

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ХИМИЗАЦИИ С ГОСХИМИКОММИССИЕЙ МСХ РФ

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АГРОХИМИЧЕСКОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
(ЦИНАО)

УТВЕРЖДАЮ

Зам. министра сельского
хозяйства Российской Федерации

А.Г.Ефремов

"26" февраля 1993 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МЫШЫКА В ПОЧВАХ
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Москва - 1993

Методические указания разработаны по заказу Главного управления химизации с Госхимкомиссией МСХ РФ сотрудниками Центрального научно-исследовательского института агрохимического обслуживания сельского хозяйства (ЦИНАО) канд.биол.наук А.А. Гибовой, канд.биол.наук Н.А. Чеботаревой и А.П. Плешковой.

Методические указания предназначены для проектно-изыскательских станций химизации и центров агрохимической службы Российской Федерации при проведении работ по экологическому мониторингу почв.

Отзывы и замечания просим высылать по адресу: 127550, Москва, ул. Прянишникова, 31, корп. 2, ЦИНАО.

© Центральный научно-исследовательский институт агрохимического обслуживания сельского хозяйства
(ЦИНАО), 1993 г.

В В Е Д Е Н И Е

Мышьяк относится к классу высоко опасных загрязняющих веществ [1], содержание которых в окружающей среде, в том числе и в почвах, подлежит нормированию и систематическому контролю. Проведение экологического мониторинга почв требует применения высокочувствительных, надежных и доступных методов анализа.

Определение валового содержания мышьяка обычно включает три этапа: разложение почвы, отделение мышьяка от основы и определение его концентрации в растворе.

Для разложения почвы широко применяют метод мокрого разложения, основанный на взаимодействии почвы с концентрированными минеральными кислотами при нагревании. Нами за основу взят универсальный окислительный реагент – смесь азотной и серной кислот, используемый для минерализации различных материалов [2]. Подобраны соотношение кислот и режим нагревания, позволяющие сравнительно быстро и без потерь мышьяка достичь разложения почвы.

Последующее выделение мышьяка из раствора минерализата чаще всего проводят путем дистилляции в виде арсина [3, 4]. Этот прием рекомендуется в данной методике, так как позволяет отделять как макро-, так и микроколичества мышьяка. Были уточнены параметры дистилляционного аппарата и условия дистилляции, сокращено количество дозаций реагентов, что позволило упростить и сократить время данной процедуры.

После проведения дистилляции мышьяк обычно определяют фотометрическими методами. Среди них предпочтение отдают методам мышьяковомолибденовой и сурьмяномышьяковомолибденовой сини [3-7].

Метод мышьяковомолибденовой сини относится к числу классических методов и разные варианты его используются для анализа разнообразных объектов, в том числе и почв. Недостатком этого метода является длительное время восстановления молибоарсена до молибденовой сини при комнатной температуре. Для ускорения реакции необходимо нагревать растворы, что усложняет проведение анализа.

Метод сурьмяномышьяковомолибденовой сини похож на предыдущий, но несколько проще. Использование аскорбиновой кислоты и соли сурьмы ускоряет восстановление молибоарсена и позволяет

быстро получить окраску при комнатной температуре. Однако в этом методе используются более дефицитные реагенты.

Оба метода достаточно чувствительны, показали хорошие метрологические характеристики не требуют сложного оборудования и могут быть рекомендованы для массовых анализов.

1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Сущность метода заключается в разложении пробы почвы смесью азотной и серной кислот, отделении мышьяка отгонкой в виде арсина и конечном определении мышьяка в виде мышьяковомолибденовой или сурьмянно-мышьяковомолибденовой сини.

2. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Отбор проб по ГОСТ 17.4.3.01 и ГОСТ 17.4.4.02.

3. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Плитка электрическая с регулятором нагрева.

Баня водяная.

Штатив для пробирок.

Прибор для отгонки мышьяка, состоящий из колбы конической по ГОСТ 25336 вместимостью 250 см³, стеклянной пробки с расширением для ваты, пропитанной уксусно-кислым свинцом, стеклянной трубки с внутренним диаметром 1 мм, нижний конец которой оттянут в капилляр диаметром около 0,5 мм, и пробирки стеклянной или цилиндра вместимостью 10 см³ и внутренним диаметром около 10 мм для поглощающего раствора (см. рис. на с. 12).

Стаканы из термостойкого стекла по ГОСТ 25336 вместимостью 100 см³.

Стекла часовые.

Колбы мерные по ГОСТ 1770 2-го класса точности вместимостью 50, 100 и 1000 см³.

Пипетки по ГОСТ 20292 2-го класса точности вместимостью 1 и 10 см³ и биретка с краном по ГОСТ 20292 2-го класса точности вместимостью 25 см³ для дозирования стандартных растворов.

Дозаторы агрессивных жидкостей с погрешностью дозирования не более 2%, выполненные из материалов, устойчивых к действию применяемых реагентов и не загрязняющих их мыльяком, или пипетки по ГОСТ 20292 2-го класса точности вместимостью 5 см³ с резиновой грушей и цилиндр мерный по ГОСТ 1770 вместимостью 25 см³ для дозирования азотной, серной и соляной кислот в объемах 5 и 20 см³.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 2%, выполненные из материалов, устойчивых к действию применяемых реагентов и не загрязняющих их мыльяком, или боретки с краном по ГОСТ 20292 2-го класса точности вместимостью 10 и 25 см³ для дозирования растворов в объемах 1 и 5 см³.

Капельницы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336.

Вата по ГОСТ 5556.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х.ч.

Кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч. и раствор с массовой долей 10%.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч.

Кислота аскорбиновая по ГОСТ 4815, ч.д.а.

Калий йодистый по ГОСТ 4232, х.ч.

Йод (I_2) по ГОСТ 4159, ч.д.а.

Олово двуххлористое 2-водное ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) по ГОСТ 36, х.ч.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027, х.ч., раствор массовой концентрации 150 г/дм³.

Аммоний молибденовокислый 4-водный $[NH_4]_6Mo_7O_24 \cdot 4H_2O$ по ГОСТ 3765, х.ч.

Калий сурьмяновинноокислый, 0,5-водный (калий-антимоний винноокислый) $[K_5(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0,5H_2O]$.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841, ч.д.а., раствор с массовой долей 1%.

Цинк гранулированный по ГОСТ 989, х.ч.

Натрий пиросернистокислый ($Na_2S_2O_5$) по ГОСТ 10575, ч.д.а.

Лигидрид мыльяковистый (As_2O_3) по ГОСТ 1973.

Натрий углекислый кислый ($NaHCO_3$) по ГОСТ 4201, х.ч., раствор с массовой долей 4%.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х.ч., раствор массовой концентрации 2 моль/дм³.

Фенолфталеин по ГОСТ 5850, ч.д.а., спиртовой раствор с мас-
совой долей 1%.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

П р и м е ч а н и е. Допускается использовать аппаратуру,
мерную посуду и другие средства измерений, имеющие такие же или
лучшие технические и метрологические характеристики.

4. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

4.1. Подготовка прибора для отгонки мышьяка

Прибор собирают в соответствии с чертежом. Перед употребле-
нием прибор промывают разбавленной азотной кислотой (1:1) и во-
дой.

4.2. Приготовление ваты, пропитанной раствором уксуснокис- лого свинца

Бату пропитывают раствором уксуснокислого свинца и высушива-
ют на стекле на воздухе. Бату хранят в банке с притертой проб-
кой.

4.3. Приготовление раствора серной кислоты концентрации $c(H_2SO_4) = 2,5 \text{ моль/дм}^3$ (5 н)

Серную кислоту смешивают с дистиллированной водой из рас-
чета 140 см³ серной кислоты (пл. 1,835 г/см³) в 1000 см³ полу-
чаемого раствора.

4.4. Приготовление раствора аммония молибденовокислого для определения мышьяка в виде мышьяковомолибденовой сини

(0,30 \pm 0,01) г аммония молибденовокислого 4-водного раство-
ряют в 30 см³ раствора серной кислоты концентрации $c(H_2SO_4) =$
2,5 моль/дм³ и доводят объем раствора водой до 100 см³ в мерной
колбе. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

4.5. Приготовление окрашивающего раствора для определения мышьяка в виде сурьмяновымышьяковомолибденовой сини

(6,0 \pm 0,1) г аммония молибденовокислого 4-водного растворают
в 125 см³ воды. (0,15 \pm 0,01) г сурьмяновиннокислого калия ра-
створяют в 50 см³ воды. Оба раствора объединяют, приливают 500 см³
раствора серной кислоты концентрации $c(H_2SO_4) = 2,5 \text{ моль/дм}^3$ и
доводят объем раствора водой до 1 дм³ в мерной колбе. Раствор
хранят в темной склянке.

Непосредственно перед применением в 100 см³ приготовленного раствора растворяют (0,53±0,01) г аскорбиновой кислоты и хорошо перемешивают.

4.6. Приготовление раствора двуххлористого олова

(40,0±0,1) г двуххлористого олова растворяют при нагревании в 60 см³ концентрированной соляной кислоты. При хранении в раствор добавляют несколько гранул олова.

4.7. Приготовление раствора йодистого калия с массовой долей 15%

(15,0±0,1) г йодистого калия растворяют в 85 см³ воды. Раствор хранят не более недели.

4.8. Приготовление восстановливающего раствора

Смешивают 20 см³ раствора йодистого калия с массовой долей 15%, 10 см³ раствора двуххлористого олова и 170 см³ концентрированной соляной кислоты. Восстановливающий раствор готовят непосредственно перед использованием.

4.9. Приготовление раствора натрия пиросернистокислого

(5,0±0,1) г пиросернистокислого натрия растворяют в 95 см³ воды. Раствор готовят в день проведения анализа.

4.10. Приготовление запасного поглощающего раствора

(2,54±0,01) г йода и (8,0±0,1) г калия йодистого растворяют примерно в 25 см³ воды и разбавляют водой до 1 дм³ в мерной колбе. Раствор хранят в темной склянке не более трех месяцев.

4.11. Приготовление рабочего поглощающего раствора

Смешивают 10 см³ запасного поглощающего раствора и 4 см³ раствора натрия углекислого кислого с массовой долей 4% и разбавляют водой до 100 см³ в мерной колбе. Раствор готовят в день проведения анализа.

4.12. Приготовление раствора мышьяка массовой концентрации 1 мг/см³ (раствор А)

(1,320±0,001) г мышьяковистого ангидрида растворяют в 15 см³ раствора гидроокиси натрия массовой концентрации 2 моль/дм³, нейтрализуют в присутствии фенолфталеина раствором серной кислоты с массовой долей 10%, прибавляют 10 см³ избытка раствора серной кислоты с массовой долей 10% и доводят объем раствора водой до

1 дм³ в мерной колбе и перемешивают. Раствор хранят не более 1 года.

4.13. Приготовление раствора мышьяка массовой концентрации 100 мкг/см³ (раствор Б)

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ раствора А, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор хранят не более 3 мес.

4.14. Приготовление раствора мышьяка массовой концентрации 1 мкг/см³ (раствор В)

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1 см³ раствора Б, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят в день проведения анализа.

4.15. Приготовление растворов сравнения

В шесть мерных колб вместимостью 50 см³ из бутылки наливают указанные в таблице объемы раствора В, доливают до метки водой и перемешивают. Растворы готовят в день проведения анализа и используют для градуировки фотоэлектроколориметра или спектрофотометра.

Таблица

Номер сравне- ния	Съем раство- ра Б, см ³	Массовая концент- рация мышьяка в растворе сравнения, мкг/см ³	Массовая доля мышьяка в почве (млн ⁻¹) при массе почвы		
			1 г	1	2 г
1	0	0	0	0	0
2	2,0	0,04	2,0	1,0	
3	5,0	0,10	5,0	2,5	
4	10,0	0,20	10,0	5,0	
5	15,0	0,30	15,0	7,5	
6	20,0	0,40	20,0	10,0	

5. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

5.1. Разложение почвы

Навеску почвы массой (1,0-2,0±0,1) г помещают в стакан, приливают 5 см³ концентрированной азотной кислоты, 5 см³ концентри-

рованной серной кислоты и перемешивают. Стакан накрывают часовым стеклом и медленно нагревают суспензию, избегая бурной реакции. Кипячение суспензии продолжают до начала появления белых паров SO_3 . Если к этому времени почва не обесцвеклась, то стакан охлаждают, добавляют 5 см³ азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и снова кипятят содержимое до появления белых паров SO_3 . При необходимости эту операцию повторяют. Разложение заканчивают, когда остаток почвы приобретет белый или светло-серый цвет. После этого для удаления остатков окислов азота и азотной кислоты в охлажденный стакан добавляют, сбрызнув стенки его, 5 см³ воды и нагревают до выделения белых паров SO_3 . Снова охлаждают, добавляют 5 см³ воды и нагревают до выделения белых паров SO_3 .

Одновременно ставят в трех повторениях контрольный опыт, включаящий все стадии анализа, кроме взятия навески почвы.

Причение. Допускается для изложения почвы вместо стаканов и часовых стекол использовать конические колбы или колбы Кельдяля с польми стеклянными пробками или стеклянными воронками, а для нагревания — песчаную баню.

5.2. Дистилляция арсина

Растворы, полученные после разложения почвы, количественно переносят в отгонные колбы, разбавляя водой до 50 см³. Одновременно в другие отгонные колбы помещают по 50 см³ растворов сравнения. Приливают по 20 см³ восстановливающего раствора, приготовленного по п. 4.8, содержащее колб перемешивают и оставляют на 15-20 мин.

В пробирки наливают по 5 см³ рабочего поглощающего раствора.

Затем в стеклянную колбу добавляют 5 г металлического гранулированного цинка, быстро закрывают пробкой с соединительной трубкой, конец трубы погружают в пробирку с поглощающим раствором и проводят дистилляцию при комнатной температуре в течение 45-60 мин. После завершения дистилляции пробирки с поглощающим раствором отсоединяют от дистилляционного прибора и помещают в штатив.

5.3. Определение мыльяка в виде мыльяковомолибденовой сини

В пробирки с дистиллятом добавляют по I капле пиросернисто-кислого натрия, по I см³ раствора молибденовокислого аммония,

приготовленного по п. 4.4, и по 2 капли раствора сернокислого гидразина. Растворы перемешивают после прибавления каждого реактива. Пробирки помещают в кипящую водяную баню, выдерживают в ней в течение 10 мин и охлаждают до комнатной температуры.

Фотометрируют растворы в кюветах с толщиной просвечиваемого слоя 10-20 мм относительно воды при длине волны 840 нм или используя светофильтр с максимумом пропускания в области 820-860 нм.

Если значение оптической плотности анализируемого раствора превышает значение оптической плотности шестого раствора сравнения, аликовоту окрашенного раствора разбавляют водой и повторяют фотометрирование.

5.4. Определение мышьяка в виде сурьмяно-мышьяковомолибденовой сини

В пробирки с дистиллятом добавляют по 1 капле раствора пиросернокислого натрия и перемешивают. Затем добавляют по 1 см³ окрашивающего раствора, приготовленного по п. 4.5, перемешивают и оставляют растворы на 45 мин в темном месте при комнатной температуре. Через 45 мин растворы фотометрируют в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 10-20 мм относительно воды при длине волны 866 нм или используя светофильтр с максимумом пропускания в области 840-870 нм.

Если значение оптической плотности анализируемого раствора превышает значение оптической плотности шестого раствора сравнения, аликовоту окрашенного раствора разбавляют водой и повторяют фотометрирование.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

6.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовые концентрации мышьяка в растворах сравнения в пересчете на массовые доли в анализируемой пробе в млн⁻¹ (мг/кг), а по оси ординат - соответствующие им значения оптической плотности. По градуировочному графику находят массовые доли мышьяка в анализируемой пробе и в растворах контрольного опыта в млн⁻¹.

6.2. Массовую долю мышьяка в почве (Х) в млн⁻¹ вычисляют по формуле:

$$X = Kc - C_1$$

где K - коэффициент, учитывающий разбавление раствора (при анализе неразбавленных растворов $K = 1$, при разбавлении в 2 раза $K = 2$ и т.д.);

C - массовая доля мышьяка в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, млн^{-1} ;

$C_{\text{ср}}$ - среднее арифметическое значений массовой концентрации мышьяка в контрольном опыте в пересчете на массовую долю в пробе, найденное по градуировочному графику, млн^{-1} .

Величина среднего результата контрольного опыта не должна превышать $1/3$ минимальной концентрации мышьяка в растворе сравнения.

За окончательный результат анализа принимают результат единичного определения и выражают его в миллионных долях с точностью до первого десятичного знака.

6.3. Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов двух повторных анализов, выполненных в одной лаборатории при выборочном контроле воспроизводимости при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляют 18% при массовой доле мышьяка до 5 млн^{-1} , 10% - свыше 5 млн^{-1} .

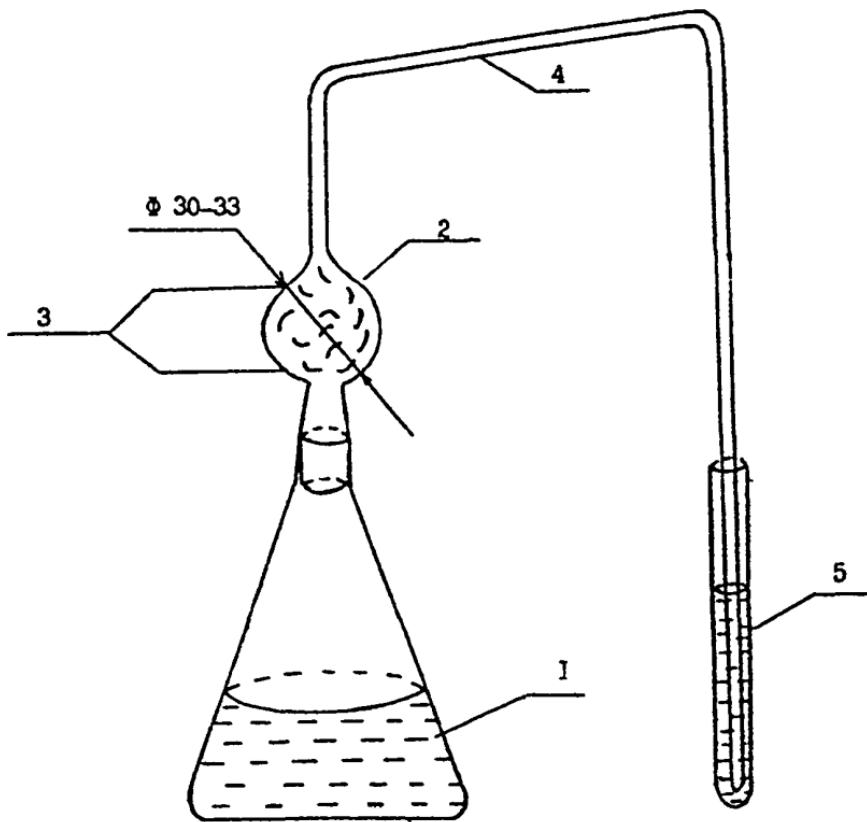
7. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

7.1. При определении мышьяка используют следующие химические реагенты, оказывающие вредное действие на организм человека: мышьяковистый ангидрид, сернокислый гидразин, уксуснокислый свинец, серную, азотную и соляную кислоты. При работе с названными веществами необходимо соблюдать требования безопасности по ГОСТ 12.1.007.

7.2. Химические реагенты, применяемые для анализа, должны храниться в шкафах или боксах, оборудованных вентиляцией, в упакованном виде. Мышьяковистый ангидрид хранят в специальном сейфе.

7.3. Химическая лаборатория должна иметь общую приточно-вытяжную вентиляцию по ГОСТ 12.4.021.

Прибор для отгонки мышьяка



1 - реакционная колба; 2 - расширение для ваты; 3 - вата, пропитанная уксусно-кислым свинцом; 4 - соединительная трубка; 5 - пробирка с поглощающим раствором.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. ГОСТ И7.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. 4 с.
2. Р.Бок. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 428 с.
3. А.А.Немодрук. Аналитическая химия мышьяка. М.: Наука, 1976. 240 с.
4. Е.Сендел. Колориметрические методы определения следов металлов. М.: Мир, 1964. С. 249-267.
5. Н.Г.Зарин, Г.В.Чотузова. Химическое определение мышьяка в почве.//Агрономия. 1979. № 2. С. 141-145.
6. H.G.Small, C.B.McGants. Determination of Arsenic in Flue-Cured Tobacco and in Soils.//Soil Science Society of America Proceedings. 1961. V. 25. № 5. P. 346-348.
7. J.G.Portman, J.F.Riley. Determination of As in sea water, marine plants and silicate and carbonate sediments.//Analit. Chim. Acta, 1964. V. 31. № 6. С. 509.

Подписано к печати 19.03.1993 г.
Объем 0,8 печ.л.

Заказ 1356
Тираж 150 экз.

Типография РАСХН