

формирование в них преимущественных потоков влаги / Е. В. Шеин [и др.] // Почвоведение. – 2009. – № 6. – С. 687–695.

6. Balakay G. T., Ivanova N. A., Kalinitchenko V. P., Minkina T. M. Ecosystem's fragility under the continuous methods of irrigation: FAO. Global Forum on Salinization and Climate Change. – Valencia. Spain. – 25–29 October 2010.

7. Голованов А. И., Абдельазим М. М. Определение оттока влаги из увлажняемой зоны при капельном орошении // Мелиорация и водное хозяйство. – 2010. – № 2. – С. 40–41.

8. Schütze N. and Schmitz G. Occasion: New Planning Tool for Optimal Climate Change Adaption Strategies in Irrigation // J. Irrig. Drain Eng. – 2010. – V. 136 (12). – P. 836–846.

9. Калиниченко В. П., Ильин В. Б., Ендовицкий А. П., Черненко В. В. Способ извлечения вещества из тонкодисперсной системы: решение о выдаче патента от 3.05.2012. Рос. Федерация: МПК(7) C01B,

E02B13/00, A01G25/00 / [и др.]; заявитель и патентообладатель ИППЮР. – № 2011100186/21: заявл. 11.01. 11.

Материал поступил в редакцию 03.05.11.

Калиниченко Валерий Петрович, доктор биологических наук, профессор
Тел. 8 (86360) 3-62-78, 8 (86360) 3-68-81, 8 (86360) 3-61-44

E-mail: kalinitch@mail.ru

Минкина Татьяна Михайловна, доктор биологических наук, профессор

E-mail: tminkina@mail.ru

Безуглова Ольга Степановна, доктор биологических наук, профессор

E-mail: lola314@mail.ru

Зармаев Али Алхазурович, доктор сельскохозяйственных наук, профессор

E-mail: ali5073@mail.ru

Романов Олег Васильевич, кандидат биологических наук, доцент

E-mail: ov_romanov@mail.ru

Ким Владимир Чон-Денович, кандидат технических наук, доцент

E-mail: instit03@mail.ru

УДК 502/504:631.423:614.76

А. В. ПУХОВСКИЙ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет природообустройства»

Т. Ю. ПУХОВСКАЯ

Государственное научное учреждение

Всероссийский научно-исследовательский институт гидротехники и мелиорации имени А. Н. Костякова

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ ПОЧВ

Для обеспечения единства измерений в области экологического мониторинга почв предложен новый способ рентгенофлуоресцентного определения тяжелых металлов. Способ основан на экстракции тяжелых металлов из почвы азотной кислотой или ее смесями с перекисью водорода или соляной кислотой в открытых и закрытых системах с последующим отделением экстракта от нерастворимого остатка методами фильтрации осаждения или центрифугирования.

Экологический мониторинг, почвы, загрязнение тяжелыми металлами, рентгенофлуоресцентный анализ, единство измерений, патент.

To ensure the unity of measurements in the field of the ecological monitoring of soils there is proposed a new method of XRF determination of heavy metals. The method is based on extraction of heavy metals from soil by nitric acid or its mixtures with hydrogen peroxide or hydrochloric acid in open or closed systems followed by the subsequent separation of extract from the insoluble residue by means of filtration, sedimentation or centrifugation.

Ecological monitoring, soils, pollution by heavy metals, x-ray-fluorescent analysis, unity of measurements, patent.

Загрязнение почв тяжелыми металлами относится к числу приоритетных экологических проблем современности. Известно множество методов контроля загрязнения почв тяжелыми металлами, причем подходы к контролю и оценке загрязненности почв в разных странах существенно различаются и меняются во времени. Классический подход, основанный на определении валового содержания тяжелых металлов, физически и метрологически более обоснованный, господствовал до второй половины XX века. Этот подход был связан с массовым применением микроэлементов и тяжелых металлов дугового эмиссионного анализа, определяющего именно валовое содержание. Начиная с 70-х годов XX века широкое распространение в области экоаналитического контроля объектов биосферы стали получать более производительные и более «точные» (воспроизводимые) методы анализа, основанные на переводе проб в раствор, например атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) и несколько позже метод ICP ES/MS. Методы извлечения валовых содержаний требовали полного разрушения силикатной матрицы с использованием сплавления или обработки плавиковой кислотой. Эти методы оказались слишком трудоемкими и постепенно стали вытесняться методами определения «псевдоваловых» или кислоторастворимых форм с использованием неполного вскрытия путем кипячения проб почв с азотной кислотой и ее смесями с другими кислотами.

В 2001 году в странах ЕС сосуществовали методы определения валового ($\text{HCl} + \text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$) и псевдовалового содержания тяжелых металлов (50 % HNO_3 , $\text{HCl} + \text{HNO}_3$) (таблица).

Методы вскрытия почвенных проб

Страна	Реагентные смеси
Дания	50 % HNO_3
Франция	$\text{HCl} + \text{HNO}_3 / \text{HF}/\text{HClO}_4$
Германия	$\text{HCl} + \text{HNO}_3$ HF/HClO_4
Англия	$\text{HCl} + \text{HNO}_3$

В настоящее время в странах ЕС стандартизованным методом определения тяжелых металлов по ISO 11466 является вскрытие проб почв «царской водкой» ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$). Процесс осуществляется

при кипячении с обратным холодильником. Содержание элементов в растворе определяют атомно-абсорбционным или другим методом. Метод предполагает определение так называемых «псевдоваловых» форм тяжелых металлов [1].

Аналогичный путь развития наблюдается и в нашей стране. В Российской Федерации в гигиенических нормативах декларируется определение «валовых» форм, хотя по способу оценки (на самом деле) предполагается определение «псевдоваловых» форм, извлекаемых раствором азотной кислоты 5 М при нагревании с почвой в соотношении 5:1 при температуре кипящей водяной бани в течение трех часов [2]. При этом в Российской Федерации достаточно широко используются и другие методы вскрытия почв, например смесью азотной кислоты с перекисью водорода в закрытых системах (автоклавах) или при использовании азотной кислоты 1:1 [3, 4]. Общая проблема заключается в том, что количество «псевдоваловых» форм зависит от метода вскрытия почвы и, таким образом, для контрольных измерений с правовыми последствиями требуется обязательная стандартизация метода извлечения.

Одним из методов, который позволяет определять именно валовое содержание тяжелых металлов в почве, является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Авторами статьи разработан отраслевой стандарт прямого определения тяжелых металлов в почвах с использованием портативных рентгеновских спектрометров «Спектроскан» [5]. Известны и многие другие методики определения валового содержания тяжелых металлов в почвах с использованием этого метода. Тем не менее, в области экологического контроля загрязненности почв проблема применения результатов рентгенофлуоресцентного анализа (достаточно точных и хорошо согласующихся с данными других методов для загрязненных почв) связана с систематическим отклонением результатов определения валовых и «псевдоваловых» кислоторастворимых форм, причем для некоторых элементов (например, хрома) эти различия очень существенны (в несколько раз). Таким образом, прямой метод рентгенофлуоресцентного анализа

почв, хотя и очень удобный и экономный, оказывается аутсайдером в области официальных методов контроля загрязнения почв тяжелыми металлами. Авторская позиция, которая отражена в ряде публикаций, заключается в том, что с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа можно решить две задачи в области контроля загрязнения почв тяжелыми металлами [6–10]:

1) осуществлять оперативный контроль загрязнения почв тяжелыми металлами (скрининг, прямое определение);

2) осуществлять официальный контроль загрязнения почв тяжелыми металлами, согласующийся с другими стандартизованными методами определения «псевдоваловых» кислоторастворимых форм тяжелых металлов.

Вторая задача, очевидно, требует идентичного подхода к вскрытию почвы, но тогда объектом рентгенофлуоресцентного анализа становится не исходная почва, а вытяжка, полученная общепринятым стандартизованным методом. Однако такой объект для рентгеноспектральной аппаратуры опасен и требует определенной подготовки. Наиболее простой вариант подготовки – выпаривание вытяжки, благодаря чему существенно повышается концентрация элементов в мишени и тем самым улучшаются условия их количественного определения, особенно для почв легкого гранулометрического состава [11].

К сожалению, такой сухой остаток (он состоит преимущественно из солей кальция, магния, железа и алюминия) гигроскопичен, т. е. расплывается во влажной атмосфере, а остатки кислот, если они не удалены, создают угрозу коррозии для измерительной камеры прибора и бериллиевого окна рентгеновской трубки. Сущность предлагаемого способа заключается в химической модификации сухого остатка с целью снижения гигроскопичности и коррозионной опасности.

В прототипе способа для удаления придающих гигроскопические свойства хлоридов и нитратов при использовании «царской водки» для вскрытия почв используется добавка серной кислоты с последующим выпариванием и прокаливанием сухого остатка [12]. К недостаткам прототипа следует отнести повышенную

опасность для персонала при выделении коррозионно-опасных и ядовитых паров на этапе выпаривания и удаления остатков серной кислоты.

Преодоление указанного недостатка достигается заменой серной кислоты на щавелевую кислоту. Для удобства дозирования предлагается вводить ее в виде водного насыщенного раствора реактива марки ХЧ. Щавелевая кислота способствует удалению остатков летучих кислот за счет взаимодействия с солями кальция, магния, железа и алюминия и реакции с нитратами при прокаливании остатка. Количество вносимых с щавелевой кислотой примесей тяжелых металлов невелико и может быть легко учтено «холостой» пробой, приготовленной из карбоната кальция квалификации особой частоты (ос. ч.).

Пример реализации.

Проба почвы массой 2 г вскрывается 10 см³ азотной кислоты (5 моль/дм³) при нагревании на кипящей водяной бане в течение 3 ч при периодическом перемешивании. В смесь добавляют 2000 мкг кобальта в виде раствора (внутренний стандарт). После охлаждения смесь переносят на фильтр, фильтруют. Затем фильтрат целиком или частично (зависит от вместимости кюветы и содержания солей кальция в почве) переносят в фарфоровую или кварцевую чашку, добавляют от 1 до 3 см³ насыщенного раствора щавелевой кислоты и выпаривают на песчаной бане. Для более полной модификации остатка рекомендуется его повторная обработка раствором щавелевой кислоты и выпаривание. После выпаривания сухой остаток прокаливают при температуре от 200 до 300 °С. Остаток соскабливают со стенок чашки шпателем из титана, измельчают до порошкообразного состояния пестиком, переносят в кювету и проводят измерение содержания тяжелых металлов рентгеноспектральным способом по методу внутреннего стандарта [10].

Аналогичным образом проводят подготовку проб вытяжек, полученных с использованием смесей азотной кислоты с соляной кислотой, или перекисью водорода, или в закрытых системах. Почвенный остаток от вытяжки отделяют с помощью отстаивания или центрифугирования.

Указанный способ по сравнению со

способом выпаривания в присутствии серной кислоты позволяет улучшить условия труда для персонала (способ защищен патентом РФ № 2437083).

Выводы

Прямой рентгенофлуоресцентный метод позволяет определять «валовое» содержание в почве тяжелых металлов. Однако наибольшее распространение в экологическом мониторинге получили методы определения «псевдоваловых» (кислоторастворимых) форм.

Предложен способ подготовки почв для рентгенофлуоресцентного определения кислоторастворимых форм тяжелых металлов, позволяющий устранить источник систематических расхождений результатов между методами. Выпаривание вытяжки с добавлением вместо серной кислоты щавелевой позволяет улучшить условия труда для персонала.

1. ISO 11466 Soil Quality-Extraction of trace elements soluble in aqua regia. – URL:// http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/ (дата обращения 10.03.12).

2. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве: ГН 2.1.7.020–94 URL: <http://www.skonline.ru/doc/45473.html> (дата обращения 10.03.12).

3. Почвы, грунты, удобрения, сельскохозяйственная и пищевая продукция. Минерализация проб в аналитическом автоклаве НПВФ «Анкон-АТ-2» для определения ртути, свинца, кадмия, мышьяка, меди, цинка, железа, олова, марганца, селена, теллура, таллия, никеля, хрома и бериллия: ОСТ 10-221–98. – М.: Минсельхозпрод России, 1998.

4. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственных и продукции растениеводства; утв. Минсельхозом РФ 10.03.1992. – М.: ЦИНАЩ. – 25 с.

5. Стандарт отрасли. Почвы. Рентгенофлуоресцентное определение валового содержания тяжелых металлов: ОСТ 10-259-2000. – М.: Агропрогресс, 2001. – 24 с.

6. Пуховский А. В., Колокольцева И. В., Пуховская Т. Ю., Ерошина В. М. Рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов в почвах с использованием

портативных рентгеновских спектрометров «СПЕКТРОСКАН»: Научное обеспечение и совершенствование методологии агрохимического обслуживания земледелия России: Материалы научно-практ. конференции (март 1999) – М.: изд-во Моск. ун-та, 1999. – С. 271–280.

7. Пуховский А. В. Экспрессные методы и диагностические универсальные многоэлементные экстрагенты в почвенно-агрохимических исследованиях; под ред. И. С. Шатилова, В. Г. Сычева. – М.: ЦИНАО, 2002. – 80 с.

8. Pukhovski A. V. X-ray fluorescence analysis in the Russian State Agrochemical Service: An overview // X-Ray Spectrometry. – 2002. – № 3. – V. 31. – P. 225–234.

9. Пуховский А. В., Пуховская Т. Ю. Рентгенофлуоресцентный метод в агрохимических исследованиях: Современное приборное обеспечение и методы анализа почв, кормов, растений и сельскохозяйственного сырья: V Международная конференция. – М.: Всерос. науч.-исслед. ин-т агрохимии имени Д.Н. Прянишникова, 2007. – С. 67–72.

10. Пуховский А. В., Пуховская Т. Ю. Рентгено-флуоресцентный анализ. Применение в агрохимии и агроэкологии. – Lambert, 2012. – 155 p.

11. Rethfeld H. Einsatz der Rontgenfluoreszenzanalyse in landwirtschaftlichen Untersuchungswesen // Frezenius Z., Anal. Chem. – 1986. – V. 324. – P. 720–727.

12. Пуховский А. В. Рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов и мышьяка в стандартных почвенных образцах // Агрохимия. – 1997. – № 11. – С. 71–77.

Материал поступил в редакцию 15.03.12.

Пуховский Анатолий Владимирович, доктор сельскохозяйственных наук, доцент

Тел. 8 (499) 976-09-37

E-mail: pukhows-cinao@mail.ru

Пуховская Татьяна Юрьевна, кандидат биологических наук, зав. лабораторией
Тел. 8 (499) 976-37-11