ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ „ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ“ – БЪЛГАРИЯ
НАУЧНИ ТРУДОВЕ, ТОМ 34, КН. 5, 2006 – ХИМИЯ
UNIVERSITY OF PLOVDIV „PAISII HILENDARSKI“ – BULGARIA
SCIENTIFIC PAPERS, VOL. 34, BOOK 5, 2006 – CHEMISTRY

СРАВНИТЕЛНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА МЕТОДИТЕ ЗА ПОДГОТОВКА НА ПОЧВЕНИ ПРОБИ ЗА AAS АНАЛИЗ НА Cd, Pb, Cr и Ni

П. Запрянова**, В. Ангелова*, Л. Доспатлиев*, К. Иванов*
****Аграрен университет – Пловдив***
*****ИТТИ – Пловдив***

ABSTRACT

There has been carried out a comparative study of the standard methods and analysis (AAS) of soil samples for the determination of Cd, Pb, Cr and Ni. A considerable difference in the degree of extraction of the studied elements has been found, depending on the method of sample preparation and on the soil composition.

Ключови думи: почви, пробоподготовка, AAS

ВЪВЕДЕНИЕ

Кадмият, оловото, никелът и хромът не принадлежат към групата елементи, които са безусловно необходими за растенията. Точното определяне и регулиране на съдържанието им в почвата и преминаването им в растенията обаче е важно не само от гледна точка на екологията. Известно е, че никелът участва в регулирането на окислителните процеси в растенията и недостигът му предизвиква хлороза, подобна на желязната. В същото време той е елемент, образуващ токсично карбонилно съединение, което се счита за потенциален канцероген [1]. Участието на хрома в метаболизма на растенията също е все още дискусионен въпрос и публикациите в това направление са твърде разнопосочни [2].

Токсичното действие на оловото и кадмия върху жизнените процеси на почти всички растения е добре известно [3]. Значителната фитотоксичност на кадмия се дължи и на високия му трансферен коефициент, което означава относително слаба сорбция от почвените колоиди и лесната му акумулация в растенията [4].

Настоящата работа е част от едно системно изследване на методите за подготовка на почвени проби за анализ на най-важните тежки метали. Целта е да се оценят възможностите на най-разпространените стандартизирани 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 използувани 3 сертифицирани почвени образци, отговарящи на два основни състава почви в България – Светла алувиално-делувиална ливадна почва ПС-1, СООМЕТ № 0001- 1999 BG, СОД № 310а 98, Светла ливадно канелена почва ПС-2, СООМЕТ № 0002- 1999 BG, СОД № 311а 98 и Светла алувиално-делувиална ливадна почва ПС-3, СООМЕТ № 0003-1999 BG, СОД № 312а 98.

При количественото определяне на елементите в разработените проби беше използван атомно-абсорбционен спектрометър "Spektra AA 200" на фирма "Varian", Австралия.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Резултатите от определяне съдържанието на Cd, Pb, Cr и Ni в трите сертифицирани почвени образци са представени в таблици 1 – 4. За оценка на коректността им са използвани 4 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 $\pm 2\sigma_{CRM}$, където σ_{CRM} е стандартното отклонение на сертифицираната стойност, резултатът се приема за добър, при $-3\sigma_{CRM} \leq D \leq 3\sigma_{CRM}$ – удовлетворителен, а извън границите $\pm 3\sigma_{CRM}$ резултатът е неудовлетворителен.
2. $D\% = D/ X_{CRM} .100$ – процентна разлика. При стойности на D % в границите $\pm 200\sigma_{CRM} / X_{CRM}$ резултатът се приема за добър, при $-200\sigma_{CRM} / X_{CRM} < D < 300\sigma_{CRM} / X_{CRM}$ – удовлетворителен, а извън границите $\pm 300\sigma_{CRM} /X_{CRM}$ резултатът е неудовлетворителен.
3. $Z = X - X_{CRM} / \sigma_{CRM}$. 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.
4. R – показва степента на извличане на елемента в проценти от сертифицираната стойност. Когато измерената стойност X е в границите $X_{CRM} \pm U_{CRM}$ приемаме степен на извличане 100 %. Във всички останали случаи степента на извличане е равна на $X / X_{CRM} . 100$.

При представяне на резултатите в таблиците с две звездички (**) са отбелязани добрите резултати, а с една звездичка (*) – удовлетворителните.

При подготовката на пробите за анализ бяха използувани 6 от най-често използуваните методи за пробоподготовка: ISO 11466, включващо обработка на пробите с царска вода, ISO 11047, включващо навлажняване на пробата с H_2O и обработка със смес от HNO_3 и $HClO_4$, EPA 3051 и EPA 3052 – микровълнова подготовка на пробите с HNO_3 в първия случай и със смес от HNO_3, HF, HCI и H_2O_2 във втория, БДС ISO 14869-1, включващо предварителна термична обработка преди разтварянето с HF, $HClO_4$ и HNO_3 и ISBN 01175 19081,

включващ два етапа – (i) обработка на пробата с царска вода и (ii) допълнителна обработка на неразтворената част от пробата с HF.

От представените в таблици 1 – 4 резултати се вижда, че степента на извличане зависи както от определяния елемент, така и от състава на използваната почва.

Таблица 1. *Ефективност на методите на пробоподготовка при определяне съдържанието на* Cd *в почви.*

Почва ***	**Метод**	**X g/t**	**U_x g/t**	**σ_x g/t**	**X_{CRM} g/t**	**U_{CRM} g/t**	**σ_{CRM} g/t**	**D**	**D, %**	**Z**	**R**
ПС-1	1	4.00	0.35	0.13	4.65	0.40	0.23	-0.65*	-13.98*	2.83*	86.1
	2	3.90	0.34	0.09	4.65	0.40	0.23	-0.75	-16.13	3.26	83.9
	3	3.80	0.33	0.01	4.65	0.40	0.23	-0.85	-18.28	3.69	81.7
	4	3.30	0.29	0.05	4.65	0.40	0.23	-1.35	-29.03	5.87	71.0
	5	4.43	0.42	0.15	4.65	0.40	0.23	-0.22**	-4.73**	0.96**	100
	6	4.55	0.34	0.11	4.65	0.40	0.23	-0.10**	-2.15**	0.43**	100
ПС-3	1	0.70	0.06	0.02	0.67	0.10	0.058	0.03**	4.47**	0.52**	100
	2	0.80	0.07	0.08	0.67	0.10	0.058	0.13*	19.40*	2.24*	100
	3	0.70	0.06	0.12	0.67	0.10	0.058	0.03**	4.47**	0.52**	100
	4	0.55	0.06	0.13	0.67	0.10	0.058	0.12*	17.9*	2.07*	82.1
	5	0.81	0.07	0.15	0.67	0.10	0.058	0.14*	20.90*	2.41*	100
	6	0.80	0.07	0.08	0.67	0.10	0.058	0.13*	19.40*	2.24*	100

** – удовлетворителен резултат, * * – добър резултат, *** - за ПС-2 липсва сертифицирана стойност за* Cd

Степента на извличане на Cd варира от 71 до 100 %, а при Pb – от 52.7 до 100 %. Като доминиращ фактор и в двата случая се очертава почвеният състав. Докато при ПС – 3 извличането и по шестте метода е пълно или задоволително, то при ПС – 1 и ПС – 2 пълно извличане се наблюдава само при методите, включващи използването на HF. При определяне общото съдържание на Cd и Pb най-подходящ е методът БДС ISO 14869-1. Методът ISBN 01175 19081 също е достатъчно ефективен. Той обаче е по-сложен за изпълнение и включва два самостоятелни етапа в разработването на пробата, което е потенциален източник на грешки.

Таблица 2. *Ефективност на методите на пробоподготовка при определяне съдържанието на* Pb *в почви.*

Почва	Ме-тод	X g/t	U_x g/t	σ_x g/t	X_{CRM} g/t	U_{CRM} g/t	σ_{CRM} g/t	D	D, %	Z	R
ПС-1	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
	5	120.00	11.28	3.22	120.48	5.20	3.55	-0.48**	-0.40**	0.14**	100
	6	118.50	8.79	2.51	120.48	5.20	3.55	1.98**	1.64**	0.56**	100
ПС-2	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	72.3
	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
	5	54.30	5.20	3.27	51.21	5.09	1.34	3.09*	6.03*	2.31*	100
	6	53.17	3.12	1.25	51.21	5.09	1.34	1.96**	3.82**	1.46**	100
ПС-3	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
	5	94.00	8.84	3.56	87.50	11.68	6.74	6.50**	7.43**	0.96**	100
	6	88.0	6.66	4.22	87.50	11.68	6.74	0.5**	0.57**	0.07**	100

* – *удовлетворителен резултат,* * * – *добър резултат*

Степента на извличане на хрома варира от 58.7 до 100 %. В този случай доминиращ фактор е методът на пробоподготовка, като пълното извличане на елемента изисква използването на HF или микровълнова система. Последният метод е препоръчителен поради бързината и по-лесното техническо изпълнение.

Никелът е чувствителен към метода на пробоподготовка, като резултатите и за трите почви са близки. Неговото съдържание варира от 60.9 до 100 %. В този случай недостатъчно ефективно е самостоятелното използуване на HNO_3, докато всички киселинни смеси водят до пълното му извличане и при трите почвени образци.

Таблица 3. *Ефективност на методите на пробоподготовка при определяне съдържанието на* Cr *в почви.*

Почва	Ме-тод	X g/t	U_x g/t	σ_x g/t	X_{CRM} g/t	U_{CRM} g/t	σ_{CRM} g/t	D	D, %	Z	R
пс-1	1	83.00	7.80	3.87	103.71	9.40	2.90	-20.7	-19.96	7.13	80.0
	2	75.70	7.12	5.90	103.71	9.40	2.90	-28.0	-27.00	9.66	73.00
	3	63.20	5.94	2.95	103.71	9.40	2.90	-40.5	-39.05	13.97	60.9
	4	96.20	9.04	1.80	103.71	9.40	2.90	-7.51*	-7.24*	2.59*	100
	5	105.20	9.89	2.50	103.71	9.40	2.90	1.49**	1.44**	0.51**	100
	6	101.50	8.04	3.53	103.71	9.40	2.90	2.21**	2.12**	0.76**	100
ПС-2	1	51.70	4.86	0.99	65.06	9.21	1.43	-13.4	-20.60	9.37	79.5
	2	43.50	4.09	1.12	65.06	9.21	1.43	-21.6	-33.20	15.10	66.9
	3	38.20	3.59	2.92	65.06	9.21	1.43	-26.9	-41.35	18.81	58.7
	4	65.00	6.11	3.58	65.06	9.21	1.43	-0.06**	-0.09**	0.04**	100
	5	68.60	6.45	2.54	65.06	9.21	1.43	3.54*	5.44*	2.48*	100
	6	67.08	6.30	3.58	65.06	9.21	1.43	2.02**	3.10**	1.41**	100
ПС-3	1	69.90	6.57	3.66	88.15	7.00	4.04	-18.3	-20.76	4.52	79.3
	2	66.10	6.21	4.48	88.15	7.00	4.04	-22.1	-25.07	5.46	75.0
	3	62.40	5.87	2.98	88.15	7.00	4.04	-25.8	-29.27	6.37	70.8
	4	85.70	8.06	0.26	88.15	7.00	4.04	-2.45**	-2.78**	0.61**	100
	5	93.62	8.80	3.10	88.15	7.00	4.04	5.47**	6.21**	1.35**	100
	6	83.43	7.84	4.23	88.15	7.00	4.04	-4.72**	-5.35**	1.17**	100

** – удовлетворителен резултат, * * – добър резултат*

Таблица 4. *Ефективност на методите на пробоподготовка при определяне съдържанието на* Ni *в почви.*

Почва	Ме-тод	X g/t	U_x g/t	σ_x g/t	X_{CRM} g/t	U_{CRM} g/t	σ_{CRM} g/t	D	D, %	Z	R
ПС-1	1	62.50	5.88	1.10	63.55	5.76	1.50	-1.05**	-1.65**	0.70**	100
	2	66.20	6.22	4.56	63.55	5.76	1.50	2.65**	4.17**	1.77**	100
	3	52.70	4.95	0.74	63.55	5.76	1.50	-10.85	-17.07	7.20	82.9
	4	64.50	6.06	1.73	63.55	5.76	1.50	0.95**	1.49**	0.63**	100
	5	65.40	6.14	0.98	63.55	5.76	1.50	1.85**	2.91**	1.23**	100
	6	65.2	5.43	1.23	63.55	5.76	1.50	1.65**	2.60**	1.10**	100
ПС-2	1	31.80	2.99	0.75	37.68	5.29	0.85	-5.88	-15.61	6.92	84.4
	2	34.10	3.21	1.92	37.68	5.29	0.85	-3.58	-9.50	4.21	100
	3	26.20	2.46	0.33	37.68	5.29	0.85	-11.48	-30.47	13.51	69.5
	4	39.10	3.68	0.05	37.68	5.29	0.85	1.42**	4.56**	1.67**	100
	5	38.60	3.63	1.15	37.68	5.29	0.85	0.92**	2.44**	1.08**	100
	6	38.53	3.62	1.56	37.68	5.29	0.85	0.85**	2.26**	1.00**	100
ПС-3	1	47.70	4.48	0.45	51.75	4.23	2.44	-4.05**	-7.83**	1.66**	100
	2	53.30	5.01	0.22	51.75	4.23	2.44	1.55**	2.99**	0.64**	100
	3	44.40	4.17	0.10	51.75	4.23	2.44	-7.35	-14.20	3.01	85.8
	4	48.90	4.60	0.75	51.75	4.23	2.44	-2.85**	-5.50**	1.17**	100
	5	55.60	5.17	1.32	51.75	4.23	2.44	3.85**	7.44**	1.58**	100
	6	49.67	4.62	2.19	51.75	4.23	2.44	-2.08**	-4.02**	0.85**	100

* – *удовлетворителен резултат,* * * – *добър резултат*

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнени са 6 от най-широко използваните методи за подготовка на почвени проби за анализ на кадмий, олово, хром и никел. Установено е, че:

1. Степента на извличане на изследваните елементи е различна и зависи както от метода на пробоподготовка, така и от почвения състав. При определяне съдържанието на олово и кадмий доминиращ фактор е почвеният състав, докато при определянето на никела и хрома определящ е начина на пробоподготовка.

2. Най-подходящ метод за пробоподготовка при едновременното определяне на кадмий, олово, хром и никел е БДС ISO 14869-1 поради сравнително лесното изпълнение и високата ефективност.

3. Оценката на границите на приложимост на методите за пробоподготовка в зависимост от целите на изследването изисква фракциониране на почвата и определяне разпределението на елементите в различните ú фракции. Това ще

позволи изборът на най-подходящия за конкретната цел метод, свързан с най-малко загуби на време и средства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gold, K.W., Naugle, D.F., Berry, M.A 1990. Indoor concentrations of environmental carcinogens. U.S. Environmental Protection Agency, RTI Report 4479/07-F, issued April, 1990.
2. Kabata Pendias, A., Pendias, H. 1992. Trace elements in soils and plants. Second Edition, CRC Press, Inc.
3. Adriano, D.C. 2001. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
4. Alloy, B. J., Ayres, D. C. 1994. Chemcal Principals of Environmental Pollution, 1st edition, 140-174.