ГОСТ Р 50684—94

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПОЧВЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ ПО МЕТОДУ ПЕЙВЕ И РИНЬКИСА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО

Издание официальное

БЗ 12—92/1207

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Центральным научно-исследовательским институтом агрохимического обслуживания сельского хозяйства и Главным управлением химизации, защиты растений с Госхимкомиссией Министерства сельского хозяйства Российской Федерации

РАЗРАБОТЧИКИ:

Н. А. Чеботарева, А. Н. Орлова, А. П. Плешкова, В. М. Ерошина, Е. Э. Игнатьева

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 23 июня 1994 г. № 179

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© Издательство стандартов, 1994

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПОЧВЫ

Определение подвижных соединений меди по методу Пейве и Ринькиса в модификации ЦИНАО

Soils. Determination of mobile compounds of copper by Peive and Rinkis method modified by CINAO

Дата введения 1995—07—01

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает метод определения подвижных соединений меди в подзолистых, дерново-подзолистых, серых лесных и других почвах лесной и лесостепной зон.

Стандарт не распространяется на карбонатные почвы.

Метод основан на извлечении подвижных соединений меди из почвы раствором соляной кислоты концентрации c (HCl) = = 1 моль/дм^3 и последующем определении атомно-абсорбционным или фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315—91 ГСИ. Стандартные образцы. Основные положения, порядок разработки, аттестации, утверждения, регистрации и применения.

ГОСТ 12.0.004—90 ССБТ Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 199—78 Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 1770—74 (СТ СЭВ 1247—78, СТ СЭВ 4021—83, СТ СЭВ 4977—85) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.

ГОСТ 3117—78 Аммоний уксуснокислый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 3118—77 (СТ СЭВ 4276—83) Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4165—78 Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4236—77 Свинец (II) азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4461—77 (СТ СЭВ 3855—82) Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8864—71 Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат 3-водный. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 10929—76 Водорода пероксид. Техинические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 20288—74 Углерод четыреххлористый. Технические условия

ГОСТ 22280—76 Натрий лимоннокислый 5,5-водный. Технические условия

ГОСТ 24104—88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28168—89 Почвы. Отбор проб

ГОСТ 29169—91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29252—91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки Часть 2. Бюретки без установленного времени ожидания

3 МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Отбор проб — по ГОСТ 28168.

4 АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Сушилка почвенных проб марки СП-1 или СП-1М

Пробоизмельчитель почвенный марки ПП-2.

Атомно-абсорбционный спектрометр марки С-115.

Лампа с полым катодом для определения меди марки ЛТ-2.

Компрессор воздушный мембранный производительностью не менее 20 $дм^3$/мин при давлении не менее 300 кПа.

Фотоэлектроколориметр с основной погрешностью не более ±1 % по шкале светопропускания.

Весы лабораторные общего назначения с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г 2-го класса точности и наибольшим пределом взвешивания 500 г 4-го класса точности.

Ротатор с оборотом на 360° и частотой вращения не менее 30—40 $мин^{-1}$ или взбалтыватель с возвратно-поступательным движением и частотой колебаний не менее 75 $мин^{-1}$.

Ступка фарфоровая с пестиком по ГОСТ 9147.

Сито с круглыми отверстиями диаметром 1—2 мм, изготовленное из стали или алюминия.

Баня водяная или плитка электрическая с регулятором нагрева.

Кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями вместимостью 200 $см^3$ или колбы конические вместимостью 250 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Установки фильтровальные десятипозиционные или воронки стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336.

Дозатор или цилиндр мерный вместимостью 50 $см^3$ по ГОСТ 1770 для отмеривания 50 $см^3$ экстрагирующего раствора.

Дозатор или пипетка 2-го класса точности вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 20292 для отмеривания анализируемых растворов и растворов сравнения в объеме 10 $см^3$.

Дозаторы или бюретки 2-го класса точности вместимостью 50 и 100 $см^3$ по ГОСТ 20292 для отмеривания растворов реактивов в объемах 5 и 10 $см^3$.

Дозаторы агрессивных жидкостей или пипетки 2-го класса точности вместимостью 2 и 5 $см^3$ по ГОСТ 20292 с резиновой грушей для отмеривания азотной кислоты и пероксида водорода в объемах 5 и 2 $см^3$.

Стаканы из термостойкого стекла вместимостью 50 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Колбы мерные вместимостью 50, 100 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770.

Воронки делительные вместимостью 50 и 2000 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Пипетки 2-го класса точности вместимостью 5 и 10 $см^3$ по ГОСТ 29169 и бюретка 2-го класса точности вместимостью 5 $см^3$ ГОСТ 29252 для отмеривания стандартных растворов.

Фильтры обеззоленные с белой лентой диаметром 15 см или бумага фильтровальная лабораторная марки ФНС по ГОСТ 12026.

Ацетилен растворенный технический по ГОСТ 5457 или пропан-бутан бытовой в баллоне.

Медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165, х. ч.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х. ч.

Кислота серная по ГОСТ 4204, х. ч.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х. ч., разбавленная водой 1:1 по объему.

Пероксид водорода по ГОСТ 10929, х. ч.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288, ч. д. а.

Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864, ч. д. а.

Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236, х. ч. или ч. д. а.

Натрий лимоннокислый трехзамещенный по ГОСТ 22280.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199, х. ч. или ч. д. а. или аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117, х. ч. или ч. д. а.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Примечание - Допускается применение другой аппаратуры, материалов и реактивов с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных. Оборудование, используемое при анализе (дозаторы, кассеты с технологическими емкостями, фильтровальные установки), должно быть изготовлено из материалов, устойчивых к действию применяемых реактивов и не загрязняющих их медью. Дозаторы должны обеспечивать воспроизводимость отмериваемых объемов с погрешностью не более 1 % и отклонение от номинального объема не более 5 %.

5 ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

5.1 Подготовка почвы к анализу

Пробы почвы высушивают до воздушно-сухого состояния в сушилке почвенных проб с подогревом воздуха не выше 40 °С или в хорошо вентилируемом помещении при комнатной температуре. Высушенные пробы рассыпают на полиэтиленовой пленке, разминают крупные комки и выбирают включения (корни растений, камни и др.). Затем почву измельчают на почвенном пробоизмельчителе или растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1—2 мм. Измельченные пробы хранят в полиэтиленовых пакетах, картонных коробках или специальных контейнерах.

Перед анализом почву высыпают на ровную поверхность, хорошо перемешивают и распределяют слоем не более 1 см. Пробу для анализа отбирают ложкой или шпателем не менее чем из пяти разных мест, равномерно распределенных по всей поверхности.

5.2 Приготовление экстрагирующего раствора — раствора соляной кислоты концентрации $c(HCl) = 1$ моль/дм^3

Соляную кислоту смешивают с водой из расчета 82,5 см³ соляной кислоты (ρ=1,185 г/см³) на 1000 см³ получаемого раствора.

5.3 Приготовление раствора азотнокислого свинца

(0,486±0,001) г азотнокислого свинца растворяют в 100 см³ воды.

5.4 Приготовление раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде

(0,664±0,001) г диэтилдитиокарбамата натрия помещают в делительную воронку вместимостью 2000 см³, приливают 1 дм³ четыреххлористого углерода, 100 см³ раствора азотнокислого свинца и встряхивают 5 мин. После разделения фаз нижний слой четыреххлористого углерода с растворенным в нем диэтилдитиокарбаматом свинца фильтруют через сухой бумажный фильтр в склянку из темного стекла. Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

5.5 Приготовление раствора с массовой долей лимоннокислого натрия 10 %

(100,0±0,1) г натрия лимоннокислого трехзамещенного растворяют в 900 см³ воды. Полученный раствор очищают от меди экстракцией раствором диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде. Для этого 1 дм³ раствора помещают в делительную воронку вместимостью 2 дм³, приливают 10—20 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде, встряхивают в течение 2—3 мин и после разделения фаз отбрасывают нижний слой. Операцию повторяют до тех пор, пока органическая фаза станет совершенно бесцветной. Затем очищаемый раствор отмывают от диэтилдитиокарбамата свинца, встряхивая его с 10—15 см³ четыреххлористого углерода в течение 1—2 мин и отбрасывая органическую фазу. Промывку повторяют. Очищенный раствор фильтруют через бумажный фильтр с белой лентой. Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

5.6 Приготовление раствора с массовой долей уксуснокислого натрия или уксуснокислого аммония 20 %.

(200,0±0,1) г реактива растворяют в 800 см³ воды. Полученный раствор очищают от меди экстракцией раствором диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде так же, как раствор лимоннокислого натрия (5.5). Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

5.7 Приготовление маскирующего раствора

Растворы лимоннокислого натрия и уксуснокислого натрия

(или уксуснокислого аммония) смешивают 1:3 по объему. Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

5.8 Приготовление раствора меди массовой концентрации 1 мг/см³ (раствор А)

(3,929±0,001) г 5-водной сернокислой меди растворяют в воде, содержащей 1 см³ концентрированной серной кислоты, и доводят объем раствора водой до 1000 см³ в мерной колбе. Раствор хранят не более 1 года.

5.9 Приготовление раствора меди массовой концентрации 100 мкг/см³ (раствор Б)

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ раствора А и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор хранят не более 3 мес.

5.10 Приготовление раствора меди массовой концентрации 10 мкг/см³ (раствор В)

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ раствора Б и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.11 Приготовление растворов сравнения

В мерные колбы вместимостью 50 см³ наливают объемы раствора В, указанные в таблице 1, и доливают до метки экстрагирующим раствором. Растворы готовят в день проведения анализа.

Таблица 1

Номер раствора сравнения	Объем раствора В, см³	Массовая концентрация меди в растворе сравнения, мкг/см³	Массовая доля меди в почве (мли$^{-1}$) при отношении почвы к раствору	
			1:10	1:20
1	0	0	0	0
2	0,5	0,1	1	2
3	1,0	0,2	2	4
4	2,0	0,4	4	8
5	3,0	0,6	6	12
6	4,0	0,8	8	16
7	5,0	1,0	10	20

6 ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

6.1 Приготовление почвенной вытяжки

Навески минеральной почвы массой (5,0±0,1) г или органогенной почвы массой (2,5±0,1) г помещают в технологические емкости и приливают к ним по 50 см³ экстрагирующего раствора.

Температура экстрагирующего раствора должна быть (20±2) °С. Почву с раствором перемешивают на ротаторе или взбалтывателе в течение 1 ч. Для предупреждения контакта раствора с резиной под крышки кассет подкладывают полоски полиэтиленовой пленки. В случае использования колб с резиновыми пробками пробки обертывают полиэтиленовой пленкой.

Суспензии фильтруют через бумажные фильтры. Первые порции фильтратов отбрасывают, последующие порции собирают в чистые технологические емкости. Если фильтраты мутные, их возвращают на фильтры.

В каждой партии анализов для контроля загрязнений посуды, оборудования, фильтровальной бумаги, воды и реактивов проводят контрольный опыт: технологическую емкость, не содержащую навеску, проводят через все стадии анализа одновременно с пробами, добавляя то же количество тех же реактивов, что и в пробы.

6.2 Атомно-абсорбционное определение меди в почвенной вытяжке

Медь определяют по поглощению резонансной линии 324,7 нм, используя для атомизации окислительное пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух.

Подготовку прибора к работе, его включение и выведение на рабочий режим осуществляют по техническим инструкциям, прилагаемым к спектрометру.

При стабилизировавшемся режиме работы прибора распыляют в пламя первый раствор сравнения, не содержащий медь, и устанавливают начальное значение шкалы. Затем распыляют в пламя последний раствор сравнения и устанавливают расширение шкалы. Снова распыляют первый раствор сравнения и корректируют установку начального значения шкалы. Затем распыляют в пламя остальные растворы сравнения, в порядке возрастания в них концентрации меди, контрольный раствор и почвенные вытяжки, регистрируя соответствующие им показания измерительного прибора. Для промывки распылителя и горелки после каждого измерения в пламя распыляют дистиллированную воду. После каждых десяти измерений проверяют градуировку прибора по первому и последнему растворам сравнения. Если при проверке обнаруживаются изменения показаний прибора более чем на 3 %, прибор градуируют снова и измерения повторяют.

Если показание прибора для вытяжки превышает показание для последнего раствора сравнения, вытяжку разбавляют экстрагирующим раствором и повторяют измерение.

Допускается расширение диапазона измеряемых концентраций до 20 мкг/см³. Дополнительные растворы сравнения готовят с таким расчетом, чтобы перекрывался весь диапазон концентраций меди в вытяжках.

6.3 Фотометрическое определение меди в вытяжке из минеральной почвы

В делительные воронки вместимостью 50 см³ помещают по 10 см³ вытяжек, контрольного раствора, растворов сравнения, приливают к ним по 10 см³ маскирующего раствора и содержимое воронок перемешивают. Затем в воронки приливают по 5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде и встряхивают в течение 2 мин.

Допускается проведение экстракции в других герметично закрывающихся технологических емкостях вместимостью 50—100 см³ с последующим разделением фаз с помощью делительных воронок.

После разделения фаз нижний слой четыреххлористого углерода сливают в кювету фотоэлектроколориметра с просвечиваемым слоем толщиной 10—20 мм и фотометрируют относительно четыреххлористого углерода при длине волны 436 нм или используют светофильтр с максимумом пропускания в области 420—450 нм.

Если значение оптической плотности экстракта вытяжек превышает значение оптической плотности экстракта последнего раствора сравнения, вытяжку разбавляют экстрагирующим раствором и повторяют определение.

6.4 Фотометрическое определение меди в вытяжке органогенной почвы

В стаканы помещают по 10 см³ почвенных вытяжек, контрольного раствора, приливают по 5 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, по 2 см³ пероксида водорода и выпаривают на водяной бане до влажных солей. Повторяют обработку остатков азотной кислотой и пероксидом водорода до тех пор, пока их окраска станет светло-желтой. Остатки растворяют при нагревании в 10 см³ экстрагирующего раствора, и полученные растворы переносят в делительные воронки вместимостью 50 см³. Одновременно в другие делительные воронки помещают по 10 см³ растворов сравнения. Далее анализ проводят по 6.3.

7 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

7.1 По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовые концентрации меди в растворах сравнения в пересчете на массовые доли в почве в миллионных долях, указанные в табли-

це 1, а по оси ординат — соответствующие им показания прибора. По графику находят массовые концентрации меди в вытяжках из почв и контрольном растворе в пересчете на массовую долю в почве.

Массовую долю подвижных соединений меди в почве X, млн$^{-1}$, вычисляют по формуле

$$X = K \cdot c - c_1, \qquad (1)$$

где K — коэффициент, учитывающий разбавление вытяжки (при анализе неразбавленной вытяжки $K=1$, разбавленной в пять раз $K=5$ и т. д.);

c — массовая концентрация меди в почвенной вытяжке в пересчете на массовую долю в почве, найденная по графику, млн$^{-1}$;

c_1 — массовая концентрация меди в контрольном растворе в пересчете на массовую долю в почве, найденная по графику, млн$^{-1}$.

Значение результата контрольного опыта не должно превышать $^1/_3$ минимальной концентрации растворов сравнения.

За результат анализа принимают результат единичного определения. Результат вычисляют до первого десятичного знака.

8 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Контроль правильности результатов анализа основан на анализе Государственных стандартных образцов (ГСО), аттестованных по ГОСТ 8.315, и отраслевых стандартных образцов (ОСО), аттестованных на основе межлабораторного анализа. Результаты бесповторного анализа стандартных образцов не должны отличаться от аттестованных значений более чем на величину отклонений, указанных в таблице 2 (внешний контроль).

Контроль случайных погрешностей и управление качеством аналитических работ осуществляют, анализируя в составе каждой партии рядовых проб один или несколько стандартных образцов. При этом наряду с ГСО и ОСО допустимо использование стандартных образцов предприятий (СОП), аттестованных сличением с ГСО и ОСО. Результаты бесповторного анализа стандартных образцов не должны отличаться от аттестованных значений более чем на величину отклонений, указанных в таблице 2 (внутрилабораторный контроль). Если это требование не выполняется, результаты анализа партии проб признают проанализированными с недостаточной точностью. Анализ повторяют после выявления и устранения причин, вызвавших искажение результатов.

Таблица 2 — **Нормативы контроля точности результатов анализа (P=0,95)**

Контроль	Массовая доля меди, млн$^{-1}$			
	до 3	св. 3	до 3	св. 3
	Допускаемые отклонения от аттестованного значения стандартного образца, %		Допускаемые отклонения от среднего арифметического при выборочном контроле воспроизводимости результатов, %	
Внутрилабораторный	30	20	20	15
Внешний	30	20	—	—

Контроль случайных погрешностей рядовых проб осуществляют путем повторного анализа 5 % числа проб в анализируемой партии. Допускаемые отклонения первого и второго результатов от среднего между ними, принимаемого за 100 %, приведены в таблице 2 (выборочный контроль). Анализ всей партии проб считается выполненным с достаточной точностью, если число проб повторной партии с отклонениями более допустимых не превышает предела, указанного в таблице 3.

Таблица 3

Число образцов в контрольной партии	Допускаемое число образцов, проанализированных неточно
Менее 8	0
8—15	1
16—30	2
31—50	3
51—100	5
101—200	10

Если число отклонений более допустимых превышает предел, указанный в таблице 3, проводится дополнительный повторный анализ 20 % числа проб анализируемой партии. Если в дополнительной повторной партии число проб с расхождениями результатов анализов более допускаемых превышает предел, то повторно анализируют всю партию проб.

9 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

Все работы по подготовке к анализу и его проведению должны проводиться на рабочих местах, оборудованных приточно-вытяжной вентиляцией.

К выполнению анализов допускаются лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

УДК 631.42.001.4:006.354 С09 ОКСТУ 9709

Ключевые слова: почвы, методы определения, медь, подвижные соединения, метод Пейве и Ринькиса, атомно-абсорбционный метод, фотометрический метод с диэтилдитиокарбаматом свинца

Редактор *Р. С. Федорова*
Технический редактор *Н. С. Гришанова*
Корректор *Т. А. Васильева*

Сдано в наб. 27.07.94 Подп. в печ. 19.08.94 Усл. п.л. 0,93 Усл. кр.-отт. 0,93 Уч.-изд. л. 0,84
Тираж 401 экз. С 1587

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256. Зак. 1473

gost.e-ecolog.ru