ГОСТ Р 50689—94

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПОЧВЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА ПО МЕТОДУ ГРИГГА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО

Издание официальное

БЗ 12—92/1208

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:

И. А. Чеботарева, А. А. Титова, 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 молибдена по методу Григга в модификации ЦИНАО

Soils. Determination of mobile compounds of molibdenum, by Grigg method modified by CINAO

Дата введения 1995—07—01

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает метод определения подвижных соединений молибдена в почвах.

Метод основан на извлечении подвижных соединений молибдена из почвы оксалатным буферным раствором с pH 3,3 и последующем определении молибдена фотометрическим методом с роданидом или цинк-дитиолом.

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

ГОСТ 3652—69 (СТ СЭВ 394—88) Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия

ГОСТ 3765—78 Аммоний молибденовокислый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 4139—75 Калий роданистый. Технические условия

ГОСТ 4147—74 Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4232—74 Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Натрий гидроокись. Технические условия

ГОСТ 5712—78 Аммоний щавелевокислый 1-водный. Технические условия

ГОСТ 5830—79 Спирт изоамиловый. Технические условия

ГОСТ 6006—78 Бутанол-1. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 20015—88 Хлороформ. Технические условия

ГОСТ 22169—91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

ГОСТ 22180—76 Кислота щавелевая. 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 29252—91 Посуда лабораторная. 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.

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.

Печь муфельная, обеспечивающая поддержание температуры 500 °С с погрешностью не более 25 °С.

Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулятором нагрева.

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.

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.

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

Стаканы из термостойкого стекла вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 25336.

Дозатор или цилиндр мерный вместимостью 250 см^3 по ГОСТ 1770 для отмеривания 150 см^3 экстрагирующего раствора.

Дозаторы или цилиндры мерные вместимостью 100 и 25 см^3 по ГОСТ 1770 для отмеривания вытяжки и растворов сравнения в объемах 100 и 25 см^3.

Дозаторы или бюретки 2-го класса точности вместимостью 25, 50 и 100 см^3 по ГОСТ 29252 для отмеривания растворов реактивов в объемах 2, 4, 5, 10 и 20 см^3.

Пипетки 2-го класса точности вместимостью 2, 10 и 25 см^3 по ГОСТ 22169 и бюретка 2-го класса точности вместимостью 5 см^3 по ГОСТ 29252 для отмеривания стандартных растворов.

Воронки делительные вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 25336.

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

Кислота щавелевая 2-водная по ГОСТ 22180, х. ч или ч. д. а.

Спирт изоамиловый по ГОСТ 5830, ч. д. а. или спирт *н*-бутиловый по ГОСТ 6006, ч. д. а.

Аммоний щавелевокислый 1-водный по ГОСТ 5712, х. ч. или ч. д. а.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х. ч. или ч. д. а., растворы с массовой долей 6,5, 14 и 17 %.

Калий роданистый по ГОСТ 4139, х. ч. или ч. д. а., раствор с массовой долей 10 %.

Олово двухлористое 2-водное, х. ч. или ч. д. а.

Олово металлическое гранулированное.

Железо (III) хлорид 6-водный (железо хлорное) по ГОСТ 4147—74, х. ч. или ч. д. а.

Аммоний молибденовокислый 4-водный по ГОСТ 3765, х. ч. или ч. д. а.

Кислота лимонная 1-водная по ГОСТ 3652, х. ч. или ч. д. а.

Кислота аскорбиновая, ч. д. а.

Кислота хлорная, раствор с массовой долей 30—57 %.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х. ч. или ч. д. а.

Хлороформ по ГОСТ 20015, ч. д. а.

Калий йодистый по ГОСТ 4232, х. ч. или ч. д. а., раствор с массовой долей 50 %.

Цинк-дитиол, 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 молибденом. 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 — оксалатного буферного раствора с pH 3,3

(25,0±0,1) г щавелевокислого аммония и (12,6±0,1) г щавелевой кислоты растворяют в воде, нагревая до температуры

60—70 °С, и после охлаждения доводят объем раствора водой до 1 дм³.

5.3 Приготовление раствора двухлористого олова массовой концентрации 200 г/дм³

(20,0±0,1) г двухлористого олова помещают в стакан, приливают 20 см³ раствора соляной кислоты с массовой долей 17 %, добавляют 1—2 крупинки металлического олова, закрывают стакан часовым стеклом и кипятят раствор в течение 10 мин. Затем раствор охлаждают и доводят объем водой до 100 см³.

5.4 Приготовление раствора хлорного железа массовой концентрации 5 г/дм³

(5,0±0,1) г хлорного железа растворяют в растворе соляной кислоты с массовой долей 17 % при определении роданидным методом или в растворе соляной кислоты с массовой долей 14 % при определении дитиоловым методом и доводят объем раствора той же кислотой до 1 дм³.

5.5 Приготовление маскирующего раствора

(75,0±0,1) г лимонной кислоты и (150,0±0,1) г аскорбиновой кислоты растворяют в воде и доводят объем раствора до 1 дм³. Раствор хранят в холодильнике не более 1 недели.

5.6 Приготовление раствора цинк-дитиола массовой концентрации 3 г/дм³

(0,30±0,01) г цинк-дитиола смачивают 2 см³ этилового спирта, прибавляют 4 см³ воды и (2,0±0,1) г гидроокиси натрия. После растворения цинк-дитиола и щелочи раствор разбавляют водой до 50 см³. К полученному раствору приливают 50 см³ раствора йодистого калия и перемешивают. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.7 Приготовление промывного раствора

Смешивают 6 см³ раствора двухлористого олова и 94 см³ раствора соляной кислоты с массовой долей 6,5 %. Раствор готовят перед промывкой органических экстрактов.

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

(1,845±0,001) г молибденовокислого аммония растворяют в воде и доводят объем раствора водой до 1000 см³ в мерной колбе. Раствор хранят не более 1 года.

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

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ раствора А и доводят объем раствора водой до метки. Раствор хранят не более 3 мес.

5.10 Приготовление раствора молибдена массовой концентрации 4 мкг/см³ (раствор В)

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 2 см³ раствора Б и доводят объем раствора водой до метки при использовании роданидного метода или раствора соляной кислоты с массовой долей 14 % при использовании дитиолового метода. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.11 Приготовление растворов сравнения для определения молибдена роданидным методом

В мерные колбы вместимостью 100 см³ наливают по 20 см³ раствора хлорного железа, по 20 см³ раствора соляной кислоты с массовой долей 17 %, указанные в таблице 1 объемы раствора В и доливают до метки водой. Растворы готовят в день проведения анализа.

Таблица 1

Номер раствора сравнения	Объем раствора В, см³	Массовая концентрация молибдена в растворе сравнения, мкг/см³	Массовая доля молибдена в почве (мл/к) при отношении почвы к раствору	
			1:10	1:20
1	0	0	0	0
2	0,5	0,02	0,05	0,10
3	1,0	0,04	0,10	0,20
4	2,0	0,08	0,20	0,40
5	3,0	0,12	0,30	0,60
6	4,0	0,16	0,40	0,80
7	5,0	0,20	0,50	1,00

5.12 Приготовление растворов сравнения для определения дитиоловым методом

В мерные колбы вместимостью 100 см³ наливают по 20 см³ раствора хлорного железа, указанные в таблице 1 объемы раствора В, и доливают до метки раствором соляной кислоты с массовой долей 14 %. Растворы готовят в день проведения анализа.

6 ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

6.1 Приготовление почвенной вытяжки

Навески минеральной почвы массой (15,0+0,1) г или органогенной почвы массой (7,5±0,1) г помещают в технологические емкости и приливают к ним по 150 см³ экстрагирующего раствора. 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 Определение молибдена роданидным методом в почвенной вытяжке

В стаканы помещают по 100 см³ почвенных вытяжек, контрольного раствора и выпаривают до полного удаления воды и частичной возгонки оксалатов в виде белого дыма. Затем стаканы с сухими остатками помещают в муфельную печь и прокаливают при температуре (500±25) °С в течение 4 ч. После охлаждения прокаленные остатки растворяют при нагревании на плитке в 10 см³ раствора соляной кислоты с массовой долей 17 % и фильтруют через бумажные фильтры в делительные воронки, предварительно отметив на воронках объемы 25 см³. Фильтры промывают 4—5 раз водой, доводя объемы растворов до меток в делительных воронках. Одновременно в такие же делительные воронки помещают по 25 см³ растворов сравнения. В воронки приливают по 2 см³ раствора роданистого калия и по 2 см³ раствора двухлористого олова. После обесцвечивания окраски роданида железа прибавляют по 10 см³ изоамилового или *н*-бутилового спирта и встряхивают воронки в течение 2 мин. После разделения фаз нижний водный слой сливают и отбрасывают, оставив около 0,5 см³ его в воронках с органическими экстрактами. К экстрактам приливают по 10 см³ промывного раствора и встряхивают воронки в течение 1 мин. После разделения фаз водный слой полностью сливают и отбрасывают, а экстракт переносят в кювету фотоэлектроколориметра с просвечиваемым слоем толщиной 20—50 мм. Добавляют в кювету 5 капель этилового спирта, перемешивают экстракт стеклянной палочкой и оставляют на 5 мин для оседания капелек воды.

Фотометрируют экстракты относительно изоамилового или *н*-бутилового спирта при длине волны 470 нм или используют свето-

фильтр с максимумом пропускания в области 450—490 нм. Окраска экстрактов стабильна в течение 30 мин.

Если значение оптической плотности экстракта вытяжки превышает значение оптической плотности экстракта последнего раствора сравнения, определение повторяют, уменьшив объем вытяжки

6.3 Определение молибдена дитиоловым методом в почвенной вытяжке

В стаканы помещают по 100 см³ почвенных вытяжек и выпаривают их до полного удаления воды и частичной возгонки оксалатов в виде белого дыма. Затем стаканы с сухими остатками помещают в муфельную печь и прокаливают при температуре (500±25) °С в течение 1 ч. После охлаждения к прокаленным остаткам приливают по 2 см³ хлорной кислоты и выпаривают растворы при температуре 180—200 °С до полного прекращения дымления. Стаканы снова помещают в муфельную печь и прокаливают остатки при температуре (500±25) °С в течение 15 мин. Затем остатки растворяют при нагревании на плитке в 25 см³ соляной кислоты с массовой долей 14 %. Растворы охлаждают до комнатной температуры и переливают в делительные воронки. Одновременно в такие же делительные воронки помещают по 25 см³ растворов сравнения. В воронки приливают по 4 см³ маскирующего раствора, через 5 мин — по 2 см³ раствора йодистого калия, по 2 см³ раствора цинк-дитиола, по 5 см³ хлороформа и встряхивают воронки в течение 2 мин.

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

После разделения фаз нижний слой сливают в кювету фотоэлектроколориметра с просвечиваемым слоем толщиной 10—20 мм. Фотометрируют экстракты относительно хлороформа при длине волны 680 нм или используют светофильтр с максимумом пропускания в области 660—690 нм. Окраска экстрактов стабильна в течение 8 ч.

Если значение оптической плотности экстракта вытяжки превышает значение оптической плотности экстракта последнего раствора сравнения, определение повторяют, уменьшив объем вытяжки.

7 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

7.1 По результатам фотометрирования растворов сравнения, строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовые концентрации молибдена в растворах сравнения в пересче-

те на массовые доли в почве в миллионных долях, указанные в таблице 1, а по оси ординат — соответствующие им показания прибора. По графику находят массовые концентрации молибдена в вытяжках из почв и контрольном растворе в пересчете на массовую долю в почве.

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

$$X = Kc - c_1, \qquad (1)$$

где K — коэффициент, учитывающий уменьшение объема вытяжки (при использовании указанного объема вытяжки $K=1$, при уменьшении объема вытяжки в пять раз $K=5$ и т. д.);

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

c_1 — массовая концентрация молибдена 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 второго десятичного знака.

8 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Контроль правильности результатов анализа основан на анализе Государственных стандартных образцов (ГСО), аттестованных по ГОСТ 8.315—91, 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 значения отклонения, указанного в таблице 2 (внешний контроль).

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

Контроль	Массовая доля молибдена, млн$^{-1}$	
	св. 0,07	св. 0,07
	Допускаемые отклонения от аттестованного значения стандартного образца, %	Допускаемые отклонения от среднего арифметического при выборочном контроле воспроизводимости результатов, %
Внутрилабораторный	30	20
Внешний	40	—

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 значения отклонения, указанного 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.

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 % от числа проб анализируемой партии. Если в дополнительной повторной партии число проб с расхождениями результатов анализов более допускаемых превышает предел, то повторно анализируют всю партию образцов.

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

Ключевые слова: почвы, методы определения, молибден, подвижные соединения, метод Григга, фотометрический метод с роданидом, цинкдитиолом

ОКСТУ 9709

Редактор *Р. С. Федорова*
Технический редактор *В. Н. Прусакова*
Корректор *В. И. Кануркина*

Сдано в набор 27.07.94. Подп. в печ. 19.09.94. Усл. печ. л. 0,93. Усл. кр.-отт. 0,93. Уч.-изд. л. 0,82. Тир. 401 экз. С 1649.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256. Зак. 1476

gost.e-ecolog.ru