отказаться от использования вредных химических реагентов без ущерба качеству получаемых результатов. Выделение элементов, связанных с органическим веществом почв, для некоторых типов экстракции осуществлялось с помощью добавления 30%-ной H_2O_2 и при отстаивании образца в течение 10 мин до разбавления образца, но после микроволнового разложения. В ходе проведения исследований установлено, что наиболее эффективным способом экстракции тяжелых металлов (химических элементов) из почвы в раствор является экстракция с использованием метода разложения царской водкой. Метод разложения почвы (химических элементов) азотной кислотой может применяться при отсутствии иных альтернатив пробоподготовки. Он дал приемлемые результаты разложения для оценки загрязнения почв тяжелыми металлами. Экстракция проб в азотной кислоте при добавлении 30%-ной перекиси водорода существенно повышает окислительные способности азотной кислоты и позволяет исключить загрязнение проб посторонними веществами.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; тяжелые металлы; валовое содержание; образцы почвы; пробоподготовка; микроволновое разложение; способ экстракции.

EFFECTIVENESS OF USING METHODS FOR EXTRACTION OF CHEMICAL ELEMENTS INTO SOLUTION WHEN SAMPLE PREPARATION OF SOIL SAMPLES

S. S. PAZNIAK^a, M. A. STEPANYUK^a

^aScientific and Practical Centre of the State Forensic Examination Committee of the Republic of Belarus,
25 Filimonava Street, Minsk 220114, Belarus

Corresponding author: S. S. Pazniak (sspazniak@gmail.com)

In our studies, we studied the effectiveness of using (applicability) of various methods for extracting heavy metals (chemical elements) into solution during sample preparation of soil samples for routine determination of heavy metals using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. According to the information available in the scientific literature, the effectiveness of acid decomposition methods in terms of the degree of impact on the soil increases in the following order: decomposition by boiling in an open container → decomposition in an autoclave → decomposition in a microwave oven. This is due to the fact that when a sample is decomposed by boiling with a mixture of acids in an open system, a loss of elements occurs due to volatilization, as well as due to their secondary absorption by the insoluble soil residue containing a large amount of iron hydroxides reactive towards heavy metals. The use of different options for microwave acid decomposition of soils should be carried out depending on the set of elements being studied. Incomplete acid decomposition is carried out in the case of analyzing a limited set of heavy metals, which makes it possible to simplify the decomposition procedure, reduce the overall analysis time, and eliminate the use of harmful chemical reagents without compromising the quality of the results obtained. Isolation of elements associated with soil organic matter for some types of extraction was carried out by adding 30 % H_2O_2 and allowing the sample to sit for 10 minutes before diluting the sample, but after microwave digestion. During the research, it was found that the most effective way to extract heavy metals (chemical elements) from soil into solution is extraction using the decomposition method with aqua regia. The method of decomposition of soil (chemical elements) with nitric acid can be used in the absence of other sample preparation alternatives and also gave acceptable decomposition results for assessing soil contamination with heavy metals. Extraction of samples in nitric acid with the addition of 30 % hydrogen peroxide significantly increases the oxidizing ability of nitric acid and eliminates contamination of samples with foreign substances.

Keywords: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; heavy metals; bulk content; soil samples; sample preparation; microwave decomposition; extraction method.

Введение

В современных условиях самым распространенным и в тоже время высокочувствительным инструментом для качественного и количественного анализа химических элементов в жидких и твердых веществах является метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Важным достоинством этого метода по сравнению с другими спектральными, а также многими химическими и физико-химическими является возможность одновременного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы. В настоящее время с помощью эмиссионного анализа, в зависимости от объекта и модификации прибора, определяют концентрации $\sim 10^{-4}$ – 10^{-6} %, относительная стандартная ошибка определения малых содержаний элемента, как правило, ≥ 15 –25 % [1].

АЭС-ИСП представляет собой метод атомно-эмиссионной спектроскопии, в котором в качестве источника возбуждения атомов используется индуктивно-связанная плазма. В основе данного метода лежит измерение интенсивности излучения света, испускаемого на определенных длинах волн атомами, возбужденными индуктивно-связанной аргоновой плазмой. Количественное определение связано с количеством электромагнитного излучения, которое испускается, тогда как качественная информация (какие элементы присутствуют) связана с длиной волны испускаемого излучения. В большинстве случаев объектом исследования АЭС-ИСП являются растворы. Поэтому твердые пробы предварительно растворяют в кислотах. Полученный раствор с помощью перистальтического насоса подается в распылитель, в котором потоком аргона превращается в аэрозоль и затем переносится в плазму, где десольватируется, испаряется, атомизируется и возбуждается или ионизируется плазмой. Возбужденные атомы и ионы испускают характеристическое излучение. Это излучение собирается устройством, сортирующим излучение по длинам волн, детектируется и преобразуется в электронные сигналы, которые преобразуются в информацию по концентрациям [2].

Данный метод анализа широко используют в различных странах для исследования уровня загрязнения тяжелыми металлами различных объектов. Например, статья [3] посвящена определению уровня загрязнения тяжелыми металлами (Pb, Cd, Zn, Cu, As, Cr, Ni, V) сельскохозяйственных почв. Для оценки возможного воздействия загрязнения было проанализировано содержание 21 элемента в 30 пробах почвы, отобранных из равномерно распределенных мест на территории электростанции, а также некоторых проб, отобранных на свободной от загрязнения территории, на расстоянии 40 км от зоны загрязнения. Полученные результаты сравнивались с целевыми уровнями и уровнями поступления этих элементов в почву.

В работе [4] представлено исследование, которое было направлено на оценку концентрации и пространственного анализа токсичных металлов (As, Cd, Cu, Ni, Pb и Zn) в почвах. Особое внимание авторы уделяют количественной оценке уровней загрязнения почвы тяжелыми металлами, отбору проб почвы и её химическому анализу, что оказывает значительное влияние на эффективность анализа. Образцы почвы были взяты из верхних 30 см почвы и проанализированы на содержание тяжелых металлов с использованием АЭС-ИСП.

Nyika J. A., et al. [5] проводят сравнение эффективности методов масс-спектрометрии и оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой при количественном определении металлов в загрязненных почвах. Используя статистические инструменты, в исследовании оценивались систематические ошибки двух методов. Высокие коэффициенты вариации были реализованы для концентраций V, Cr и Pb, варьировавшихся на разных участках отбора проб. Концентрации элементов, полученные двумя методами, были проанализированы при помощи t-критерия Стьюдента.

В работе [6] концентрации Al, Ni, Co, Mn, Cr, Pb, As и Cd в образцах сельскохозяйственной почвы и колодезной воды определяли с помощью АЭС-ИСП и методом микроволнового кислотного разложения образцов почвы. Со не был обнаружен в образцах, в то время как другие исследованные микроэлементы присутствовали в различных значениях, концентрации которых зависят от типа и местоположения образца. В некоторых образцах почв зафиксированы высокие концентрации Al. Представленный авторами метод анализа валидирован с точки зрения точности, прецизионности, предела количественного определения и надежности подтверждения.

В статье [7] изложено определение состава токсичных металлов (Cr, Mn, Cu, As) и тяжелых металлов (Cd, Ba, Hg, Pb) в почве и воде с помощью АЭС-ИСП. Для обеспечения точности при анализе Cr, Mn, Cu, As, Cd, Ba, Hg и Pb в реальных пробах проанализированы сертифицированные эталонные материалы (CRM, SRM 2709a) почвы и воды Сан-Хоакина (SRM 1640a) и получены результаты, которые представлены в виде процентного извлечения. Средняя концентрация всех металлов в почве и воде не превышала лимита, установленного Европейским сообществом, ВОЗ и Агентством по охране окружающей среды, за исключением Cu, где допустимый предел, установленный ЕС, составляет 50–140 мг/кг в почве. Авторы исследования подробно излагают схему исследования, применяемые реагенты и растворы, а также отбор проб, пробоподготовку, анализ проб воды и почвы.

В нашем исследовании мы изучали эффективность использования (применимость) различных методов экстрагирования тяжелых металлов (химических элементов) в раствор при пробоподготовке образцов почвы для рутинного определения тяжелых металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Материалы и методы исследования

Образцы почвы отбирали на пробной площадке из одного или нескольких горизонтов в соответствии с ТКП 17.03-02-2020. Для химического анализа объединенную пробу составляли не менее чем из пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Масса объединенной пробы не менее 1 кг. Точечные пробы отбирали послойно с глубины 0–5 и 5–20 см массой не более 200 г каждая. При отборе точечных проб

и составлении объединенной пробы была исключена возможность их вторичного загрязнения. Точечные пробы почвы отбирали инструментом, не содержащим металлов. Перед отбором точечных проб стенку прикопки или поверхность керна зачищали ножом из полиэтилена или полистирола либо пластмассовым шпателем.

За основу для пробоподготовки при извлечении тяжелых металлов из образцов почвы для исследования методом АЭС-ИСП были использованы два метода разложения:

- метод разложения царской водкой (ГОСТ 202036-2014);
- метод разложения азотной кислотой (МВИ.МН 3369-2010).

Оборудование, а также мерные емкости для обоих методов, которые находились в контакте с раствором для разложения исследуемого образца, были тщательно вымыты теплой азотной кислотой, разбавленной водой до 10 %, затем 3–4 раза промыты водой 1-го класса (бидистиллированная или деионизованная вода с удельным сопротивлением $\geq 18,2$ МОм/см).

Главный принцип методов разложения пробы основан на минерализации образца кислотой при повышенных температуре и давлении в сосуде (ХР-1500), пронизаемом для микроволнового излучения. Поскольку при проведении процесса микроволнового разложения необходим контроль за потерей веса, сосуды с образцами и кислотой взвешивали с точностью до 0,01 г перед началом и в конце процесса микроволнового разложения (после охлаждения). Если вес образца изменился более чем на 10 %, устанавливалась и устранялась причина потери веса, после чего процедура минерализации проводилась заново.

При пробоподготовке почвы для обоих методов брали навеску гомогенизированного образца не более 0,5 г (фракция ≤ 1 мм), в соответствии с инструкцией по безопасной эксплуатации микроволновой системы СЕМ MARS 5, взвешенную с точностью отсчета 0002 г. В соответствии с ГОСТ ISO 11464–2015, исследуемый образец почвы подвергался дроблению, когда земля еще сырая и рыхлая, и затем еще раз после сушки перед просеиванием образца через сито. Пробы почвы для химического анализа высушены до воздушно-сухого состояния, а для получения представительных аналитических проб с определенной массой применяли метод квартования. Затем пробу количественно переносили в сосуд для микроволнового разложения (ХР-1500). Если образец содержал легко летучие или легко окисляемые органические вещества, навеска составляла не более 0,1 г, при этом необходимо наблюдать за протеканием реакции в сосуде перед тем, как его закрыть. Если видимой реакции не наблюдается, можно довести навеску до 0,25 г.

Метод разложения почвы азотной кислотой МВИ. МН 3369-2010 предназначен для определения содержания Al, V, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn. По данной методике к образцу почвы (навеска 0,5 г) добавляют $10 \pm 0,1$ мл концентрированной азотной кислоты. При меньшей навеске образца количество кислоты пропорционально уменьшают.

Метод разложения царской водкой (ГОСТ 202036-2014) предназначен для определения: Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Li, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Se, P, Ag, Sn, S, Sr, Tl, Ti, V, Zn. Исходя из рекомендованной максимальной навески почвы, которая не должна превышать массу 0,5 г при микроволновой экстракции в системы СЕМ MARS 5, во время эксперимента в образец почвы (навеска 0,5 г) добавляли $2,5 \pm 0,1$ мл концентрированной азотной кислоты, а затем еще $7,5 \pm 0,1$ мл соляной кислоты. Отношение объема анализируемого образца к царской водке должен быть приблизительно 1:3 (допускается соотношение 1:4). При меньшей навеске образца количество кислоты пропорционально уменьшают.

Сосуд плотно закрывают внутренней и внешней крышками и распределяют в роторе микроволновой системы СЕМ MARS 5 симметрично с установкой параметров (табл. 1). Максимальный объем жидкости в сосуде не должен превышать половины объема сосуда.

Таблица 1

Условия для микроволнового разложения образцов почвы

Table 1

Conditions for microwave decomposition of soil samples

Параметры	Условия для микроволнового разложения воды
Температура	180 °C
Мощность	1600 W
Давление	400 PSI
Время нагрева до заданной температуры	10 мин
Время удержания при заданной температуре (HOLD)	20 мин
Время охлаждения	10 мин

После завершения процесса разложения сосуда оставались в системе для охлаждения 10 мин, затем из помещали в вытяжной шкаф для дальнейшего охлаждения в течение 20 мин во избежание термических и кислотных ожогов. После полного охлаждения проба фильтровалась через обеззоленный фильтр (синяя лента). Жидкую фракцию количественно переносили в соответствующую мерную колбу и доводили до метки деионизованной водой. Выбор мерной колбы осуществлялся таким образом, чтобы значение концентрации определяемого металла находилось в пределах калибровочного диапазона, в данном эксперименте применялись пластиковые колбы на 100 мл. При расчете концентрации тяжелых металлов в пробе учитывалось изменение объема пробы в процессе пробоподготовки.

Концентрацию определяемого элемента в анализируемых пробах почвы вычисляли по формуле

$$C = \frac{C_k \times V \times K \times n}{m}, \quad (1)$$

где C – концентрация металла в твердой матрице (мг/кг); C_k – среднее по трем измерениям значение концентрации металла (мг/л); V – объем пробы, полученный при пробоподготовке (мл); K – коэффициент пересчета на абсолютно сухую навеску; n – степень разбавления подготовленной пробы; m – масса воздушно-сухой пробы, взятой для анализа (г). Если после пробоподготовки анализируемую пробу не разбавляют, то $n = 1$.

Содержание целевых компонентов в ряде случаев должно приводиться в мг/кг абсолютно сухой пробы. Для этого необходимо определить коэффициент пересчета K , определяемый по формуле

$$K = \frac{M_2}{M_1}, \quad (2)$$

где M_1 – масса пробы в воздушно-сухом состоянии; M_2 – масса абсолютно сухой пробы.

Коэффициент пересчета (K) определяют экспериментально, при взвешивании навески M_1 (около 5 г, взвешенной с точностью отсчета 0,0002 г), в воздушно-сухом состоянии и высушивании ее при температуре 105 ± 2 °C до постоянной массы M_2 . Процедура доведения до постоянной массы осуществлялась путем первичного высушивания образца в бюксе с открытой крышкой в течение 4 ч, охлаждения бюкса с закрытой крышкой в эксикаторе, заполненном хлористым кальцием, затем взвешивания с точностью отсчета 0,0002 г. Процедура высушивания, охлаждения и взвешивания повторяется до получения постоянной массы навески образца (разница в массах после повторного высушивания не должна превышать 0,0004 г).

В процессе пробоподготовки применялась азотная кислота (химически чистая) $\rho(\text{HNO}_3) \approx 1,40$ г/мл с массовой долей 65 %, перекись водорода (химически чистая) $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) \approx 1,45$ г/мл с массовой долей 30 %, соляная кислота (химически чистая) $\rho(\text{HCl}) \approx 1,16$ г/мл с массовой долей 37 %, вода 1 класса (бидистиллированная или деионизованная) с удельным сопротивлением $\geq 18,2$ МОм/см в соответствии с ISO 3696. Проверку чистоты реактивов проводили при помощи испытания с «холостой пробой». Каждая партия наконечников поршневых пипеток (дозаторов) и используемые пластиковые сосуды, которые применялись в течение всего эксперимента, были протестированы на загрязнение.

Результаты исследования и их обсуждение

Валовое содержание тяжелых металлов, используемых при экологическом мониторинге почв, является одним из основных показателей химического состава. Валовое содержание используют при определении степени загрязнения почв как для сравнения с фоновыми уровнями или ПДК, так и для определения доли каких-либо форм соединений тяжелых металлов.

Согласно имеющейся в научной литературе информации, эффективность методов кислотного разложения по степени воздействия на почву возрастает в следующем порядке: разложение кипячением в открытой посуде → разложение в автоклаве → разложение в микроволновой печи. Это обусловлено тем, что при разложении кипячением образца смесью кислот в открытой системе происходит потеря элементов из-за улетучивания, а также из-за вторичного их поглощения нерастворимым остатком почвы, содержащим большое количество реакционноспособных по отношению к тяжелым металлам гидроксидов железа. Разложение в автоклавах снижает потери от улетучивания и повышает степень разложения (особенно при использовании микроволновой печи) [8].

С целью определения наиболее эффективного типа экстракции для извлечения вышеуказанных тяжелых металлов из образца почвы была предусмотрена следующая схема опыта (табл. 2) с экстракцией стандартного образца почвы (ГОСТ 7185-95) в микроволновой системе разложения (CEM MARS 5).

Данный эксперимент выполнен с использованием оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой *Thermo Fisher iCAP 6300 DUO* на приборной базе управления физико-химических и взрывотехнических экспертиз Центрального аппарата Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь.

Таблица 2

Схема эксперимента с типами экстракции

Table 2

Experimental scheme with extraction types

Проба	Вид экстракции	Количество образца почвы, г	Конечный объем исследуемой пробы, мл
1	HNO ₃ (6,25 мл) + H ₂ O (25 мл) + H ₂ O (3 мл) после извлечения из микроволновой системы	0,5	100
2	HNO ₃ (2,5 мл) + HCl (7,5 мл) + H ₂ O (25 мл) + H ₂ O (3 мл) после извлечения из микроволновой системы	0,5	100
3	HNO ₃ (6,25 мл) + H ₂ O (25 мл) + H ₂ O ₂ (3 мл) после извлечения из микроволновой системы	0,5	100
4	HNO ₃ (2,5 мл) + HCl (7,5 мл) + H ₂ O (25 мл) + H ₂ O ₂ (3 мл) после извлечения из микроволновой системы	0,5	100
5	HNO ₃ (16 мл) + H ₂ O (16 мл) + H ₂ O ₂ (3 мл) после извлечения из микроволновой системы	0,5	100
6	HNO ₃ (16 мл) + H ₂ O (16 мл) + H ₂ O (3 мл) после извлечения из микроволновой системы	0,5	100
7	HNO ₃ (10 мл) + H ₂ O ₂ (3 мл) после извлечения из микроволновой системы + H ₂ O (87 мл)	0,5	100
8	HNO ₃ (10 мл) + H ₂ O (90 мл) после микроволновой экстракции)	0,5	100

Рассчитанная для каждого типа экстракции концентрация тяжелых металлов в стандартном образце почвы ГОСТ 7185-95 по формуле 1 представлена в табл. 3.

Таблица 3

Средняя концентрация элемента в стандартном образце почвы, мг/кг

Table 3

Average concentration of the element in a standard soil sample, mg/kg

Химический элемент и выбранная к нему аналитическая линия, нм		Средняя концентрация элемента в образце почвы по трем измерениям, мг/кг							
		Проба 1	Проба 2	Проба 3*	Проба 4*	Проба 5*	Проба 6	Проба 7*	Проба 8
Ag	328,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Al	396,1	54648,0	87627,0	54748,1	118820	74957,2	53161,3	19952	18104,6
B	208,9	60,7300	75,1500	40,8300	131,080	67,7700	0,0000	6,7800	0,8200
Ba	455,4	3403,20	6055,46	3379,40	8005,30	4558,79	3511,38	1235,32	1112,88
Bi	306,7	0,0000	0,0000	0,0000	24,380	38,2900	45,0300	31,1100	8,8900
Ca	315,8	14983,9	3988,31	2310,18	25783,2	30559,5	23022,5	2604,42	5006,62
Cd	214,4	1,1700	1,7500	1,0500	2,5500	1,4900	2,6300	1,0400	0,8900
Co	228,6	2,2200	21,3700	19,8900	63,2700	38,9700	33,1400	9,7100	1,0200
Cr	267,7	0,0000	65,280	41,2200	237,670	216,570	128,910	27,6700	0,0000
Cu	324,7	33,1100	58,3900	25,5900	70,3600	46,2900	27,0300	9,9600	8,8900
Fe	259,9	38607,1	59958,7	39551,1	73659,1	56592,7	37624,2	13338,8	12433,1
Ga	294,3	17,750	30,010	17,450	45,1500	25,430	15,140	6,1300	5,6400
Hg	184,9	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
In	230,6	2,9200	6,4200	2,2200	6,0900	8,5700	1,1400	0,0000	0,0000
K	766,4	10480,7	16300,4	9937,43	21334,9	12000,2	9643,80	3872,89	3467,63

Окончание табл. 3

Ending Table 3

Химический элемент и выбранная к нему аналитическая линия, нм		Средняя концентрация элемента в образце почвы по трем измерениям, мг/кг							
		Проба 1	Проба 2	Проба 3*	Проба 4*	Проба 5*	Проба 6	Проба 7*	Проба 8
Li	670,7	49,0500	86,9500	51,3000	136,280	67,4300	43,940	15,2700	14,4200
Mg	285,2	9368,38	14944,5	9447,86	20262,4	13185,4	8487,76	3110,77	2887,19
Mn	257,6	1584,40	2790,77	1627,87	3832,41	2585,50	1452,89	523,770	476,260
Na	589,5	817,92	558,070	0,0000	5189,76	843,870	0,0000	0,0000	0,0000
Ni	231,6	61,1400	95,7700	41,3800	127,420	78,280	45,890	8,0200	13,5600
Pb	220,3	0,0000	98,6900	0,0000	172,85	78,2800	8,0000	0,0000	0,0000
Se	196,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
V	310,2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
As	189,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Sb	206,8	0,0000	0,0000	36,3400	52,4100	20,9100	738,960	0,0000	0,0000
Sn	235,4	5211,14	9885,87	4770,77	15995,5	10784,3	19197,6	7028,33	6477,62
Sr	407,7	78,2500	143,650	29,2000	208,860	110,860	82,8600	27,7800	25,1100
Tl	190,8	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Zn	213,8	136,530	263,010	159,330	386,140	250,850	159,770	25,4900	42,5300

На рис. 1 и 2 графически представлено влияние типа экстракции на извлечение химических элементов из исследуемой пробы стандартного образца почвы.

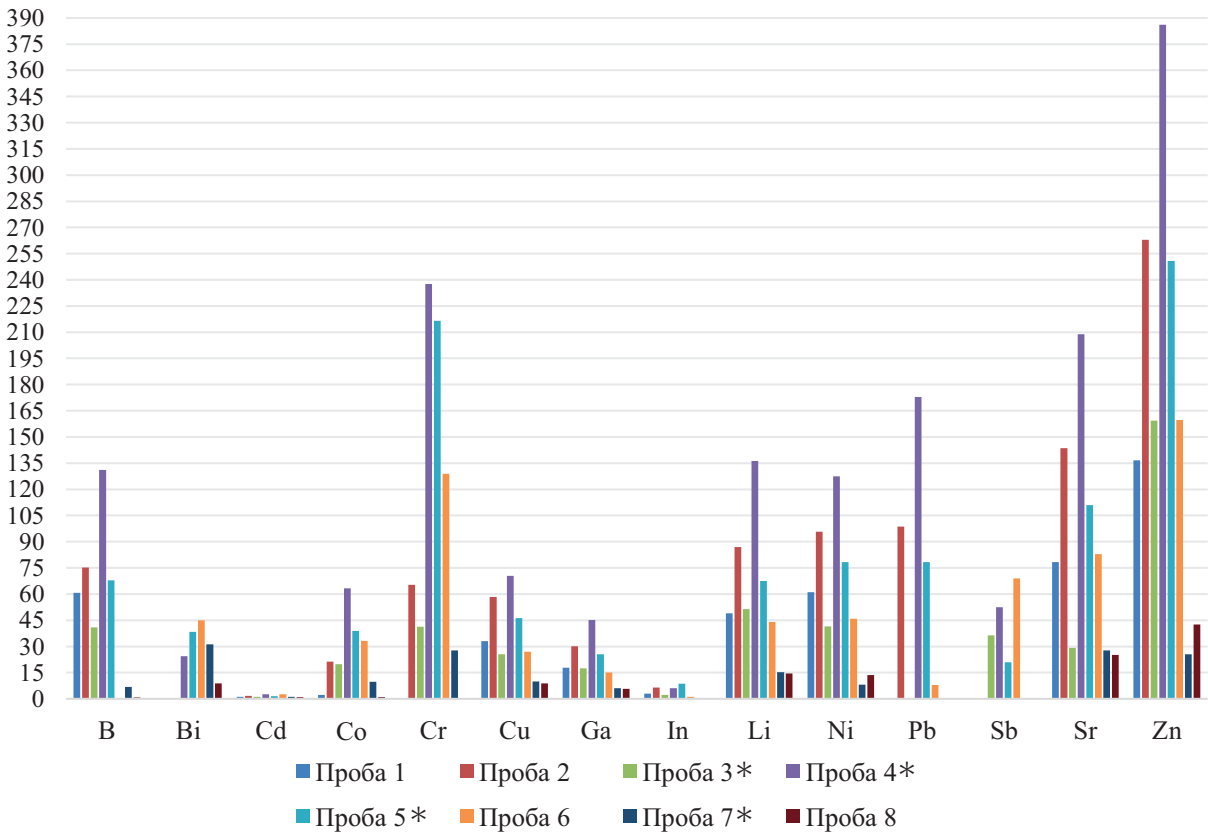


Рис. 1. Содержание химических элементов в стандартном образце почвы в зависимости от вида экстракции (концентрация менее 390 мг/кг)

Fig. 1. Content of chemical elements in a standard soil sample depending on the type of extraction (concentration of less than 390 mg/kg)

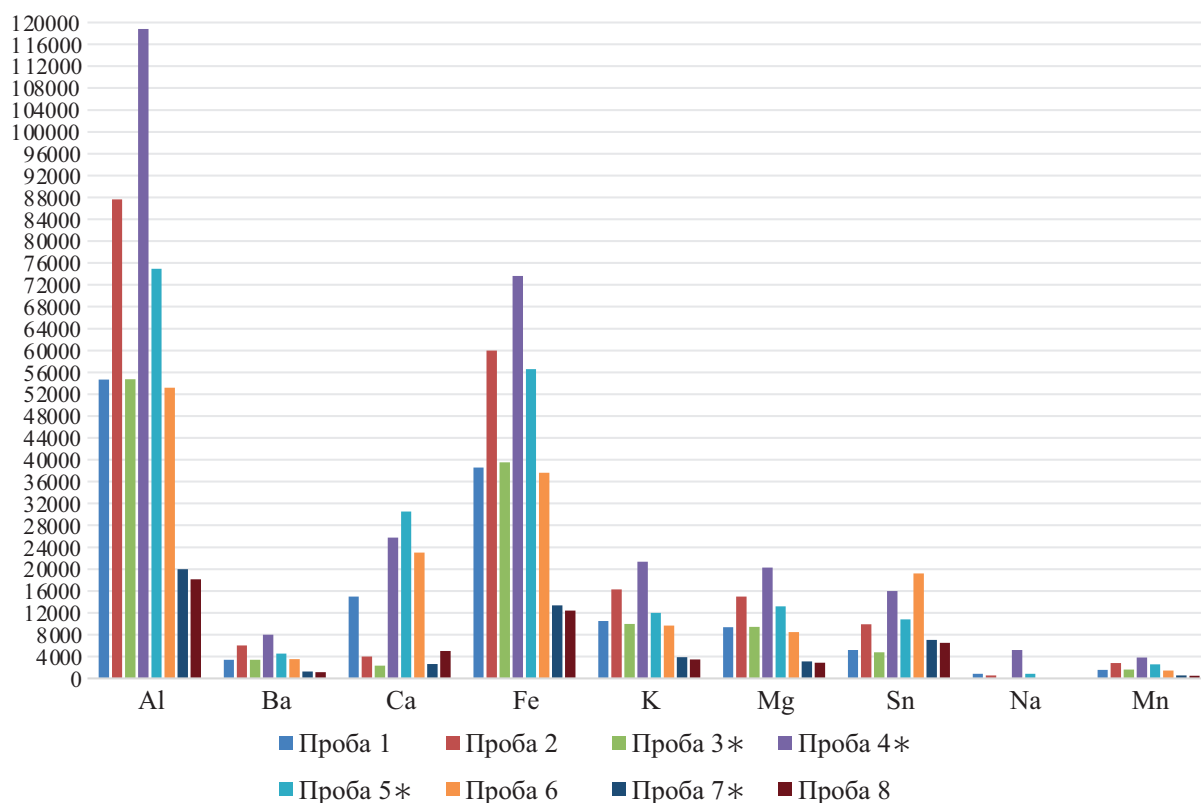


Рис. 2. Содержание химических элементов в стандартном образце почвы в зависимости от вида экстракции (концентрация более 390 мг/кг)

Fig. 2. Content of chemical elements in a standard soil sample depending on the type of extraction (concentration of more than 390 mg/kg)

Для проверки точности измерения прибора, чистоты лабораторной посуды и определения фонового значения применяемых реагентов были проанализированы холостые пробы и лабораторный контрольный образец (ЛКО) (табл. 4).

Таблица 4

Результаты контроля фона химических элементов в реагентах

Table 4

Results of background control of chemical elements in reagents

Химический элемент и выбранная к нему аналитическая линия, нм		Средняя концентрация элемента в холостых образцах и ЛКО, по трем измерениям, мг/л							
		H ₂ O 1 класса	H ₂ O ₂ 30 %	HNO ₃ (1 %)	HNO ₃ +HCl+H ₂ O	HNO ₃ (х. ч.) 65 %	HCl (х. ч.) 37 %	HNO ₃ +H ₂ O	ЛКО (1 мг/л)
Ag	328,0	0,0000	0,0000	1,7450	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,9542
Al	396,1	0,0000	0,0235	0,1188	0,0233	0,0229	0,0855	0,0148	1,0212
B	208,9	0,0020	0,0423	0,0451	0,0000	0,0164	0,0205	0,0000	1,2349
Ba	455,4	0,0000	0,0000	0,5092	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,1918
Bi	306,7	0,1915	0,0162	0,0639	0,0997	0,0000	0,0000	0,0988	1,2181
Ca	315,8	0,0000	0,0000	25,180	22,870	0,0000	37,280	45,630	1,3845
Cd	214,4	0,0000	0,0000	0,0002	0,0001	0,0004	0,0003	0,0000	1,1117
Co	228,6	0,0000	0,0002	0,0000	0,0119	0,0008	0,0033	0,0372	1,1550
Cr	267,7	0,0000	0,0224	0,1195	0,0822	0,0000	0,1165	0,1938	1,1745
Cu	324,7	0,0005	0,0017	0,0025	0,0051	0,0030	0,0062	0,0003	1,2715

Окончание табл. 4

Ending Table 4

Химический элемент и выбранная к нему аналитическая линия, нм		Средняя концентрация элемента в холостых образцах и ЛКО, по трем измерениям, мг/л							
		H ₂ O 1 класса	H ₂ O ₂ 30 %	HNO (1 %)	HNO ₃ +HCl+ H ₂ O	HNO ₃ (х. ч.) 65 %	HCl (х. ч.) 37 %	HNO ₃ +H ₂ O	ЛКО (1 мг/л)
Fe	259,9	0,0000	0,1753	0,0691	0,1828	0,0413	0,5947	0,0451	1,1312
Ga	294,3	0,0000	0,0000	0,0012	0,0015	0,0005	0,0004	0,0006	1,1358
Hg	184,9	0,0000	0,0000	0,0374	0,0000	0,1328	0,0000	0,0000	1,1616
In	230,6	0,0000	0,0000	0,0019	0,0000	0,0020	0,0000	0,0000	1,1061
K	766,4	0,0000	0,1037	0,0428	0,0387	0,2694	0,1418	0,0018	0,9342
Li	670,7	0,0000	0,0001	0,0002	0,0013	0,0000	0,0053	0,0010	1,0748
Mg	285,2	0,0000	0,1709	0,1185	0,1352	0,0153	0,2914	0,1766	1,1771
Mn	257,6	0,0000	0,0311	0,0023	0,0035	0,0063	0,0090	0,0047	1,2657
Na	589,5	0,0013	1,4680	0,0184	6,4170	0,2522	6,4170	0,0033	0,9560
Ni	231,6	0,0001	0,0117	0,0024	0,0136	0,0040	0,0529	0,0023	1,2256
Pb	220,3	0,0000	0,0000	0,2087	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,3303
Se	196,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,2333
V	310,2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,1271
As	189,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,9251
Sb	206,8	0,0000	0,0024	0,0383	0,0000	0,0564	0,2210	8,0120	1,1077
Sn	235,4	0,0000	0,0165	0,0592	2,4720	0,1572	0,2722	0,0539	1,0732
Sr	407,7	0,0000	0,0000	0,0000	0,0963	0,0000	0,0000	0,0000	0,7129
Tl	190,8	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,1750
Zn	213,8	0,0020	0,0054	0,0252	0,0000	0,0090	0,1503	0,0272	1,2128

Таблица 5

Схема эксперимента с типами экстракции

Table 5

Experimental scheme with extraction types

Проба	Вид экстракции	Количество образца почвы	Конечный объем исследуемой пробы
1	0,5 г + 2,5 мл HNO ₃ + 7,5мл HCl+ 90 мл H ₂ O (после извлечения из микроволновой системы)	0,5 г	100 мл
2	0,5 г + 10 мл HNO ₃ + 90 мл H ₂ O (после извлечения из микроволновой системы)	0,5 г	100 мл
3	0,5 г + 10 мл HNO ₃ + 3 мл H ₂ O ₂ (после извлечения из микроволновой системы) + 87 мл H ₂ O	0,5 г	100 мл
4	0,5 г + 2,5 мл HNO ₃ + 7,5мл HCl + 3 мл H ₂ O ₂ (после извлечения из микроволновой системы) + 87 мл H ₂ O	0,5 г	100 мл

Рассчитанная (формула 1) для каждого типа экстракции концентрация тяжелых металлов в образцах почвы, отобранных около подземного перехода станции метро Автозаводская, представлена в табл. 6.

Таблица 6

Средняя концентрация элемента в образце почвы, мг/кг

Table 6

Average concentration of the element in the soil sample, mg/kg

Химический элемент	Выбранная аналитическая линия, нм	Средняя концентрация элемента в анализируемых пробах с учетом разбавления, мг/кг			
		Проба 1	Проба 2	Проба 3*	Проба 4*
Ag	328,0	491,7264	241,3065	0,0000	0,0000
Al	396,1	93323,41	63688,08	73289,82	73306,66
B	208,9	119,6627	77,0675	0,0000	0,0000
Ba	455,4	7262,969	1967,302	2508,161	2508,161
Bi	306,7	201,881	198,711	198,909	200,693
Ca	315,8	10514,9	1247,143	23342,5	9244,9
Cd	214,4	4,1605	2,5755	2,9718	3,1699
Co	228,6	0,0000	4,9529	7,9247	0,0000
Cr	267,7	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cu	324,7	33,6799	14,0663	14,0663	23,5759
Fe	259,9	53600,4	39697,1	44560,3	44833,1
Ga	294,3	26,5477	18,2268	20,8023	22,5853
Hg	184,9	88,3602	0,0000	0,0000	0,0000
In	230,6	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
K	766,4	9436,71	7079,31	8042,76	8115,86
Li	670,7	52,8972	35,2648	40,6140	41,2083
Mg	285,2	8951,72	7528,05	8843,74	8761,72
Mn	257,6	2134,31	1589,10	1751,16	1748,78
Na	589,5	762,750	0,000	0,000	2376,810
Ni	231,6	52,5010	20,2079	0,5944	22,9816
Pb	220,3	1269,93	0,0000	0,0000	0,0000
Se	196,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
V	310,2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
As	189,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Sb	206,8	0,0000	1064,88	1130,06	0,0000
Sn	235,4	27510,7	15488,8	18289,2	23079,8
Sr	407,7	121,2476	0,0000	0,0000	49,7274
Tl	190,8	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Zn	213,8	254,382	227,438	238,929	185,041

На рис. 3 и 4 графически представлено влияние типа экстракции на извлечение химического элемента из исследуемой пробы почвы.

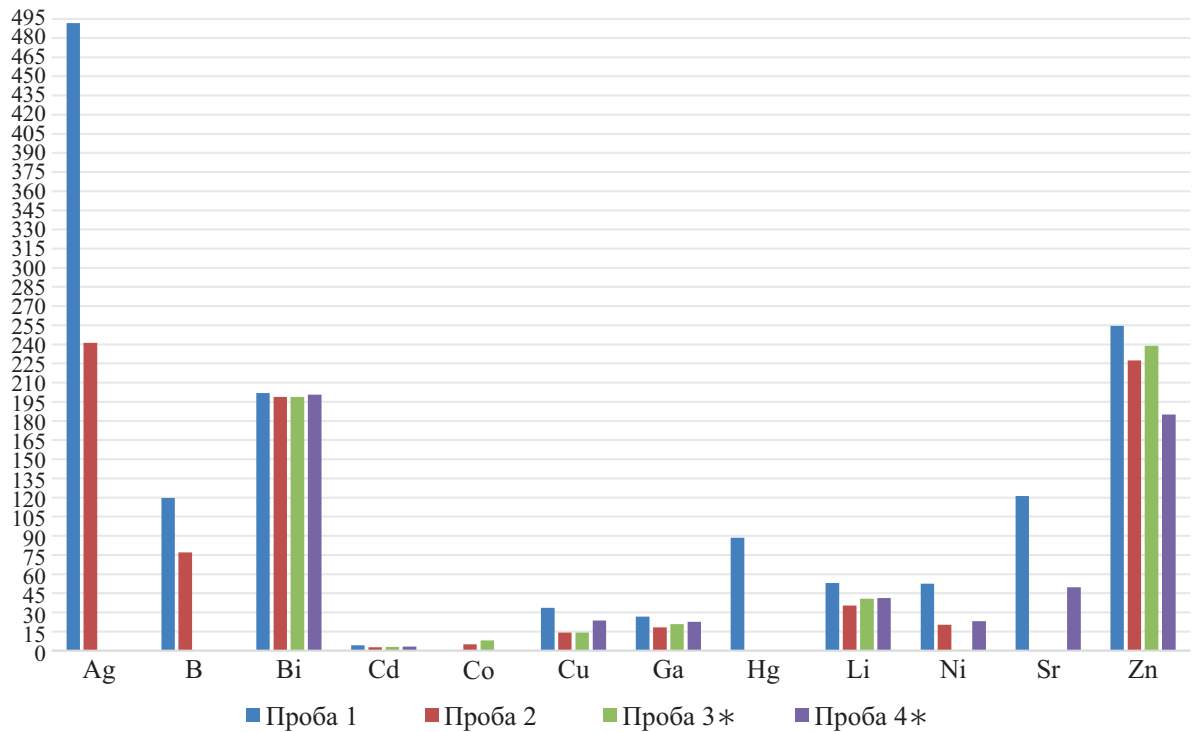


Рис. 3. Химические элементы пробы в зависимости от вида экстракции (концентрация менее 495 мг/кг)

Fig. 3. Chemical elements of the sample depending on the type of extraction (concentration of less than 495 mg/kg)

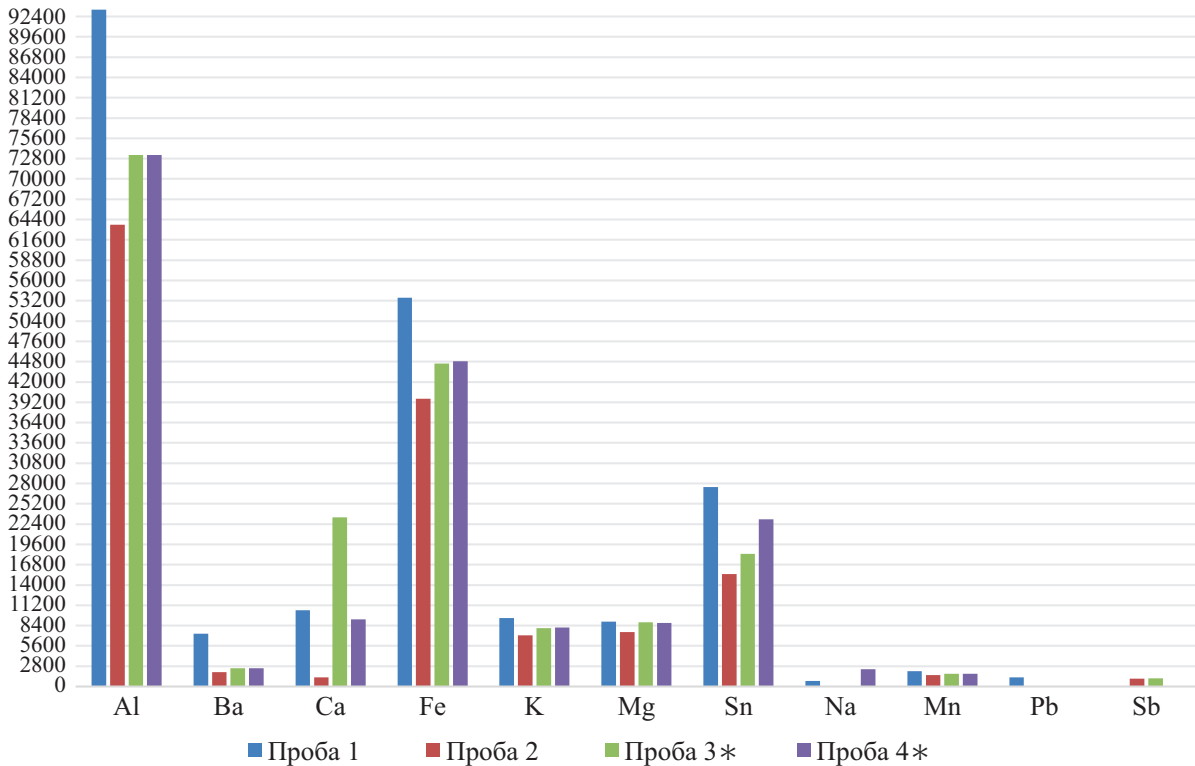


Рис. 4. Химические элементы пробы в зависимости от вида экстракции (концентрация более 495 мг/кг)

Fig. 4. Chemical elements of the sample depending on the type of extraction (concentration of more than 495 mg/kg)

Заклучение

В ходе проведения исследований установлено, что наиболее эффективным способом экстракции тяжелых металлов (химических элементов) из почвы в раствор является экстракция с использованием метода

разложения царской водкой, который позволяет перевести в раствор Ag, Al, As, B, Ba, Bi, Ga, In, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, V, Zn.

Метод разложения тяжелых металлов (химических элементов) азотной кислотой дает приемлемые результаты разложения для оценки загрязнения почв тяжелыми металлами (Ag, Al, As, B, Ba, Bi, Ga, In, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, V, Zn) и может применяться при отсутствии иных альтернатив пробоподготовки. Экстракция проб в азотной кислоте при добавлении 30%-ной перекиси водорода существенно повышает окислительные способности азотной кислоты и позволяет исключить загрязнение проб посторонними веществами.

Библиографические ссылки

1. Илларионова ЕА, Сыроватский ИП, Митина АЭ. *Химико-токсикологический анализ тяжелых металлов*. Иркутск: ИГМУ; 2022. 63 с.
2. Галева ЭИ Холин КВ, Нефедьев ЕС. Возможности атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. *Вестник Казанского технологического университета*. 2013;9:63–64.
3. Kaltrina J, et al. Determination of heavy metals by ICP-AES in the agricultural soils surrounding Kosovo's power plants. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2016;25(5):1312–1320.
4. Mohammadi A, Faraji M, Mansour SN, Abdolahnejad A, Miri M. Spatial analysis of heavy metals in surface soil, NW Iran. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2020;103(1):1–10.
5. Nyika JA, Onyari E, Dinka MO, Mishra SB. Comparison of Reproducibility of Inductively Coupled Spectrometric Techniques in Soil Metal Analyses. *Air, Soil and Water Research*. 2019;12:1–9.
6. Elsheikh MA, Mahmoud MHH, Momen AA. Determination of Selected Toxic Trace Elements in Agricultural Soil and Wells Water Samples by ICP-OES. *Oriental journal of chemistry*. 2017;33(5):2263–2270.
7. Ahmad W, Alharthy RD, Ahmed ZM. Toxic and heavy metals contamination assessment in soil and water to evaluate human health risk. *Scientific Reports*. 2021;1:1–11.
8. Водяницкий ЮН, Ладонин ДВ, Савичев АТ. *Загрязнение почв тяжелыми металлами*. Москва: Россельхозакадемия; 2012. 304 с.

References

1. Illarionova EA, Syrovatsky IP, Mitina AE. *Khimiko-toksikologicheskii analiz tyazhelykh metallov* [Chemical-toxicological analysis of heavy metals]. Irkutsk: IGMU; 2022. 63 p. Russian.
2. Galeva EI, Kholin KV, Nefediev ES. *Vozmozhnosti atomno-emissionnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi* [Possibilities of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma]. *Bulletin of the Kazan Technological University*. 2013;9:63–64. Russian.
3. Kaltrina J, et al. Determination of heavy metals by ICP-AES in the agricultural soils surrounding Kosovo's power plants. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2016;25(5):1312–1320.
4. Mohammadi A, Faraji M, Mansour SN, Abdolahnejad A, Miri M. Spatial analysis of heavy metals in surface soil, NW Iran. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2020;103(1):1–10.
5. Nyika JA, Onyari E, Dinka MO, Mishra SB. Comparison of Reproducibility of Inductively Coupled Spectrometric Techniques in Soil Metal Analyses. *Air, Soil and Water Research*. 2019;12:1–9.
6. Elsheikh MA, Mahmoud MHH, Momen AA. Determination of Selected Toxic Trace Elements in Agricultural Soil and Wells Water Samples by ICP-OES. *Oriental journal of chemistry*. 2017;33(5):2263–2270.
7. Ahmad W, Alharthy RD, Ahmed ZM. Toxic and heavy metals contamination assessment in soil and water to evaluate human health risk. *Scientific Reports*. 2021;1:1–11.
8. Vodyanitsky YN, Ladonin DV, Savichev AT. *Zagryaznenie pochv tyazhelymi metallami* [Soil pollution with heavy metals]. Moscow: Russian Agricultural Academy; 2012. 304 p. Russian.

Статья поступила в редколлегию 11.01.2024.
Received by editorial board 11.01.2024.