МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ХИМИЗАЦИИ С ГОСХИМИОМИССИЕЙ 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 МЫШЬЯКА В ПОЧВАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Москва - 1993

gost.e-ecolog.ru

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.Литовой, 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.

ВВЕДЕНИЕ

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 реактивов, что позволило упростить и сократить время данной процедуры.

После проведения дистилляции мышьяк обычно определяют фотометрическими методами. Среди них предпочтение отдают методам мышьяковомолибденовой и сурьяномышьяковомолибденовой 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 молибдоарсената до молибденовой сини при комнатной температуре. Для ускорения реакции необходимо нагревать растворы, что усложняет проведение анализа.

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

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

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

I. 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 сурьмяномышьяковомолибденовой сини.

2. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Отбор проб по ГОСТ I7.4.3.0I и ГОСТ I7.4.4.02.

3. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Весы лабораторные по ГОСТ 24I04 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 $см^3$, стеклянной пробки с расширением для ваты, пропитанной уксуснокислым свинцом, стеклянной трубки с внутренним диаметром I мм, нижний конец которой оттянут в капилляр диаметром около 0,5 мм, и пробирки стеклянной или цилиндра вместимостью I0 $см^3$ и внутренним диаметром около I0 мм для поглощающего раствора (см. рис. на с. I2).

Стаканы из термостойкого стекла по ГОСТ 25336 вместимостью I00 $см^3$.

Стекла часовые.

Колбы мерные по ГОСТ I770 2-го класса точности вместимостью 50, I00 и I000 $см^3$.

Пипетки по ГОСТ 20292 2-го класса точности вместимостью I и I0 $см^3$ и бюретка с краном по ГОСТ 20292 2-го класса точности вместимостью 25 $см^3$ для дозирования стандартных растворов.

Дозаторы агрессивных жидкостей с погрешностью дозирования не более 2%, выполненные из материалов, устойчивых к действию применяемых реактивов и не загрязняющих их мышьяком, или пипетки по ГОСТ 20292 2-го класса точности вместимостью 5 $см^3$ с резиновой грушей и цилиндр мерный по ГОСТ 1770 вместимостью 25 $см^3$ для дозирования азотной, серной и соляной кислот в объемах 5 и 20 $см^3$.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 2%, выполненные из материалов, устойчивых к действию применяемых реактивов и не загрязняющих их мышьяком, или бюретки с краном по ГОСТ 20292 2-го класса точности вместимостью 10 и 25 $см^3$ для дозирования растворов в объемах 1 и 5 $см^3$.

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 (J_2) по ГОСТ 4159, ч.д.а.

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

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027, х.ч., раствор массовой концентрации 150 г/$дм^3$.

Аммоний молибденовокислый 4-водный $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ по ГОСТ 3765, х.ч.

Калий сурьмяновиннокислый, 0,5-водный (калий-антимонил виннокислый) $[K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0,5H_2O]$.

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.

Ангидрид мышьяковистый (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/$дм^3$.

Фенолфталеин по ГОСТ 5850, ч.д.а., спиртовой раствор с массовой долей 1%.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Примечание. 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 употреблением прибор промывают разбавленной азотной кислотой (1:1) и водой.

4.2. Приготовление ваты, пропитанной раствором уксуснокислого свинца

Вату пропитывают раствором уксуснокислого свинца и высушивают на стекле на воздухе. Вату хранят в банке с притертой пробкой.

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

Серную кислоту смешивают с дистиллированной водой из расчета 140 см^3 серной кислоты (пл. 1,835 г/см^3) в 1000 см^3 получаемого раствора.

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

(0,30±0,01) г аммония молибденовокислого 4-водного растворяют в 30 см^3 раствора серной кислоты концентрации $c(H_2SO_4)$ = 2,5 моль/дм^3 и доводят объем раствора водой до 100 см^3 в мерной колбе. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

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

(6,0±0,1) г аммония молибденовокислого 4-водного растворяют в 125 см^3 воды. (0,15±0,01) г сурьмяновиннокислого калия растворяют в 50 см^3 воды. Оба раствора объединяют, приливают 500 см^3 раствора серной кислоты концентрации $c(H_2SO_4)$ = 2,5 моль/дм^3 и доводят объем раствора водой до 1 дм^3 в мерной колбе. Раствор хранят в темной склянке.

Непосредственно перед применением в 100 см^3 приготовленного раствора растворяют (0,53±0,01) г аскорбиновой кислоты и хорошо перемешивают.

4.6. Приготовление раствора двухлористого олова

(40,0±0,1) г двухлористого олова растворяют при нагревании в 60 см^3 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 см^3 воды. Раствор хранят не более недели.

4.8. Приготовление восстанавливающего раствора

Смешивают 20 см^3 раствора йодистого калия с массовой долей 15%, 10 см^3 раствора двухлористого олова и 170 см^3 концентрированной соляной кислоты. Восстанавливающий раствор готовят непосредственно перед использованием.

4.9. Приготовление раствора натрия пиросернистокислого

(5,0±0,1) г пиросернистокислого натрия растворяют в 95 см^3 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 см^3 воды и разбавляют водой до 1 дм^3 в мерной колбе. Раствор хранят в темной склянке не более трех месяцев.

4.11. Приготовление рабочего поглощающего раствора

Смешивают 10 см^3 запасного поглощающего раствора и 4 см^3 раствора натрия углекислого кислого с массовой долей 4% и разбавляют водой до 100 см^3 в мерной колбе. Раствор готовят в день проведения анализа.

4.12. Приготовление раствора мышьяка массовой концентрации 1 мг/см^3 (раствор А)

(1,320±0,001)г мышьяковистого ангидрида растворяют в 15 см^3 раствора гидроокиси натрия массовой концентрации 2 моль/дм^3, нейтрализуют в присутствии фенолфталеина раствором серной кислоты с массовой долей 10%, прибавляют 10 см^3 избытка раствора серной кислоты с массовой долей 10% и доводят объем раствора водой до

I $дм^3$ в мерной колбе и перемешивают. Раствор хранят не более I года.

4.I3. Приготовление раствора мышьяка массовой концентрации I00 мкг/$см^3$ (раствор Б)

В мерную колбу вместимостью I00 $см^3$ помещают I0 $см^3$ раствора А, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор хранят не более 3 мес.

4.I4. Приготовление раствора мышьяка массовой концентрации I мкг/$см^3$ (раствор В)

В мерную колбу вместимостью I00 $см^3$ помещают I $см^3$ раствора Б, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят в день проведения анализа.

4.I5. Приготовление растворов сравнения

В шесть мерных колб вместимостью 50 $см^3$ из бюретки 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 раствора сравнения	Объем раствора Б, $см^3$	Массовая концентрация мышьяка в растворе сравнения, мкг/$см^3$	Массовая доля мышьяка в почве ($млн^{-1}$) при массе почвы	
			I г	2 г
I	0	0	0	0
2	2,0	0,04	2,0	I,0
3	5,0	0,I0	5,0	2,5
4	I0,0	0,20	I0,0	5,0
5	I5,0	0,30	I5,0	7,5
6	20,0	0,40	20,0	I0,0

5. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

5.I. Разложение почвы

Навеску почвы массой (I,0–2,0±0,I) г помещают в стакан, приливают 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, 5 $см^3$ 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 обесцветилась, то стакан охлаждают, добавляют 5 см^3 азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и снова кипятят содержимое до появления белах паров SO_3. При необходимости эту операцию повторяют. Разложение заканчивают, когда остаток почвы приобретет белый или светлосерый цвет. После этого для удаления остатков окислов азота и азотной кислоты в охлажденный стакан добавляют, обмывая стенки его, 5 см^3 воды и нагревают до выделения белых паров SO_3. Снова охлаждают, добавляют 5 см^3 воды и нагревают до выделения белых паров SO_3.

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

Примечание. Допускается для разложения почвы вместо стаканов и часовых стекол использовать конические колбы или колбы Кьельдаля с полыми 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 см^3. Одновременно в другие отгонные колбы помещают по 50 см^3 растворов сравнения. Приливают по 20 см^3 восстанавливающего раствора, приготовленного по п. 4.8, содержимое колб перемешивают и оставляют на 15–20 мин.

В пробирки наливают по 5 см^3 рабочего поглощающего раствора.

Затем в отгонную колбу добавляют 5 г металлического гранулированного цинка, быстро закрывают пробкой с соединительной трубкой, конец трубки 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 мышьяка в виде мышьяковомолибденовой сини

В пробирки с дистиллятом добавляют по 1 капле пиросернистокислого натрия, по 1 см^3 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, аликвоту окрашенного раствора разбавляют водой и повторяют фотометрирование.

5.4. Определение мышьяка в виде сурьмяномышьяковомолибденовой сини

В пробирки с дистиллятом добавляют по 1 капле раствора пиросернистокислого натрия и перемешивают. Затем добавляют по 1 $см^3$ 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, аликвоту 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 (X) в $млн^{-1}$ вычисляют по формуле:

$$X = КС - C_1,$$

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

С - массовая доля мышьяка в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, $млн^{-I}$;

C_I - среднее арифметическое значений массовой концентрации мышьяка в контрольном опыте в пересчете на массовую долю в пробе, найденное по градуировочному графику, $млн^{-I}$.

Величина среднего результата контрольного опыта не должна превышать I/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 повторых анализов, выполненных в одной лаборатории при выборочном контроле воспроизводимости при доверительной вероятности Р = 0,95 составляют I8% при массовой доле мышьяка до 5 $млн^{-I}$; I0% - свыше 5 $млн^{-I}$.

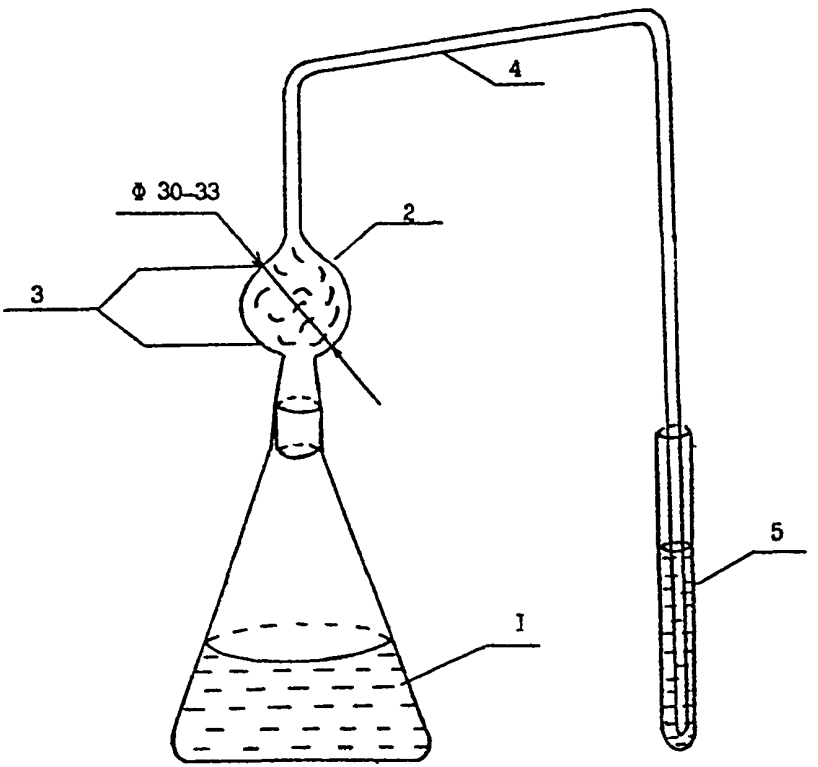
7. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

7.I. При определении мышьяка используют следующие химические реактивы, 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 I2.I.007.

7.2. Химические реактивы, 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 I2.4.02I.

Прибор для отгонки мышьяка



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

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 17.4.1.02-83. 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.Зырин, Г.В.Мотузова. Химическое определение мышьяка в почве.//Агрохимия. 1979. № 2. С. 141-145.
6. H.G.Small, C.B.McCants. 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.P.Riley. Determination of As in sea water, marine plants and silicate and carbonate sediments.//Analit. Chim. Acta, 1964. V. 31. № 6. C. 509.

Подписано к печати 19.03.1993 г. Заказ 1356
Объем 0,8 печ.л. Тираж 150 экз.

Типография РАСХН

gost.e-ecolog.ru