

УДК 543.422:546.621

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ РУХОМИХ ФОРМ АЛЮМІНІЮ В ГРУНТАХ

Сухарева О.Ю., Сухарев С.М.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46.

Алюміній є поширеним елементом земної кори, він відіграє важливу роль у формуванні властивостей ґрунтів і, в залежності від кислотності ґрунтів, може знаходитись в різних формах [1]. За звичайних умов, коли ґрунти мають нейтральну кислотність, алюміній знаходиться в нерозчинній формі у вигляді гідроксидів та алюмосилікатів. Із зростанням кислотності ґрунтів, вміст розчинних форм алюмінію зростає, що може надавати негативного впливу на рослинний світ, ґрунтову мікрофлору тощо. Ця екологічна проблема, яку прийнято називати алюмінізацією ґрунтів та вторинне закислення, є надзвичайно актуальною для України [2], особливо для Львівської, Івано-Франківської, Тернопільської та Чернівецької області. Вміст легкорозчинного та обмінного алюмінію в ґрунтах може коливатись в широких межах [3] і тому актуальним є вивчення особливостей цих процесів, зокрема виявлення взаємозв'язку кислотності ґрунтів і вмісту в них рухомих форм алюмінію.

Негативний вплив рухомих форм алюмінію зумовлений їх токсичністю [4-6] як для представників рослинного, так і для представників тваринного світів. Тому контроль вмісту рухомих форм алюмінію в ґрунтах є актуальним.

Для визначення рухомих форм алюмінію в ґрунтах згідно ГОСТ 26485-85 використовують фотометричні методи аналізу, які базуються на реакції іонів алюмінію(III) з хромазуолом-S або ксиленоловим оранжевим [7]. Вибірковість цих реакцій є достатньо низькою, а невисока їх чутливість практично унеможливує контроль вмісту мікрокількостей рухомих форм алюмінію в ґрунтах. Крім того, методики недостатньо відтворювані.

Тому розробка нових методик визначення вмісту рухомих форм алюмінію в ґрунтах є актуальним завданням.

В роботах [8-11] нами показано, що для екстракційно-фотометричного визначення алюмінію ефективними виявились іонні асоціати типу $[MeL_n]R^+$, де L – саліциліденгідразон карбонової кислоти, а R^+ – катіон основного барвника. З використанням цих аналітичних форм розроблено ряд методик екстракційно-фотометричного визначення алюмінію, які дозволяють ефективно визначати його вміст на рівні мікрограмових кількостей. Проте, ці методики не апробувались на ґрунтах.

Метою даної роботи є розробка та апробація методики екстракційно-фотометричного визначення алюмінію в ґрунтах, порівняння її з методиками ГОСТу та вивчення залежності вмісту рухомих форм алюмінію в ґрунтах від їх актуальної кислотності. Як реагенти для розробки методики визначення алюмінію нами використані саліциліденгідразон капронової кислоти (СГКК) та основний барвник астрафлосин FF (АФ). Вибір цих реагентів зроблено на основі даних оглядової статті [9].

Експериментальна частина

ґрунти для аналізу відбирались в межах території Закарпатської області і водну витяжку із проби готували згідно ГОСТ 26483-85 [12].

Вихідний і робочий стандартний розчин алюмінію готували за ГОСТ 26485-85. Визначення алюмінію проводили за методикою ГОСТу з використанням хромазуолу-S.

В роботі використані 0,01 моль/дм³ розчини саліциліденгідразону капронової

кислоти (СГКК) в диметилформаміді (ос.ч). Реагент синтезований згідно основної методики [13] та очищений подвійною кристалізацією з етанолу. Чистота реагенту перевірялась хроматографічно.

В роботі використаний водний розчин комерційного основного барвника астрафлосину FF (АФ) концентрацією 0,001 моль/дм³. Використовувалась хлоридна сіль барвника.

Актуальну кислотність ґрунтів вимірювали за допомогою рН-метра "ОР-211/1". Оптичну густина вимірювали на фотоелектрокалориметрі КФК-3.

Всі використані в роботі реагенти мали кваліфікацію не нижче за "ч.д.а."

Результати та їх обговорення

Відібрані проби ґрунтів були висушені до повітряно-сухого стану згідно ГОСТ 26483-85 і визначено їх актуальну кислотність, використовуючи як екстрагуючий розчин дистильовану воду при співвідношенні вода : ґрунт = 5 : 1. Результати визначення актуальної кислотності в пробах ґрунту наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Результати визначення актуальної кислотності ґрунтів ($P=0,95$; $n=6$).

Номер проби	Місце відбору ґрунту	pH
№ 1	м. Берегово	5,40
№ 2	м. Берегово	5,95
№ 3	м. Берегово	6,35
№ 4	м. Свалява	7,10
№ 5	м. Свалява	7,45
№ 6	м. Свалява	8,15
№ 7	с.м.т. Великий Березний	5,90
№ 8	с.м.т. Великий Березний	6,30
№ 9	м. Ужгород	6,35
№ 10	м. Ужгород	6,80
№ 11	м. Ужгород	6,75
№ 12	м. Ужгород	7,10

Аналізуючи дані табл. 1 видно, що ґрунти Закарпаття мають, переважно, кислотний характер. Найбільш кислі ґрунти характерні для м. Берегова та с.м.т. Великий Березний.

У водній витяжці ґрунтів проводили визначення вмісту алюмінію як за методикою ГОСТу, так і за новою методикою з використанням СГКК та АФ.

Методика визначення алюмінію. До 1,0 см³ водної витяжки ґрунту, яку переносять в ділильну лійку, додають 0,5 см³ 0,1 М розчину тіосульфату натрію та 1,0 см³ 1% розчину 1,10-фенантроліну (маскування іонів Fe²⁺ та Fe³⁺), 0,5 см³ 0,01 М розчину СГКК в диметилформаміді, 0,5 см³ 0,001 М водного розчину АФ та до об'єму 5,0 см³ доводять ацетатним буферним розчином з рН = 9,0. Додають 5,0 см³ толуену та екстрагують протягом хвилини. Після розшарування фаз, екстракт відділяють і вимірюють оптичну густина екстракту при 560 нм в кюветах товщиною поглинаючого шару 1,0 см відносно екстракту контрольної проби.

Концентрацію алюмінію у водній витяжці знаходять за градувальним графіком, що побудований в аналогічних умовах, а вміст рухомих форм алюмінію в ґрунті (мг/кг) перераховують на сухий ґрунт.

Згідно ГОСТ 26486-85, вміст рухомих форм алюмінію в ґрунтах виражають в ммоль/кг. Для порівняння методик визначення вмісту рухомого алюмінію в ґрунтах в табл. 2 представлені результати дослідження, які приведені до одних розмірних одиниць.

Аналізуючи дані табл. 2 видно, що запропонована нами методика визначення рухомих форм алюмінію в ґрунтах є більш чутливою, ніж методика за ГОСТом, і має кращі метрологічні характеристики. Сходимість результатів аналізу за двома методиками є задовільною.

Порівнюючи дані про вміст рухомих форм алюмінію в ґрунтах з їх актуальною кислотністю видно, що найменший вміст алюмінію спостерігається в межах нейтральних значень рН водної витяжки, а при відхиленні від них вміст рухомих форм алюмінію зростає. Це узгоджується з даними [1] про розподіл форм алюмінію в залежності

від рН розчинів. Для зручності оцінки результатів дослідження, на рис. 1 показано залежність вмісту рухомих форм алюмінію від рН водної витяжки ґрунту.

Таблиця 2. Результати визначення вмісту алюмінію ґрунтах ($P=0,95$; $n=6$).

Номер проби	Знайдено Al за ГОСТ, мг/кг		Знайдено Al за методикою, мг/кг	
	$X \pm \epsilon_{\alpha}$	S_r	$X \pm \epsilon_{\alpha}$	S_r
№ 1	5,75±0,25	0,04	5,60±0,10	0,02
№ 2	3,40±0,20	0,05	3,55±0,10	0,02
№ 3	2,70±0,20	0,06	2,65±0,10	0,03
№ 4	не знайдено	—	0,07±0,01	0,05
№ 5	не знайдено	—	0,08±0,01	0,05
№ 6	1,85±0,10	0,06	1,80±0,05	0,03
№ 7	3,55±0,20	0,05	3,40±0,10	0,02
№ 8	2,95±0,15	0,05	2,90±0,10	0,03
№ 9	2,65±0,20	0,06	2,55±0,10	0,03
№ 10	1,10±0,10	0,07	1,05±0,05	0,04
№ 11	1,05±0,10	0,07	1,10±0,05	0,04
№ 12	не знайдено	—	0,08±0,01	0,05

m_{Al} , мг/кг

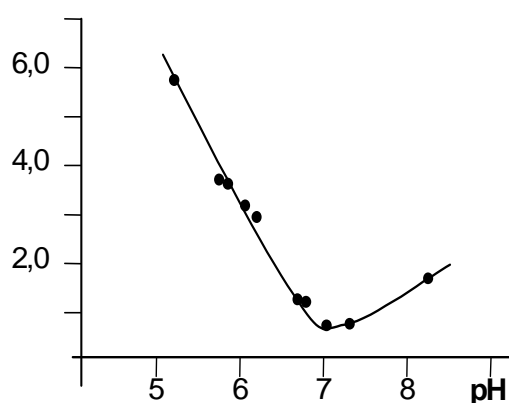


Рис. 1. Залежність вмісту рухомих форм алюмінію у ґрунтах від їх актуальної кислотності.

Слід зазначити, що вміст рухомих форм алюмінію в ґрунтах Закарпаття є в межах норми, тоді як актуальна кислотність деяких ґрунтів є високою.

Висновки

Розроблена та апробована методика екстракційно-фотометричного визначення алюмінію в ґрунтах з використанням саліциліденгідразону капронової кислоти та астрафлосину, яка має задовільні метрологічні характеристики. Знайдено закономірності вмісту рухомих форм алюмінію в ґрунтах від їх актуальної кислотності.

Література

1. Пилипенко А.Т., Фалендыш Н.Ф., Пархоменко Е.П. Состояние алюминия(III) в водных растворах // Химия и технология воды. - 1982. - 4, N2. - С. 136-150.
2. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 1998 році. – К., 1998. – 161с.
3. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Агропромиздат, 1985. – 431с.
4. Inorganic monomeric aluminum and pH as predictors of acidic water toxicity to brook trout (*Salvelinus fortinatis*) / B.R. Parkhurst, H.Z. Bergman, J. Fernander, et al. // Can.J.Fish. and Aquat. Sci.-1990.-47,N8.-P.1631-1640.
5. Effect of aluminum and pH on the growth of *Analytis nidulans* / L.H. Lee, B. Lustigman, I-Yu Chu, Jou Huey-Ling // Bull. Environ. Contam. and Toxicol.-1991.-46,N5.-P.720-726.
6. Семенов А.Д. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. - Л.: Гидрометеиздат, 1977. - 541с.
7. ГОСТ 26485-85. Почвы. Определение обменного (подвижного) алюминия по методу ЦИНАО. – Введено в дію з 01.01.86.
8. Патент 17348А України. МКИ G01N31/22. Спосіб екстракційно-фотометричного визначення алюмінію / С.Ю.Чундак, С.М. Сухарев, Я.І. Студеняк, І.І. Зимомря. – N 93006212; Заявлено 29.06.93.
9. Чундак С.Ю., Сухарев С.Н. Салициліденгідразоны карбоновых кислот как реагенты

для экстракционно-фотометрического определения алюминия в виде ионных ассоциатов с цианиновыми красителями // Журн. аналит. химии. -1997.-52, №6.-С.609-614.

10. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю. Фотометрическое определение алюминия в водах в виде его ионных ассоциатов в присутствии поверхностно-активных веществ//Химия и технология воды. - 1996. - 18, №3. - С.254-257.

11. Чундак С.Ю., Сухарев С.Н. Экстракционно-фотометрическое определение алюминия в

водах // Химия и технология воды.-1995.-17, №5.-С.466-469.

12. ГОСТ 26483-85. Почвы. Отбор проб и приготовление вытяжки. – Введено в дію з 01.01.86.

13. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. - М.: Наука, 1974. - 415с.

THE DETERMINATION OF CONTAINS OF ACTIVE FORM OF ALUMINUM IN SOILS

O.Yu. Sukhareva, S.N. Sukharev

A new methodic for extractive-photometric determination of aluminum in soils with salicylidenhydrazones kapronic acid and astrafloksinum it was elaborated and testes.