

## СРАВНИТЕЛНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА МЕТОДИТЕ ЗА ПОДГОТОВКА НА ПОЧВЕНИ ПРОБИ ЗА ААС АНАЛИЗ НА МИКРО ЕЛЕМЕНТИ

*Л. Доспатлиев<sup>1</sup>, П. Запрянова<sup>2</sup>, В. Ангелова<sup>1</sup>, К. Иванов<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Аграрен университет – Пловдив*

*<sup>2</sup>ИТТИ - Пловдив*

### ABSTRACT

There has been carried out a comparative study of the standard methods and analysis of soil samples by AAS for the determination of Pb, Cu and Zn. It can be concluded, that extraction of the elements is different and depends on sample preparation and type of the soils.

*Keywords: soils, sample preparation, AAS*

### ВЪВЕДЕНИЕ

Голям брой научни публикации са посветени на методите на пробоподготовка и определяне съдържанието на микро и макро елементи в почвата [1, 2]. Анализът на изследванията показва, че повечето лаборатории разполагат с модерна апаратура и изборът на метод за количествено определяне зависи преди всичко от конкретните задачи и обема на работата, като не на последно място са и финансовите аргументи. Най-широко приложение са намерили пламъковият вариант на ААС и ICP– QES. В преобладаващата част от сравнителните изследвания получените резултати са в добро съгласие. Същото обаче не може да се каже за методите и техниките за пробоподготовка [3]. Общоприето е схващането, че пробоподготовката е критичният етап при получаването на коректни резултати за съдържанието на тежки метали и хранителни елементи в почвата. Основните причини за това са твърде различният състав и свойства на различните типове почви, както и широкият диапазон от възможности за свързване на елементите в различните им фракции.

Настоящата работа е част от едно системно изследване на методите за подготовка на почвени проби за анализ на най-важните тежки метали и основните хранителни елементи. Целта е да се оценят възможностите на най-разпространените стандартизирани и нестандартизирани методи за

пробоподготовка и се определят границите им на приложение при решаване на най-важните екологични и селскостопански проблеми.

### **МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ**

В изследването са използвани 3 сертифицирани почвени образци, отговарящи на три основни типа почви в България:

1. Светла алувиално-делувиална ливадна почва ПС-1, СООМЕТ № 0001-1999 ВГ, СОД № 310а 98.
2. Светла ливадно канелена почва ПС-2, СООМЕТ № 0002-1999 ВГ, СОД № 311а 98.
3. Светла алувиално-делувиална ливадна почва ПС-3, СООМЕТ № 0003-1999 ВГ, СОД № 312а 98

Почвите са атестирани на държавно и международно ниво и вписани с номера.

При подготовката на пробите за анализ бяха използвани 4 от най-често използваните методи за пробоподготовка: ISO 11466 [4], ISO 11047[5] -ЕРА 3051 [6] и ЕРА 3052 [7].

### **РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ**

Резултатите от определяне съдържанието на Pb, Cu и Zn в трите сертифицирани почвени образци са представени в таблица 1. За оценка на коректността им са използвани 3 общоприети критерии както следва:

1.  $D = X - X_{CRM}$ , където  $X$  е измерената стойност, а  $X_{CRM}$  - сертифицираната стойност. При стойности на  $D$  в границите  $\pm 2\sigma$ , където  $\sigma$  е стандартното отклонение на сертифицираната стойност, резултатът се приема за добър, при  $-3\sigma \leq D \leq 3\sigma$  - удовлетворителен, а извън границите  $\pm 3\sigma$  резултатът е неудовлетворителен.
2.  $D\% = D / X_{CRM} \cdot 100$  - процентна разлика. При стойности на  $D\%$  в границите  $\pm 200\sigma / X_{CRM}$  резултатът се приема за добър, при  $-200\sigma / X_{CRM} < D < 300\sigma / X_{CRM}$  - удовлетворителен, а извън границите  $\pm 300\sigma / X_{CRM}$  резултатът е неудовлетворителен.
3.  $Z = X - X_{CRM} / \sigma$ . При стойности на  $Z \leq 2$  резултатът се приема за добър, при  $2 \leq Z \leq 3$  - удовлетворителен, а при  $Z > 3$  резултатът е неудовлетворителен.

За по-лесна преценка ефективността на различните методи за пробоподготовка сме въвели и  $K$  - критерий, показващ степента на извличане на елемента в проценти от сертифицираната стойност. Когато измерената стойност  $X$  е в границите  $X_{CRM} \pm U_{CRM}$ , където  $U_{CRM}$  е неопределеността на сертифицираната стойност, приемаме степен на извличане 100 %. Във всички останали случаи степента на извличане е равна на  $X / X_{CRM} \cdot 100$ .

Таблица 1. Ефективност на методите на пробоподготовка при определяне съдържанието на Pb, Cu и Zn в почви

Почва	Метод	X g/t	U <sub>x</sub> g/t	σ <sub>x</sub> g/t	X <sub>CRM</sub> g/t	U <sub>CRM</sub> g/t	σ <sub>CRM</sub> g/t	D	D, %	Z	K
ПС-1 Pb	1	111.00	10.47	0.99	120.48	5.20	3.55	-9.48**	7.87**	2.67**	92.1
	2	107.00	10.06	1.07	120.48	5.20	3.55	-13.48	-11.19	3.80	88.8
	3	99.00	9.31	2.08	120.48	5.20	3.55	-21.48	-17.83	6.05	82.2
	4	102.00	9.59	3.37	120.48	5.20	3.55	-18.48	-15.34	5.21	84.7
ПС-2 Pb	1	37.00	3.48	0.56	51.21	5.09	1.34	-14.21	-27.75	10.60	72.3
	2	37.00	3.48	0.81	51.21	5.09	1.34	-14.21	-27.75	10.60	71.3
	3	35.00	3.29	0.74	51.21	5.09	1.34	-16.21	-31.65	12.10	68.3
	4	27.00	2.54	1.97	51.21	5.09	1.34	-24.21	-47.28	18.07	52.7
ПС-3 Pb	1	77.00	7.24	1.39	87.50	11.68	6.74	-10.50*	12.00*	1.56*	100
	2	78.00	7.33	2.57	87.50	11.68	6.74	-9.50*	10.86*	1.41*	100
	3	76.00	7.14	1.75	87.50	11.68	6.74	-11.50*	13.14*	1.71*	100
	4	68.00	6.39	0.82	87.50	11.68	6.74	19.50**	22.29**	2.89**	77.7
ПС-1 Cu	1	49.10	4.62	0.20	50.00	2.00	1.85	-0.90*	-1.80*	0.49*	100
	2	45.90	4.31	0.21	50.00	2.00	1.85	-4.10**	8.20**	2.22**	91.8
	3	36.30	3.41	0.36	50.00	2.00	1.85	-13.70	-27.40	7.41	72.6
	4	43.80	4.12	0.15	50.00	2.00	1.85	-6.20	-12.40	3.35	87.6
ПС-2 Cu	1	72.30	6.80	0.00	72.58	5.49	1.52	-0.28*	-0.39*	0.18*	100
	2	53.00	4.98	0.66	72.58	5.49	1.52	-19.58	-27.00	12.88	73.0
	3	62.00	5.83	0.20	72.58	5.49	1.52	-10.58	-14.58	6.96	85.4
	4	61.50	5.78	0.20	72.58	5.49	1.52	-11.08	-15.27	7.29	84.7
ПС-3 Cu	1	53.40	5.02	0.11	53.80	2.30	1.33	-0.40*	-0.74*	0.30*	100
	2	43.70	4.11	0.10	53.80	2.30	1.33	-10.10	-18.77	7.59	81.2
	3	49.20	5.89	0.25	53.80	2.30	1.33	5.40	10.04	4.06	91.4
	4	43.50	4.09	0.10	53.80	2.30	1.33	-10.30	-19.14	7.74	80.9
ПС-1 Zn	1	267.80	21.42	3.36	268.07	19.92	6.52	-0.27*	-0.10*	0.04*	100
	2	226.80	18.14	0.48	268.07	19.92	6.52	-41.27	-15.40	6.33	85.4
	3	236.60	18.93	0.12	268.07	19.92	6.52	-31.47	-11.74	4.83	88.3
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ПС-2 Zn	1	70.86	5.67	1.40	72.98	3.99	1.92	-2.12*	-2.90*	1.10*	100
	2	62.30	4.98	0.23	72.98	3.99	1.92	-10.68	-14.63	5.56	85.4
	3	49.20	3.94	0.05	72.98	3.99	1.92	-23.78	-32.58	12.39	67.5
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ПС-3 Zn	1	122.46	9.80	0.59	125.56	11.68	6.74	-3.1*	-2.47*	0.46*	97,5
	2	109.40	8.67	2.44	125.56	11.68	6.74	16.16**	13.22**	2.34**	87,1
	3	107.50	8.60	0.08	125.56	11.68	6.74	18.06**	14.38**	2.68**	85,6
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Със звездичка ( \* ) са отбелязани добрите резултати, а с две звездички ( \*\* ) - удовлетворителните.

В табл. 1. са представени получените резултати за съдържание на олово, мед и цинк в трите почвени проби, подготвени за анализ по четири различни начина – (1) ISO 11466, включващо обработка на пробите с царска вода, (2) ISO 11047, включващо обработка на пробите само с HNO<sub>3</sub>, (3) EPA 3051 и (4) EPA 3052 – микровълнова подготовка на пробите с HNO<sub>3</sub> в първия случай и смес от HNO<sub>3</sub>, HF, HCl и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> във втория случай. От представените резултати се вижда, че степента на извличане зависи както от определяния елемент, така и от типа на използваната почва. Степента на извличане на оловото варира от 52.7 до

100 %. Като доминиращ фактор в този случай се очертава почвения тип. Докато при ПС – 3 извличането и по четирите метода е пълно или задоволително, то при ПС – 2 няма нито един задоволителен резултат, а ПС – 1 заема междинно място.

Степента на извличане на медта варира от 72.6 до 100 %. В този случай доминиращ фактор е методът на пробоподготовка. Само използването на царска вода осигурява пълно извличане на медта и от трите типа почви.

Цинкът е чувствителен както към метода на пробоподготовка, така и към типа почва. Неговото извличане варира от 67.5 до 100 %. Очевидно най-подходящо и в този случай е използването на царска вода. Всички резултати за ПС – 3 са добри и задоволителни, докато при ПС – 1 и ПС – 2 преобладават незадоволителните резултати. Вероятната причина за това е различните форми и начини на свързване на цинка в различните типове почви. Изясняването на този въпрос, който касае всички елементи, изисква фракциониране на почвата и определяне съдържанието на елементите във всяка от основните фракции – обменна, карбонатна, органична, оксидна и силикатна матрица.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Сравнени са 4 от най-широко използваните методи за подготовка на почвени проби за анализ на микро елементи. Установено е, че:

1. Степента на извличане на изследваните елементи е различна и зависи както от метода на пробоподготовка, така и от почвения тип.
2. При определяне съдържанието на олово доминиращ фактор е почвеният тип, докато при определянето на медта – методът на подготовка. При цинка влиянието и на двата фактора е съществено.
3. Оценката на границите на приложимост на методите за пробоподготовка изисква фракциониране на почвата и определяне разпределението на елементите в различните фракции.

### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. M. Cave, O. Butler, J. Cook, M. Cresser, L. Garden, D. Miles. JAAS, 15: 181-235 (2000)
2. M. R. Cave, O. Butler, S.R. N. Chenery, J. M. Cook, M.S. Cresser, D. L. Miles. JAAS, 16: 194-235 (2001)
3. M. Rose, M. Knaggs, I. Owen, M. Baxter. JAAS, 16: 1101 – 1106 (2001)
4. EPA 3051 (1994)
5. EPA 3052 (1996)
6. ISO 11466 (1995)
7. ISO 11047 (1998)