

МИКРОВОЛНОВОЙ МЕТОД ПОДГОТОВКИ ПРОБ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО ФОСФОРА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Е.И. Третьякова, О.Е. Плотникова, Е.Г. Ильина

Апробирован микроволновой метод подготовки проб воды, донных отложений и почвы для определения общего фосфора. Проведен сравнительный анализ классического метода разложения почв с микроволновым методом и рассчитаны его метрологические характеристики. Показаны преимущества микроволнового метода подготовки проб воды, донных отложений и почвы для определения общего фосфора.

Стадия пробоподготовки является важной и обязательной процедурой химического анализа, поскольку от правильности её проведения зависит качество самого химического анализа. В зависимости от типа анализируемой пробы стадия пробоподготовки может включать в себя различное число операций. Среди различных компонентов окружающей среды подготовка проб воды к химическому анализу является наиболее простой процедурой, включающей в себя фильтрацию и, при необходимости, консервирование отобранных проб. Подготовка почв для дальнейшего определения их элементного состава является многостадийным процессом, а, следовательно, и наиболее трудоемкой и длительной частью химического анализа, требующей аккуратности и постоянного внимания.

Актуальность выбора фосфора в качестве объекта исследования обусловлено его значительной ролью для жизни и развития живых организмов. Фосфор — важнейший биогенный элемент, лимитирующий развитие продуктивности водоемов. В соответствии с требованиями глобальной системы мониторинга состояния окружающей среды (ГСМОС/GEMS) в программы обязательных наблюдений за составом природных вод включено определение содержания общего фосфора (растворенного и взвешенного, в виде органических и минеральных соединений). Другой, не менее важной, причиной выбора этого элемента является отсутствие надежной и простой в исполнении методики подготовки всех типов проб к анализу.

Подготовка образцов почв для определения общего фосфора по классической схеме является многостадийным процессом на проведение, которого затрачивается около 3-х часов, в то время как длительность самого анализа составляет в среднем 1 час. Главным недостатком классического метода пробоподготовки является его низкая воспроиз-

водимость, связанная с проведением большого числа операций: взвешивание, фильтрация, термическое разложение почвенной вытяжки, обесцвечивание вытяжки и т.д.

В настоящее время для подготовки проб к химическому анализу объектов окружающей среды (природные воды, донные отложения, почвы, биота) активно разрабатываются методы микроволнового (МВ) разложения.

Механизм взаимодействия микроволнового излучения с веществом заключается в поглощении последним энергии электромагнитного излучения и рассеянии ее в виде тепла. Микроволновый нагрев отличается от традиционного термического высокими объемными и временными градиентами. Основными причинами интенсификации микроволнового разложения проб являются быстрота и равномерность нагрева реакционной смеси; превышение температуры кипения, соответствующей давлению в системе; локальные эффекты (нагрев растворителя в порах образца, т. е. практически в замкнутом объеме, и разрушение образца в условиях высокого давления; селективный нагрев компонентов гетерогенных систем [1].

Микроволновой метод пробоподготовки широко используется для проведения химического анализа тяжелых металлов в воде, донных отложениях, почве, илах [2, 3]. Для определения фосфора микроволновой метод в основном используется для разложения биоты: рыбы, тканей моллюсков и т.д. [4].

Целью нашей работы являлась апробация метода микроволновой подготовки проб для определения общего фосфора в воде, донных отложениях и почве на основе известных методик, используемых для проведения химического анализа тяжелых металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения химического анализа пробы почв и донных отложений предварительно доводили до воздушно-сухого состояния

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1-2 2008

МИКРОВОЛНОВОЙ МЕТОД ПОДГОТОВКИ ПРОБ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО ФОСФОРА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ния, измельчали и пропускали через сито с диаметром отверстий 1-2 мм.

Для микроволнового разложения почв пробу массой 0,1 – 0,2 г помещали в тефлонный стакан автоклава, добавляли персульфат калия и серную кислоту. Автоклавы помещали в микроволновую печь MARS 5 и проводили разложение проб. В полученных растворах определяли содержание фосфат-ионов спектрофотометрическим методом по общеизвестной методике с молибдатом аммония [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью сравнения разных способов подготовки проб к химическому анализу для определения общего фосфора образцы природных почв были подвержены 3 способам обработки. Первый - классический метод пробоподготовки - включал в себя приготовление солянокислых вытяжек, фильтрование, разложение персульфатом на водяной бане. Согласно второму варианту пробоподготовки готовили солянокислые вытяжки почв, добавляли персульфат и проводили разложение проб в МВ-печи по методу ЕРА для водных образцов. При третьем варианте брали сухие навески почвы, к ним добавляли 0,2 н HCl и проводили разложение проб в МВ-печи по методу ЕРА для почв. Необходимо отметить, что в 1-ом и 2-ом вариантах (получение солянокислых вытяжек) из почв переходят только подвижные кислоторастворимые формы неорганического и органического фосфора. В 3-ем варианте (разложение сухих навесок почв) в раствор переходят все формы фосфора. Для проведения статистической обработки результатов, для каждого варианта, были взяты по три параллельные навески из каждой пробы. Результаты анализа почв приведены в таблице 1.

Сравнительный анализ полученных данных показывает хорошую сходимость для обоих вариантов МВ разложения проб, и указывает на возможность использования для пробоподготовки не водные вытяжки, а исходные пробы почв. Это позволит существенно сократить время анализа и повысить его точность за счет уменьшения числа стадий процесса пробоподготовки. Сравнение результатов анализа с классическим методом пробоподготовки показывает, что использование этого метода приводит к заниженным результатам: отличие с МВ-методами составляет в среднем 60 %.

Таблица 1

Результаты определения фосфора в почвах при различных способах пробоподготовки

Метод пробоподготовки	Метод разложения	Содержание Р _{общ} , мгР/100 г	
		Проба 1	Проба 2
Солянокислая вытяжка	Классический метод	3,38±0,16	4,01±0,25
Солянокислая вытяжка	МВ- метод ЕРА 3015 (для водных образцов)	5,79±0,67	6,41±0,73
Сухая почва	МВ- метод ЕРА 3051 (для почв)	5,86±0,80	7,03±0,23

Для выбора состава окислительной смеси и оценки её эффективности при МВ разложении были использованы сертифицированные образцы природных почв и донных отложений с известным содержанием общего фосфора. В качестве окислительной смеси для разложения органического вещества сертифицированных образцов были выбраны две системы: соляная кислота с персульфатом калия и серная кислота с персульфатом калия. Такой выбор основан на способности данных систем разлагать органическое вещество почв при нагревании. В этих системах кислота используется для создания кислой среды, а персульфат калия выступает в качестве окислителя. При выборе оптимального количества окислителя - персульфата калия - мы руководствовались главным критерием - полнотой разложения органического вещества, индикатором которого является полное обесцвечивание реакционной смеси. В таблице 2 представлены результаты определения общего фосфора в сертифицированных образцах почвы и донных отложений после их МВ разложения по методу ЕРА и новому методу в различных вариациях состава окислительной смеси. Проведенные эксперименты показали, что наиболее оптимальным является состав окислительной смеси, состоящей из серной кислоты и персульфата калия, поскольку полученные концентрации фосфора наиболее ближе к истинным значениям, по сравнению с системой, включающей соляную кислоту. Количество персульфата калия в окислительной смеси напрямую зависит от содержания органического вещества в об-

разце: чем оно выше, тем большее количество персульфата требуется. Но избыток последнего, как и использование кислоты с концентрацией более 5 %, влияет на качественное проведение цветной реакции – образования синего гетерокомплекса (гетерополикислоты) ионов PO_4^{3-} с молибдатом аммония.

Таблица 2
Результаты определения общего фосфора в сертифицированных образцах почвы и донных отложений

Состав окислительной смеси	Результаты определения фосфора (мкг/г) после МВ разложения:			
	Метод ЕРА		Новый метод	
Сертифицированный образец почвы с содержанием фосфора 735 ± 28 мкг/г ($C_{орг} - 1,8\%$)				
HCl+0,2 г $K_2S_2O_8$	677± 4	Раствор желтый	690± 2	Раствор желтый
HCl+0,4 г $K_2S_2O_8$	602± 10	Раствор желтый	627± 5	Раствор желтый
HCl+0,6 г $K_2S_2O_8$	719± 4	Раствор желтый	736± 16	Раствор бесцвет.
HCl+0,6 г $K_2S_2O_8$ +1 мл 34% H_2SO_4	686± 14	Раствор желтый	709± 26	Раствор желтый
0,5% H_2SO_4 + 2 г $K_2S_2O_8$	537± 10	Раствор желтый	575± 17	Раствор желтый
0,5% H_2SO_4 + 4 г $K_2S_2O_8$	669± 11	Раствор желтый	700± 13	Раствор желтый
5% H_2SO_4 + 2 г $K_2S_2O_8$	702± 12	Раствор желтый	794± 19	Раствор бесцвет.
5% H_2SO_4 + 4 г $K_2S_2O_8$	674± 18	Раствор желтый	759± 4	Раствор бесцвет.
Сертифицированный образец донных отложений с содержанием фосфора 670 ± 11 мкг/г ($C_{орг} - 0,47\%$)				
5% H_2SO_4 + 4 г $K_2S_2O_8$	594± 3	Раствор желтый	665± 5	Раствор бесцвет.

Предлагаемый нами метод отличается от метода ЕРА более высокой температурой разложения, временем поддержания температуры разложения, более высоким давлением в реакционном сосуде. Такие более жесткие условия обеспечивают полное обес-

цвечивание растворов, а, следовательно, и более полное разложение образцов. Об этом свидетельствует более точное приближение к истинным концентрациям фосфора в сертифицированных образцах.

Для апробации предлагаемого метода пробоподготовки были использованы несколько образцов природных почв, отобранных в районе г. Барнаула, с различным содержанием органического вещества. Для сравнительной оценки методов разложения дополнительно был проведен и классический метод. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3
Результаты определения общего фосфора после различных вариантов разложения

Образец почвы	$P_{общ}$ мкг/г	Результат определения фосфора (мкг/г) после разложения по методу:		
		Класс метод	Метод ЕРА	Новый метод
Сертиф. образец почвы, $C_{орг} - 1,8\%$	735 ± 28	526 ± 17 р-р желтый	674 ± 7 р-р бесцв.	758 ± 6 р-р бесцв
Сертиф. образец ДО $C_{орг} - 0,47\%$	670 ± 11	445 ± 15 р-р желтый	594 ± 4 р-р бесцв	664 ± 11 р-р бесцв
почва, $C_{орг} - 0,73\%$	—	166 ± 15 р-р желтый	195 ± 5 р-р бесцв	203 ± 6 р-р бесцв
почва, $C_{орг} - 1,7\%$	—	398 ± 7 р-р желтый	532 ± 7 р-р бесцв	546 ± 9 р-р бесцв
почва, $C_{орг} - 3,8\%$	—	202 ± 9 р-р желтый	236 ± 5 раствор желтый	262 ± 9 р-р бесцв
почва, $C_{орг} - 7,5\%$	—	120 ± 11 р-р желтый	157 ± 4 раствор желтый	172 ± 9 раствор желтый

Анализ полученных данных показал, что МВ метод может использоваться для почв и донных отложений с содержанием органического вещества не более 5-7%. В случае более высоких концентраций $C_{орг}$ его полное разложение не достигается. Сравнительный анализ данных по определению содержания общего фосфора в образцах почв, полученных после МВ разложения и классического метода, показал, что эффективность МВ метода, в среднем, на 30 % выше, что сказывается, в первую очередь, на точности определения. Кроме того, преимуществом МВ мето-

МИКРОВОЛНОВОЙ МЕТОД ПОДГОТОВКИ ПРОБ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО ФОСФОРА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

да является значительное снижение времени проведения анализа. Если длительность классического метода разложения составляет 2-3 часа, в зависимости от содержания органического вещества, то длительность МВ разложения составляет 15 мин., т.е. время подготовки проб сокращается в 8 раз.

Для изучения возможности использовать МВ метод разложения проб воды были приготовлены модельные растворы, включающие в себя смесь органического (раствор АТФ) и неорганического фосфора (раствор дигидрофосфата калия). Для их приготовления отмеряли определенный объем стандартного раствора АТФ и вводили его в раствор дигидрофосфата калия с известной концентрацией. Модельные растворы подвергли МВ обработке по методу ЕРА 3015Н-НР 500 и определяли в них ионы PO_4^{3-} по методу «введено-найден».

Анализ полученных данных показал, что теоретически для разложения проб воды может быть использован как метод ЕРА, так и наш метод. Об этом свидетельствует отсутствие статистически значимой разницы между введенным и определенным содержанием фосфора, как в первом, так и во втором варианте разложения.

При разложении модельных растворов, приготовленных на дистиллированной воде, нет возможности проследить влияние мешающих ионов, которые, как правило, присутствуют в природных водах. Поэтому аналогичные модельные эксперименты были проведены на образцах природных вод. В этом случае вместо стандартных растворов с известной концентрацией фосфора, приготовленных на дистиллированной воде, использовали образцы природной воды, в которой предварительно определяли содержание фосфора. К таким образцам добавляли раствор АТФ с известной концентрацией фосфора и определяли общее содержание фосфора. Анализ полученных результатов показывает, что для определения общего фосфора после МВ разложения матрица природных вод (т.е. солевой состав) существенного влияния не оказывает. Необходимо отметить, что данный вывод справедлив только для вод средней минерализации, поскольку модельные эксперименты на сильноминерализованных водах не проводили.

На основании результатов модельных экспериментов провели МВ разложение образцов природной воды с различным содержанием органического вещества и определи-

ли в них содержание общего фосфора (таблица 4).

Таблица 4
Результаты определения общего фосфора (мкгР/л) в природной воде после МВ разложения

Содержание $S_{орг}$, мг/л	Разложение проб по методу ЕРА:		Разложение проб по новому методу:	
	без кислоты	с кислотой	без кислоты	с кислотой
11,8	63±6	70±8	76±4	79±5
7,98	45±9	51±6	72±5	75±9
14,1	153±8*	227±6*	307±10*	370±9
13,3	262±8*	324±9*	364±8*	509±6
12,6	61±7*	84±5*	136±7*	146±7

Примечание - * - неполное разложение образца

Полученные данные показывают, что условия метода ЕРА не всегда обеспечивают полноту разложения проб, особенно в случае высокого содержания органического вещества. Кроме того, в случае использования нашего метода содержание фосфора заметно выше, по сравнению с данными, полученными после разложения по методу ЕРА. Это свидетельствует о том, что степень и эффективность разложения природного органического вещества при нашем методе выше по сравнению с методом ЕРА. Это указывает на возможность применения нашего метода для вод с высоким содержанием органического вещества, например, сточных.

Для оценки качества предлагаемого микроволнового метода пробоподготовки рассчитывали его метрологические характеристики: относительную погрешность и воспроизводимость (таблица 5). Приведенные значения показывают, что микроволновые методы, как метод ЕРА, так и новый метод существенно снижают погрешность определения: для почв в 6 раз, для проб воды в 2 раза. Низкие значения относительного стандартного отклонения для микроволнового метода разложения свидетельствуют о высокой воспроизводимости метода. По сравнению с классическим методом разложения воспроизводимость микроволнового метода выше для почв в 5 раз и для воды в 2,5 раза.

По результатам проведенной работы выявлено:

- в качестве стандартного вещества для определения общего фосфора могут быть использованы как фосфорорганические соединения, так и дигидрофосфат калия. Последний наиболее предпочтителен, поскольку он более устойчив, доступен и дает возможность не проводить процедуру микроволно-

вой обработки калибровочных растворов, чем существенно уменьшает время анализа.

Таблица 5
Метрологические характеристики методов определения общего фосфора после различных видов разложения

Метрологический показатель	Метод разложения проб		
	Класс. метод	МВ метод EPA	МВ новый метод
Почва			
Относительная погрешность, %	30	5	4
Относительное стандартное отклонение, %	15	3	3
Донные отложения			
Относительная погрешность, %	-	2	1
Относительное стандартное отклонение, %	-	4	2
Вода			
Относительная погрешность, %	15	7	6
Относительное стандартное отклонение, %	12	2	2

- в качестве окислительной смеси возможно использование состава, включающего в себя соляную или серную кислоту и персульфат калия или натрия. Из кислот наиболее предпочтительной является серная кислота, поскольку последующая цветная реакция определения фосфат-ионов проводится в сернокислой среде. Т.е. в случае использования серной кислоты на протяжении всего хода анализа поддерживается одноименная среда, и влияние посторонних ионов минимально.

- количество персульфата калия в окислительной смеси напрямую зависит от содержания органического вещества в образце: чем оно выше, тем большее количество персульфата требуется. Но избыток последнего, как и использование кислоты с концентрацией более 5 %, влияет на качественное проведение цветной реакции – образования синего гетерокомплекса (гетерополикислоты) ионов PO_4^{3-} с молибдатом аммония.

- эффективность МВ метода разложения, в среднем, на 30 % выше, чем у классического метода разложения.

- время подготовки проб, в случае использования МВ метода, сокращается в 8 раз.

- метод микроволнового разложения применим для подготовки проб с содержанием органического вещества не более 5 %.

- МВ метод обеспечивает высокую воспроизводимость и точность проведения дальнейших этапов анализа. По сравнению с классическим методом, погрешность определения общего фосфора после МВ подготовки снижается для почв в 6 раз, для проб воды в 2 раза. Воспроизводимость метода определения общего фосфора после МВ подготовки увеличивается для почв в 5 раз и для воды в 2,5 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика / Пер. с англ. под ред. Г. М. Кингстона, Л. Б. Джесси.-М.: Мир, 1991. - 350 с.
2. EPA, Method 3015. Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts.
3. EPA Method 3051. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils.
4. Microwave digestion method for phosphorus determination of fish tissue, *Limnol. Oceanogr.*, 44(3), 1999, 708–709.
5. ПНДФ14.1:2.106-97. Определение общего фосфора в природных и сточных водах.