

УДК 543.421/.424

DOI: 10.15372/KhUR2022379

EDN: KPCVMT

Определение мышьяка в горных породах и почвах с применением фотометрии

Г. М. КАЗБУЛАТОВА, С. В. МИЧУРИН

*Институт геологии, Уфимский федеральный исследовательский центр РАН,
Уфа (Россия)**E-mail: kazbulatova@mail.ru*

(Поступила 02.09.21; после доработки 15.11.21)

Аннотация

Представлены результаты определения мышьяка в горных породах и почвах фотометрическим методом. Этот метод отличается низким пределом обнаружения (0.1 г/т) и экономической эффективностью по сравнению с другими современными аналитическими методами (атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой). Для горных пород и почв, содержащих органическое вещество, проведена оценка применимости существующих способов кислотного разложения и сплавления. Выполнено сопоставление результатов фотометрического определения As с его аттестованными содержаниями в государственных стандартных образцах горных пород (СГХМ-1, СГХМ-3, СГ-3, СЗР-2, СКД-1, СГХ-1), а также с данными, полученными методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой по вулканокластическим грауваккам. Оптимизированы параметры определения As фотометрическим методом. Рекомендовано применение данного метода для массовых определений содержания As в горных породах и почвах.

Ключевые слова: мышьяк, арсин, мышьяковомолибденовая синь, горные породы, почвы, фотометрический метод

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большой интерес вызывает определение тяжелых металлов в различных объектах окружающей среды, загрязнение которой в результате деятельности человека интенсивно растет [1, 2]. Одной из основных причин техногенного загрязнения почв, особенно в городской и прилегающих территориях, является поступление тяжелых металлов, а также металлоидов, к которым, в частности, относится мышьяк (As). Мышьяк – канцерогенный химический элемент, относится к 1 классу опасности и при этом является достаточно подвижным элементом, способным мигрировать с водами и поглощаться растениями [3, 4]. По этой причине определение мышьяка в почвах

представляет актуальную проблему. Предельно допустимая концентрация (ПДК) этого элемента в питьевой воде по данным ГН 2.1.5.1315-03 составляет 0.01 мг/л. Среднее фоновое содержание As в природных почвах составляет 6 г/т [5], а его кларк в городских почвах – 15.9 г/т [6], что в 3–8 раз превышает ПДК для почв (2 г/т).

Для определения содержаний As в горных породах и почвах применяются многие методы, наиболее чувствительные представлены в табл. 1. Однако все они обладают определенными недостатками. Основным ограничением широкого применения прецизионных масс-спектрометрического [14] и атомно-эмиссионного [12] методов с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС и ИСП-АЭС соответственно) является очень высокая стоимость самого оборудования и его

ТАБЛИЦА 1

Методы определения мышьяка в горных породах и почвах

Метод	Предел обнаружения, г/т	Источник
Фотометрический:		
с выделением As гипофосфитом натрия после отделения соосаждением с гидроксидом железа(III)	50	[7]
по молибденовой сини после экстракционного отделения в виде иодидного комплекса	10	[8]
по мышьяковомолибденовой/сурьмяномолибденово-молибденовой сини после отгонки в виде AsH_3	0.1	[9]
Колориметрический с применением метода Гутцайта	4	[10]
РФА в сочетании с экстракцией и сорбцией на целлюлозе	15	[11]
ААС в сочетании с генерацией гидридов	0.1	[12]
Поляррографический в сочетании с отгонкой As в форме трихлорида	10	[13]
ИСП-МС	0.1	[14]
ИСП-АЭС	0.05	[12]

Примечание. РФА – рентгенофлуоресцентный анализ; ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия; ИСП-МС и ИСП-АЭС – масс-спектрометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой соответственно.

обслуживания. К тому же для определения мышьяка этими методами и методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) [15] необходимо наличие приставки гидридной генерации, которая позволяет отделить As от мешающих элементов [14, 16]. Однако такая приставка не всегда имеется в наличии в аналитических лабораториях в связи с ее высокой стоимостью при очень узком круге определяемых гидридообразующих элементов. Кроме того, методы ИСП-МС и ИСП-АЭС требуют разложения горных пород различными кислотами, в результате чего As может образовывать легколетучие соединения, что приводит к заниженным результатам при определении его концентраций [17].

Недостатком, например, рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) является мешающая аналитическая линия Pb $\text{La}1$, которая накладывается на аналитическую линию As $\text{Ka}1$ [11]. В случае заметных содержаний Pb в горных породах требуется проводить измерение As на других линиях, что значительно ухудшает точность измерения и повышает предел обнаружения.

Наиболее широкое применение находят методики фотометрического определения As в горных породах и почвах [7–9]. Они сочетают в себе такие свойства, как высокая чувствительность, широкий диапазон определяемых концентраций при достаточно низкой себестоимости анализа.

Для определения As фотометрическим методом используется способность элемента к образованию окрашенных гетерополиокислот [18]. В ряде случаев измеряют оптическую плотность раствора комплекса мышьяковомолибденовой сини [9, 18]. Однако в литературе приводятся разные условия подготовки проб к фотометрическому анализу [9, 19, 20]. К таким условиям относятся выбор применяемых реактивов при разложении пробы, а также условия отделения искомого элемента. Известные способы разложения не всегда учитывают состав анализируемого вещества, что часто приводит к заниженным результатам и требует подбора подходящего способа.

Подготовка проб к анализу должна обеспечить полное извлечение элемента и перевод его в растворимую форму без потерь. В большинстве известных методик определения As в горных породах и почвах применяется кислотный способ разложения с использованием азотной и серной кислот. Данная смесь является сильным окислителем, однако считается [7], что этот метод разложения не дает удовлетворительных результатов, если в пробе присутствуют органические соединения, ртутьсодержащие минералы, а также если As содержится в скородите ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Для устранения потерь, связанных с присутствием органических веществ, необходимо добавлять окислители, например пе-

роксид водорода. Для разложения силикатных пород рекомендуется использовать фтороводород вместе с окислителями. Однако следует учитывать, что в присутствии HF и HCl возможно образование летучих соединений мышьяка, сопровождающееся потерей аналита [17]. Для некоторых силикатов, в особенности не богатых SiO₂ или алюмосиликатов, также может быть использована “царская водка” (соотношение HNO₃/HCl = 3 : 1) [21, 22], которая широко применяется для растворения многих минералов As, в том числе минералов группы сафлорита ((Co,Fe)As₂) и скуттерудита ((Co,Ni)As₃). Эти минералы в других кислотах практически не растворяются [21]. При разложении многих горных пород и минералов часто используется смесь HNO₃, H₂SO₄ и HClO₄ [18].

В данной работе за основу взяты методики [7–9], в которых разложение проб горных пород и почв осуществляется смесью HNO₃ и H₂SO₄. Дальнейшие процедуры, связанные с отделением As отгонкой в виде арсина (AsH₃) и получением окрашенного раствора мышьяково-молибденовой сини для фотометрического определения, основывались на методике [9]. Этот метод является более чувствительным по сравнению с другими спектрофотометрическими методами [7, 8], так как выбранный для отделения As от основы способ отгонки в виде AsH₃ позволяет отделить микроколичества As, а комплекс в фотометрируемом растворе характеризуется более интенсивной окраской. Для исключения мешающего влияния матрицы реже используют экстракцию As и соосаждение с гидроксидом железа(III). Последние способы значительно усложняют анализ, делают его более продолжительным и приводят к большим потерям при отделении.

Цель данной работы – усовершенствование некоторых условий фотометрического анализа мышьяка в горных породах и почвах, а именно установление влияния размерности гранул цинка на время дистилляции, а также выяснение наилучшего способа разложения для горных пород и почв, содержащих органическое вещество.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реактивы квалификации “ч. д. а.” и “х. ч.” и дистиллированную воду. Раствор реагента готовили из тетрагидрата молибдата аммония ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O), восстанавливающий раствор – из иодида калия

(KI), дигидрата хлорида олова(II) (SnCl₂ · 2H₂O) и хлороводорода (HCl), *запасной поглощающий раствор* – из йода (I₂) и KI, *рабочий поглощающий раствор* – из запасного поглощающего раствора и раствора гидрокарбоната натрия (NaHCO₃). Рабочий стандартный раствор с концентрацией As 100 мкг/мл готовили из додекагидрата гидроарсената натрия (Na₂HAsO₄ · 12H₂O) или государственных стандартных образцов (ГСО) ионов мышьяка(III). Серию рабочих растворов, содержащих 0, 0.04, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 мкг/мл As готовили в день применения разбавлением (разб.) раствора с концентрацией As 100 мкг/мл.

Оптическую плотность окрашенных растворов определяли с помощью фотоэлектрического фотометра КФК-3-01-“ЗОМЗ” (Загорский оптико-механический завод, Россия) со спектральным диапазоном 315–990 нм. Правильность методики оценивали по результатам анализа состава ГСО с аттестованным и ориентировочным содержанием As. Кроме того, проводили сравнительный анализ результатов определения As в одних и тех же пробах, представляющих собой вулканокластические граувакки, фотометрическим методом и методом ИСП-МС, выполненным с использованием масс-спектрометра X Series 7 (Termo Electron Corporation, США) в Институте проблем технологии микроэлектроники РАН (г. Черноголовка, руководитель аналитической группы В. К. Карандашев). Отбор и хранение проб осуществляли согласно ГОСТ 21153.0-75 [23].

Для разложения образцов горных пород использовали термостойкие стаканы с часовыми стеклами, конические колбы со стеклянными воронками, платиновые чашки и тигли. Кислотное разложение проводили на электрической плите, сплавление – в муфельной печи. Отделение As от основы выполняли с помощью дистилляционного (отгонного) прибора [9], состоящего из колбы конической по ГОСТ 25336-82 [24], стеклянной пробки с расширением для ваты, пропитанной уксусной кислотой (II), стеклянной трубки и стеклянной пробирки для поглощающего раствора. Лабораторную посуду перед употреблением промывали HNO₃ (разб. H₂O, 1 : 1 по объему), затем дистиллированной водой и высушивали.

Разложение горных пород

Навеска пробы составляла 1.0–2.0 г при содержании As до 20 г/т. При содержании As более 20 г/т навеску уменьшали либо пробу после разложения разбавляли, затем отбирали алик-

воту. Для разложения использовали следующие кислоты и плавни: 1) HNO_3 и H_2SO_4 ; 2) HNO_3 , 10 М H_2SO_4 и HF ; 3) смесь HCl и HNO_3 (1 : 3 по объему), H_2SO_4 (разб. H_2O , 1 : 1 по объему); 4) HNO_3 , 10 М H_2SO_4 и HClO_4 ; 5) NaCO_3 и KNO_3 (1 : 1 по массе); 6) HNO_3 , H_2O_2 и H_2SO_4 .

Условия разложения:

1) Смесь HNO_3 и H_2SO_4 . Навеску пробы помещали в стакан или коническую колбу, приливали 5 мл концентрированной (конц.) HNO_3 , 5 мл конц. H_2SO_4 и перемешивали. Стакан (колбу) накрывали часовым стеклом или воронкой, медленно вели нагрев, избегая бурной реакции. Смесь кипятили до начала появления белых паров оксида серы(VI). Если проба не обесцвечивалась, после охлаждения добавляли 5 мл HNO_3 , накрывали часовым стеклом (воронкой) и снова кипятили содержимое до белых паров. При необходимости последнюю операцию повторяли. Так как HNO_3 мешает дальнейшей отгонке As, для удаления оксидов азота и HNO_3 в охлажденный стакан (колбу), обмывая стенки, добавляли 5 мл воды и нагревали до выделения белых паров. Операцию с водой повторяли еще один раз. Затем раствор охлаждали и переносили в колбу для дистилляции.

2) Смесь HNO_3 , H_2SO_4 и HF . Навеску пробы помещали в платиновую чашку, приливали 5 мл конц. HNO_3 , 5 мл 10 М H_2SO_4 и 25 мл конц. HF . Раствор выпаривали досуха. Сухой остаток размельчали и с помощью воды переносили в колбу дистилляционного аппарата.

3) Смесь HCl и HNO_3 (1 : 3) и H_2SO_4 . Навеску пробы помещали в стакан, приливали 15 мл смеси HCl и HNO_3 (1 : 3 по объему), выдерживали 15–20 мин и выпаривали до 5 мл. Прибавляли 10 мл H_2SO_4 (разб. H_2O , 1 : 1 по объему) и выпаривали до появления паров H_2SO_4 . Охлаждали, обмывали стенки стакана водой и снова выпаривали до появления паров H_2SO_4 . Раствор после охлаждения переносили в колбу для отгонки As.

4) HNO_3 , H_2SO_4 и HClO_4 . Навеску пробы помещали в коническую колбу, приливали 10 мл конц. HNO_3 , перемешивали и нагревали в течение 15 мин. После охлаждения прибавляли 10 мл 10 М H_2SO_4 и 7 мл конц. HClO_4 , затем выпаривали до белых паров. К остатку после охлаждения прибавляли 10 мл 10 М H_2SO_4 и выпаривали почти досуха. Сухой остаток переводили дистиллированной водой в отгонную колбу.

5) NaCO_3 и KNO_3 . 2,5 г смеси NaCO_3 с KNO_3 (1 : 1 по массе) помещали в платиновый тигель, прибавляли навеску пробы, перемешивали, сверху добавляли 0,5 г той же смеси. Тигель на-

крывали платиновой крышкой, постепенно нагревали в муфельной печи до 800 °С и выдерживали при этой температуре еще 20–30 мин. После охлаждения в тигель вносили воду и нагревали до растворения плава. Раствор фильтровали через бумажный фильтр, фильтр промывали, фильтрат переносили в дистилляционную колбу.

6) Смесь HNO_3 и H_2O_2 , H_2SO_4 . Навеску пробы помещали в стакан или коническую колбу, приливали 5 мл конц. HNO_3 , 1 мл конц. H_2O_2 , перемешивали и накрывали часовым стеклом. Смесь кипятили до упаривания наполовину. После охлаждения добавляли по 5 мл HNO_3 и H_2SO_4 . Далее разложение продолжали как в первом описанном способе.

Отделение мышьяка в виде арсина

Отделение As в виде арсина (AsH_3) проводили с применением дистилляционной установки. Полученные растворы после разложения проб горных пород и почв содержат As в виде H_3AsO_4 (As(V)). С помощью $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в кислой среде As(V) восстанавливается до As(III) по уравнению: $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{SnCl}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. В тот же раствор добавляется KI для удаления избытка серной кислоты, которая использовалась при разложении пробы горной породы или почвы. Восстановление H_3AsO_3 до AsH_3 проводится с помощью водорода (H_2), образующегося при взаимодействии HCl и цинка (Zn).

Цинк в качестве восстановителя используется в виде гранул ($d = 5\text{--}7$ мм) или таблеток из цинковой пудры, а также в зернистой форме ($d = 0,3\text{--}1,5$ мм). Зернистая форма позволяет избежать бурной реакции Zn в первоначальный период по сравнению с таблетками из цинковой пудры, а также провести отгонку в течение нескольких минут, в то время как применение гранулированного Zn позволяет отделить As в течение ~60 мин.

Растворы, полученные после разложения проб, помещали в дистилляционную колбу и доводили водой до 50 мл. Одновременно проводили отгонку As в растворах сравнения. В расширение стеклянной пробки помещали слой ваты, пропитанной ацетатом свинца(II) для улавливания сероводорода, который снижает эффективность отделения. В отгонную колбу дистилляционного аппарата добавляли восстанавливающий раствор и металлический гранулированный ($d = 5\text{--}7$ мм) или зернистый ($d = 0,3\text{--}1,5$ мм) цинк, быстро закрывали проб-

кой с соединительной трубкой, конец трубки погружали в пробирку с поглощающим раствором. Дистилляцию проводили при комнатной температуре в течение установленного в ходе экспериментов времени. После завершения дистилляции пробирку с поглощающим раствором отсоединяли от дистилляционного аппарата.

Образование летучего арсина описывается уравнением: $\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{Zn} + 6\text{HCl} \rightarrow \text{AsH}_3\uparrow + 3\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. В момент выделения AsH_3 поглощается раствором йода с образованием арсенат-иона (AsO_4^{3-}), который далее определяется фотометрически в виде мышьяковомолибденовой сини.

Получение мышьяковомолибденовой сини

В пробирки с дистиллятом добавляли раствор пиросульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) для удаления избытка йода, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ для окрашивания и сульфат гидразина ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) для восстановления. Растворы кипятили на водяной бане в течение 10 мин и охлаждали до комнатной температуры.

Измерение оптической плотности

Растворы фотометрировали в кюветах с толщиной просвечиваемого слоя 10 мм относительно воды при максимальной длине волны. Для выбора длины волны исследовали спектры растворов мышьяковомолибденовой сини в интервале длин волн 820–860 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимальные условия регистрации спектров

Спектр мышьяковомолибденовой сини в области инфракрасного излучения от 820 до 860 нм

имеет максимум поглощения при 841–845 нм. Длина волны 843 нм была выбрана в качестве рабочей для количественного определения As.

Влияние времени дистилляции и количества гранулированного Zn на отгонку AsH_3

Для полного восстановления As в AsH_3 необходимо определенное количество металлического цинка, а также определенное время проведения дистилляции. В методике [9] рекомендуется использовать 5 г гранулированного Zn, что и было реализовано в настоящей работе. Для подбора оптимальной навески была проведена дистилляция растворов As с концентрацией 0.4 мкг/мл с добавлением 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 г гранулированного Zn. Установлено, что самые высокие значения оптической плотности показывают растворы, полученные с 5 г Zn (рис. 1, а).

В литературе приводятся разные рекомендации по времени проведения дистилляции: 1) 45–60 мин [9]; 2) не менее 1 ч [19]; 3) 18–20 ч [20]. Нами проведена дистилляция с 5 г гранулированного Zn в течение 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2 ч. Оптимальным оказалось время дистилляции 1 ч (см. рис. 1, б). Дистилляцию для всех растворов необходимо проводить строго в одних и тех же условиях (при одинаковом времени и количестве Zn) во избежание расхождений в определении.

Влияние времени дистилляции и количества зернистого Zn на отгонку AsH_3

Для подбора оптимальной навески зернистого Zn в отгонные колбы были добавлены такие же его количества, как и в эксперименте с гранулированным Zn – 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 г. Установлено, что наиболее полная отгонка As проис-

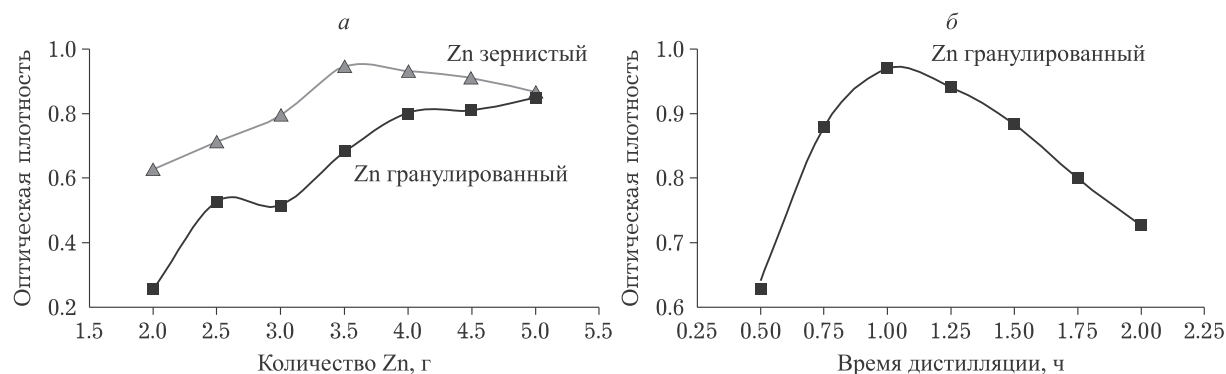


Рис. 1. Зависимости оптической плотности от количества Zn (а) и времени дистилляции (б).

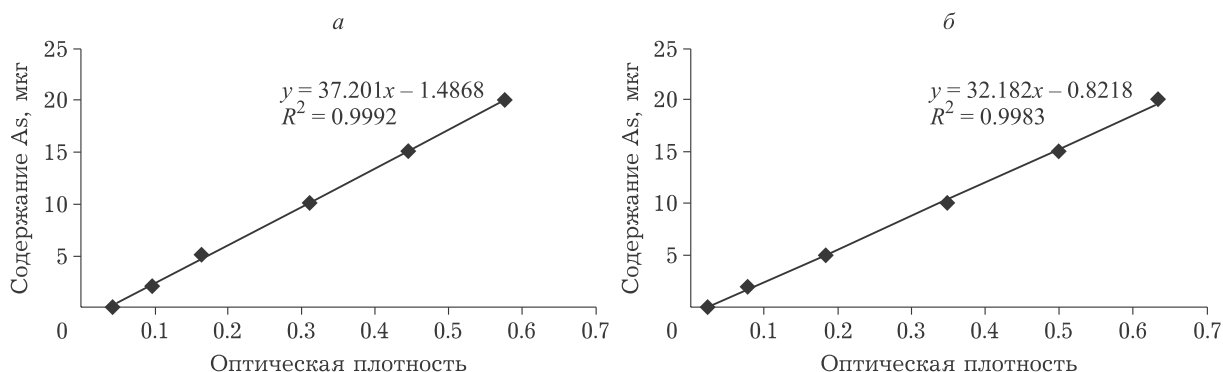


Рис. 2. Градуировочные графики для фотометрического определения As при использовании гранулированного (а) и зернистого (б) Zn.

ходит с навеской 3.5 г (см. рис. 1, а). Избыток и недостаток зернистого Zn приводит к снижению оптической плотности и, следовательно, к занижению результатов определения As.

В случае использования зернистого, а не гранулированного Zn реакция идет намного быстрее, в течение 10–15 мин она полностью прекращается. В связи с этим дистилляцию для всех растворов проводили в течение 10 мин. К тому же при использовании зернистого Zn (по сравнению с гранулированным) исключаются ошибки, связанные с площадью поверхности контакта фаз, что приводит к хорошей сходимости результатов.

Градуирование спектрофотометра

В работе применялся метод абсолютной градуировки с использованием растворов, приготовленных на основе $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или ГСО ионов As(III). Получены линейные уравнения зависимости оптической плотности от содержания As, при этом значения коэффициентов аппроксимации (R^2) превышали 0.99 (рис. 2). Интервал концентраций в отгонной колбе составлял (0–0.4 мкг)/мл.

Выбор оптимального способа разложения горных пород и почв, содержащих органическое вещество

Как отмечено выше, в большинстве известных методик применяется кислотный способ разложения с использованием азотной и серной кислот, который, однако, может привести к неудовлетворительным результатам, если в пробе присутствуют органические соединения. Нами опробованы наиболее распространенные способы разложения горных пород. Объектом исследова-

ния являлся ГСО карбонатно-силикатных рыхлых отложений СГХМ-1, представляющий собой мелкую песчано-глинистую фракцию элювиально-делювиальных отложений и содержащий As ориентировочно в количестве 40 г/т и органическое вещество в количестве 3–5 мас. %, что требует особых условий разложения. В табл. 2 приведены результаты определения мышьяка в ГСО СГХМ-1 после его перевода в раствор различными способами разложения.

Видно, что использование метода разложения смесями кислот HNO_3 , H_2SO_4 и HClO_4 приводит к наиболее полному извлечению As из ГСО СГХМ-1, содержащего органическое вещество. Отклонение от паспортного значения ориентировочного содержания As в СГХМ-1 составляет 19 отн. %. Данный способ разложения по сравнению с другими приводит к наименьшим потерям мышьяка за счет улетучивания с продуктами окисления органических соединений, которые присутствуют в пробе почвы или горной породы. Проведенные эксперименты подтверждают сложность в определении As в гор-

ТАБЛИЦА 2

Определение As в ГСО СГХМ-1 после перевода в раствор с применением различных способов разложения

Способ разложения	Измеренное значение, г/т
HNO_3 и H_2SO_4	19.33±1.93
HNO_3 , H_2SO_4 и HF	31.27±3.13
HNO_3/HCl (3 : 1) и H_2SO_4	30.55±3.06
HNO_3 , H_2SO_4 и HClO_4	32.46±3.25
Na_2CO_3 и KNO_3	1.04±0.19
HNO_3 , H_2O_2 и H_2SO_4	3.85±0.69

Примечание. Здесь и в табл. 3: ГСО – государственный стандартный образец.

ных породах и почвах, содержащих органическое вещество.

Оценка правильности определения мышьяка

Правильность методики оценивали по результатам анализа ГСО горных пород с аттестованным и ориентировочным содержанием As (карбонатно-силикатные рыхлые отложения СГХМ-3, щелочной агапитовый гранит СГ-3, золотосодержащая руда СЗР-2, кварцевый диорит СКД-1, карбонатный фоновый ил СГХ-1). Результаты их анализа и оценка правильности приведены в табл. 3.

Как видно из полученных данных, измеренные концентрации As в ГСО горных пород имеют незначительный разброс и согласуются с аттестованными значениями. Полученные расчетные значения t -критерия Стьюдента не пре-

вышают табличных данных ($t_{\text{табл}} = 2.78$) для уровня значимости 0.05 и числа степеней свободы $f = n - 1 = 4$. Для расчета использованы алгоритмы оценки метрологических характеристик из отраслевых методических инструкций и методических указаний [25, 26].

Кроме того, с целью оценки правильности получаемых результатов в параллельных пробах горных пород определено содержание As фотометрическим методом и методом ИСП-МС; результаты приведены в табл. 4. Взятые пробы горных пород представляют собой вулканокластические граувакки ирендыкской свиты. Пробы отобраны в районе г. Сибай на Южном Урале. Для фотометрического определения As разложение проб проводили с применением HNO_3 и H_2SO_4 .

Анализ полученных результатов показал, что относительная погрешность фотометриче-

ТАБЛИЦА 3

Оценка правильности результатов анализа ГСО горных пород

ГСО	$C_m \pm \mu, \%$	$X_m, \%$	$X_{m \text{ ср}}, \%$	$ \Theta_m , \%$	$S_m^2, \%^2$	t
СГХМ-3	$90.00 \cdot 10^{-3}$	$89.24 \cdot 10^{-3}$	$90.40 \cdot 10^{-3}$	$1.16 \cdot 10^{-3}$	$6.43 \cdot 10^{-6}$	0.353
		$94.18 \cdot 10^{-3}$		$3.78 \cdot 10^{-3}$		
		$88.01 \cdot 10^{-3}$		$2.39 \cdot 10^{-3}$		
		$91.75 \cdot 10^{-3}$		$1.35 \cdot 10^{-3}$		
		$88.80 \cdot 10^{-3}$		$1.60 \cdot 10^{-3}$		
СГ-3	$4.00 \cdot 10^{-4}$	$4.24 \cdot 10^{-4}$	$4.10 \cdot 10^{-4}$	$0.14 \cdot 10^{-4}$	$5.79 \cdot 10^{-10}$	0.929
		$4.44 \cdot 10^{-4}$		$0.34 \cdot 10^{-4}$		
		$3.86 \cdot 10^{-4}$		$0.24 \cdot 10^{-4}$		
		$4.05 \cdot 10^{-4}$		$0.05 \cdot 10^{-4}$		
		$3.91 \cdot 10^{-4}$		$0.19 \cdot 10^{-4}$		
СЗР-2	1.10 ± 0.03	1.09	1.08	0.01	$5.15 \cdot 10^{-3}$	0.623
		1.04		0.04		
		1.13		0.05		
		0.98		0.10		
		1.16		0.08		
СКД-1	$6.00 \cdot 10^{-4}$	$5.78 \cdot 10^{-4}$	$5.92 \cdot 10^{-4}$	$0.14 \cdot 10^{-4}$	$6.21 \cdot 10^{-10}$	0.718
		$5.61 \cdot 10^{-4}$		$0.31 \cdot 10^{-4}$		
		$6.22 \cdot 10^{-4}$		$0.30 \cdot 10^{-4}$		
		$6.12 \cdot 10^{-4}$		$0.20 \cdot 10^{-4}$		
		$5.87 \cdot 10^{-4}$		$0.05 \cdot 10^{-4}$		
СГХ-1	$16.00 \cdot 10^{-3}$	$15.77 \cdot 10^{-3}$	$15.90 \cdot 10^{-3}$	$0.13 \cdot 10^{-3}$	$8.37 \cdot 10^{-8}$	0.773
		$15.49 \cdot 10^{-3}$		$0.41 \cdot 10^{-3}$		
		$16.10 \cdot 10^{-3}$		$0.20 \cdot 10^{-3}$		
		$16.23 \cdot 10^{-3}$		$0.33 \cdot 10^{-3}$		
		$15.93 \cdot 10^{-3}$		$0.03 \cdot 10^{-3}$		

Примечания. 1. $C_m \pm \mu$ – аттестованное значение концентрации и погрешность аттестации, %; X_m – результаты анализа ГСО, %; $X_{m \text{ ср}}$ – среднее значение концентрации As в ГСО, %; $|\Theta_m|$ – математическое ожидание систематической погрешности, %; S_m^2 – дисперсия, $\%^2$; t – расчетный критерий Стьюдента. 2. Обозн. см. табл. 2.

ТАБЛИЦА 4

Определение As в параллельных пробах вулканокластических граувак фотометрическим методом и методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)

Номер пробы	Содержание As, г/т	
	Фотометрический метод	ИСП-МС
1	0.98±0.18	1.01±0.51
2	2.25±0.41	2.51±1.26
3	7.02±0.70	4.99±2.50
4	11.89±1.19	15.12±7.56
5	12.55±1.26	19.21±9.61

ского определения составляет 3.0–40.7 отн. %. Это не превышает требований ОСТ 41-08-214-04 [27], согласно которому допустимая относительная погрешность в интервале концентраций 0.5–20.0 г/т должна быть не более 69.9 отн. %.

ВЫВОДЫ

1. Установлены оптимальные параметры фотометрического метода определения As в горных породах и почвах. Применение зернистого Zn при отделении As от мешающих элементов позволяет сократить время анализа. По сравнению с гранулированным, использование зернистого Zn исключает ошибки, связанные с влиянием площади поверхности контакта фаз, и обеспечивает хорошую сходимость результатов.

2. Путем оценки известных методов разложения установлен оптимальный способ разложения для As-содержащих горных пород, в которых мешающее влияние оказывает органическое вещество. Показано, что в этом случае разложение смесями кислот HNO_3 , H_2SO_4 и HClO_4 приводит к наиболее полному извлечению As.

3. Полученные данные при определении мышьяка в горных породах фотометрическим методом свидетельствуют о правильности и сходимости результатов определения.

4. Благодаря определенным преимуществам фотометрического метода (высокая экономическая эффективность, высокая точность определения, низкий предел обнаружения – 0.1 г/т) рекомендуется его использование для массовых определений содержания As в горных породах и почвах (например, для целей экологического мониторинга и контроля).

Исследования выполнены в рамках темы № FMRS-2022-0015 государственного задания Института геологии УФИЦ РАН (Уфа).

Авторы выражают благодарность А. М. Фазлиахметову за предоставленные образцы для исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ibáñez J. J. Future of soil science / The future of Soil Science. Hartemink. A. E. (Ed.). Wageningen: IUSS, 2006. P. 60–62.
- 2 Водяницкий Ю. Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. М.: Почвенный ин-т им. В. В. Докучаева, 2008. 164 с.
- 3 Путилина В. С., Галицкая И. В., Юганова Т. И. Поведение мышьяка в почвах, горных породах и подземных водах. Трансформация, адсорбция/десорбция, миграция // Экология. Серия аналит. обзоров мировой лит-ры. 2011. № 97. С. 1–249.
- 4 Плюснин А. М., Сандакова Д. М. Миграция токсичных элементов в пределах Ермаковского флюорит-бертрандит-фенакитового месторождения // Вестн. Воронежского гос. ун-та. Сер.: География. Геоэкология. 2019. № 4. С. 49–56.
- 5 Левшаков Л. В. Нормирование содержания тяжелых металлов в почве // Вестн. Курской гос. с.-х. акад. 2011. № 3. С. 51–53.
- 6 Алексеенко В. А., Алексеенко А. В. Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв селитебных ландшафтов. Ростов н/Д.: ЮФУ, 2013. 388 с.
- 7 ПНД Ф 16.1:2.2:3.16-98. Методика выполнения измерений массовой доли (валового содержания) мышьяка в твердых сыпучих материалах фотометрическим и титриметрическим методами с выделением его гипофосфитом натрия. М.: ВИМС, 2004. 26 с.
- 8 ПНД Ф 16.1:2.2:3.14-98. Методика выполнения измерений массовой доли (валового содержания) мышьяка в твердых сыпучих материалах фотометрическим методом по молибденовой сини после экстракционного отделения в виде йодидного комплекса. М.: ВИМС, 2004. 26 с.
- 9 Методические указания по определению мышьяка в почвах фотометрическим методом. М.: ЦИНАО, 1993. 13 с.
- 10 Инструкция НСАМ 48-Х. Химико-аналитические методы. Колориметрическое определение мышьяка по реакции мышьяковистого водорода с бромидом двухвалентной ртути. М.: ВИМС, 1966. 15 с.
- 11 Vivit D. V., Lindsay J. R. X-ray spectrometric determinations of arsenic sorbed onto cellulose after solvent extraction from fused silicate rocks / Open-File Report 87-183. U. S. Geological Survey, 1987. 9 p.
- 12 М-МВИ-80-2008. Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии. Санкт-Петербург, 2008. 36 с.
- 13 Инструкция НСАМ 26-Х. Химико-аналитические методы. Ускоренное определение мышьяка в рудах и горных породах. М.: ВИМС, 1966. 16 с.
- 14 ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. М.: ВИМС, 2005. 31 с.
- 15 Elrick K. A., Horowitz A. J. Analysis of rocks and sediments for arsenic, antimony, and selenium, by wet digestion and hydride atomic absorption / Open-File Report 85-497. U. S. Geological Survey, 1985. 14 p.
- 16 Смирнова Е. В., Сидоренко Е. К., Ермолаева Т. Н. Атомно-абсорбционное определение мышьяка в виде летучих гидридов в промышленных и природных материалах //

- Вестн. Воронежского гос. ун-та. Сер.: Химия. Биология. Фармация. 2012. № 2. С. 97–100.
- 17 Шумилова М. А. Методы определения мышьяка в природных объектах // Вестн. Удмуртского ун-та. Серия Физика и химия. 2012. № 4. С. 69–74.
- 18 Немодрук А. А. Аналитическая химия мышьяка. М.: Наука, 1976. 242 с.
- 19 Растегаев О. Ю., Толоконникова Т. П., Малишевский А. О., Чупис В. Н. Хемосорбционное фотометрическое определение мышьяка в газовой среде для целей экологического контроля и мониторинга // Теорет. и приклад. экология. 2011. № 4. С. 103–107.
- 20 Минеев В. Г., Сычев В. Г., Амелянчик О. А., Большеева Т. Н., Гомонова Н. Ф., Дурынина Е. П., Егоров В. С., Егорова Е. В., Едемская Н. Л., Карпова Е. А., Прижукowa В. Г. Практикум по агрохимии. 2-е изд., перераб. и доп. / Под ред. проф. В. Г. Минеева. М.: МГУ, 2001. 689 с.
- 21 Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. Перевод с чеш. / Под ред. В. Г. Сочеванова. М.: Мир, 1968. 244 с.
- 22 Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона. Т. XVII (32). Кремний. СПб.: Семёновская Типо-Литография (И. А. Ефрона), 1890–1907.
- 23 ГОСТ 21153.0-75. Породы горные. Отбор проб и общие требования к методам физических испытаний. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1975. 3 с.
- 24 ГОСТ 25336-82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры. М.: Стандартиформ, 2009. 103 с.
- 25 МИ 2336-2002. Показатели точности, правильности и прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Екатеринбург: УНИИМ, 2004. 5 с.
- 26 МУ 80-1999. Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль воспроизводимости и точности результатов количественного химического анализа. М.: ВИМС, 1999. 58 с.
- 27 ОСТ 41-08-214-04. Управление качеством аналитической работы. Оперативный контроль воспроизводимости результатов количественных анализов минерального сырья. М.: ВИМС, 2005. 92 с.