ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОГО
НАДЗОРА РОССИИ

Российский республиканский
информационно-аналитический центр

РУКОВОДСТВО

ПО САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ ПОЧВЫ

(нормативные материалы)

Москва 1993

gost.e-ecolog.ru

Составители:

Брагина И.В., Орехова Н.А. — специалисты лаборатории физико-химических методов исследований Российского республиканского информационно-аналитического центра

Под редакцией Подуновой Л.Г., заместителя Главного государственного санитарного врача РСФСР, заслуженного врача РСФСР

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОГО НАДЗОРА
РОССИИ

РОССИЙСКИЙ РЕСПУБЛИКАНСКИЙ
ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

РУКОВОДСТВО
ПО САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ ПОЧВЫ

(нормативные материалы)

Москва 1993 г.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее Руководство призвано стать пособием для специалистов, осуществляющих санитарную охрану почвы.

Книга составлена на основе ранее изданных Методических указаний по контролю за химическими веществами в почве, разработанных научно-исследовательскими институтами медицинского профиля и утвержденных Главным санитарно-эпидемиологическим управлением Минздрава СССР.

В соответствие с Постановлением Госкомсанэпиднадзора Российской Федерации от 06.02.92 г. № 1 «О порядке действия на территории Российской Федерации нормативных актов бывшего Союза ССР в области санитарно-эпидемиологического благополучия населения» на всей территории Российской Федерации действуют общесоюзные санитарные правила и нормативные акты впредь до принятия соответствующих нормативных актов Российской Федерации в области санитарно-эпидемиологического благополучия населения.

В книге приводятся термины и определения химического загрязнения почвы; изложены методические подходы по гигиенической оценке почв, используемых для выращивания сельскохозяйственных растений, и почв населенных мест; общие требования по отбору почвы для лабораторных исследований; методики определения химических веществ; предельно допустимые концентрации химических веществ; справочные данные о литературных источниках, содержащих методики исследования.

Книга предназначена для центров Госсанэпиднадзора, НИИ и учреждений гигиенического профиля, кафедр гигиены медицинских институтов и институтов усовершенствования врачей, а также может быть использована учреждениями агрохимической службы и другими организациями, которые проводят исследования почвы.

Л.Г.Подунова

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ*

Термин	Определение
	ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ
1. Химическое загрязнение почвы	Изменение химического состава почвы в результате антропогенной деятельности, способное вызвать ухудшение ее качества. *Примечание.* Изменение химического состава обусловлено не только появлением новых химических веществ, которых нет в незагрязненной природной почве, но и увеличением содержания веществ, характерных для состава этой незагрязненной природной почвы
2. Глобальное химическое загрязнение почвы	Химическое загрязнение почвы, возникающее вследствие дальнего переноса загрязняющего вещества в атмосфере на расстояния, превышающем тысячу километров от любых источников загрязнения
3. Региональное химическое загрязнение почвы	Химическое загрязнение почвы, возникающее вследствие переноса в атмосфере загрязняющего вещества на расстояния более 40 км от техногенных и более 10 км от сельскохозяйственных источников загрязнения
4. Локальное химическое загрязнение почвы	Химическое загрязнение почвы вблизи одного или совокупности нескольких источников загрязнения
5. Фоновое содержание химического вещества в почве	Содержание химического вещества в почве, соответствующее ее природному химическому составу

* — ГОСТ 17.4.1.03-84 «Охрана природы. Термины и определения химического загрязнения»

Термин	Определение
6. Промышленный источник химического загрязнения почвы	Источник химического загрязнения почвы, обусловленный деятельностью промышленных и энергетических предприятий
7. Транспортный источник химического загрязнения почвы	Источник химического загрязнения почвы, обусловленный эксплуатацией транспортных средств
8. Сельскохозяйственный источник химического загрязнения почвы	Источник химического загрязнения почвы, обусловленный сельскохозяйственным производством
9. Хозяйственно-бытовой источник химического загрязнения почвы	Источник химического загрязнения почвы, обусловленный хозяйственно-бытовой деятельностью человека
10. Контроль химического загрязнения почвы	Проверка соответствия химического загрязнения почвы установленным нормам и требованиям
11. Мониторинг химического загрязнения почвы	Система регулярных наблюдений, включающая в себя наблюдения за фактическими уровнями, определения прогностических уровней, оценку последствий фактических и прогностических уровней загрязненности, выявление источников загрязненности почвы
12. Загрязненность почвы химическим веществом	Величина, характеризующая степень изменения химического состава почвы
13. Качество почвы	Характеристика состава и свойств почвы, определяющая ее плодородие
14. Загрязняющее почву химическое вещество Ндп. Загрязнитель почвы	Химическое вещество, попадающее в почву в результате антропогенной деятельности, способное оказать неблагоприятное воздействие на качество почвы и растительность

Термин	Определение
15. Загрязняющее почву приоритетное вещество Ндп. Приоритетный загрязнитель почвы	Загрязняющее почву химическое вещество, которое подлежит наблюдению в первую очередь
16. Поверхностная плотность химического загрязнения почвы	Масса загрязняющего почву химического вещества в слое заданной глубины, отнесенная к единице поверхности почвы
17. Остаточное колнчество пестицида в почве Ндп. Остатки пестицида	Количество пестицнда после установленного срока ожидания с момента его применения
18. Массовая доля загрязняющего почву химического вещества Ндп. Концентрация	Отношение массы загрязняющего почву химического вещества к общей массе воздушно-сухой и(или) абсолютно сухой пробы почвы
19. Проба почвы Ндп. Образец почвы	Определенное количество почвы, взятое в соответствии с нормативно-технической документацией для нсследоваиия
20. Абсолютно сухая проба почвы	Проба почвы, высушенная до постоянной массы при температуре 105°С
21. Воздушно-сухая проба почвы	Проба почвы, высушенная до постоянной массы при температуре и влажиости лабораторного помещения
22. Точечная проба почвы Ндп. Индивидуальиая проба почвы	Проба почвы, взятая в одной точке местности на заданную глубину и(или) в заданном интервале глубин
23. Объединенная проба почвы Ндп. Смешанная проба почвы	Проба почвы, состоящая из заданного количества точечных проб

Термин	Определение
24. Место отбора объединенной пробы почвы	Площадь, с которой отбирается объединенная проба почвы. Примечание. Место отбора характеризуется названием и адресом хозяйства, номером поля по землеустроительному плану, на территории которого производится отбор объединенной пробы, с указанием вида земельного угодья, глубины взятия пробы, возделываемой культуры, расстояния от источника загрязнения и(или) населенного пункта и, в случае необходимости, привязки к близлежащим ориентирам

ХАРАКТЕРИСТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЧВЫ И ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

25. Самоочищение почвы	Уменьшение количества загрязняющего почву химического вещества в результате протекающих в почве процессов миграции, превращения, разложения
26. Время самоочищения почвы	Интервал времени, в течение которого происходит уменьшение массовой доли загрязняющего почву химического вещества на 96% от первоначального значения или до его фонового содержания
27. Миграция загрязняющего почву химического вещества	Горизонтальное и(или) вертикальное перемещение загрязняющего почву химического вещества в почве и(или) из нее в другие объекты природной среды и обратно. Примечание. К другим объектам относятся растения, атмосфера, природные воды и др.
28. Транслокация загрязняющего почву химического вещества	Переход загрязняющего почву химического вещества в растения

Термин	Определение
29. Превращение загрязняющего почву химического вещества. Ндп. Трансформация	Изменение состава, состояния или структуры молекулы загрязняющего почву химического вещества под воздействием различных факторов.
30. Разложение загрязняющего почву химического вещества Ндп. Деградация	—
31. *Биологическое* разложение загрязняющего почву химического вещества Ндп. Биологическая деградация	—
32. Персистентность загрязняющего почву химического вещества	Продолжительность сохранения биологической активности загрязняющего почву химического вещества, характеризующая степень его устойчивости к процессу разложения
33. Детоксикация загрязняющего почву химического вещества	Превращение загрязняющего почву химического вещества в нетоксичные для организма вещества
34. Защитная способность почвы	Способность почвы, ведущая к существенному снижению токсичности загрязняющего почву вещества
35. Подкисление почвы	Изменение кислотности почвы в сторону уменьшения pH, вызванное поступлением загрязняющих почву химических веществ
36. Подщелачивание почвы	Изменение кислотности почвы в сторону увеличения pH, вызванное поступлением загрязняющих почву химических веществ

Термин	Определение
37. Регламентация количества загрязняющего почву химического вещества	Ограниченне количества загрязняющего почву вещества, установленное нормативно-технической документацией
38. Предельно допустимое колнчество загрязняющего почву химического вещества ПДК	Максимальная массовая доля загрязняющего почву хнмнческого вещества, не вызывающая прямого или косвенного влияния, включая отдельные последствия на окружающую среду н здоровье человека
39. Ориентировочно-*допустимое* колнчество загрязняющего почву хнмнческого вещества ОДК Ндп. Ориентнровочно-допустнмая концентрацня загрязняющего почву химического вещества	Предельно допустимое количество загрязняющего почву химического вещества в почве, определенное расчетными методами

КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩСТВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ*

По степенн опасности химические вещества подразделяются на трн класса:

1 — вещества высоко опасные, оказывающие снльное влняиие на пищевую ценность сельскохозяйственнои продукции.

К ним относятся: мышьяк, кадмнй, ртуть, селен, свинец, цинк, фтор, бензпирен и некоторые пестициды.

2 — вещества умеренно опасные, оказывающие умеренное влнянне на пищевую ценность сельскохозяйственной продукции.

---

* — ГОСТ 17.4.1.02-83 «Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения».

К ним относятся: бор, кобальт, никель, молибден, медь, сурьма, хром и некоторые пестициды.

3 — вещества мало опасные, не оказывающие влияние на пищевую ценность сельскохозяйственной продукции.

К ним относятся: барий, ванадий, вольфрам, марганец, стронций, ацетофенон и некоторые пестициды.

Подробнее сведения о градации химических веществ по степени возможного отрицательного воздействия на почву, растения, животных и человека изложены в **ГОСТ 17.4.1.02-83.**

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОТБОРУ ПРОБ ПОЧВЫ*

Термин	Пояснение
	ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ
Пробная площадка	Часть исследуемой территории, характеризующаяся сходными условиями
Точечная проба	Материал, взятый из одного места горизонта или одного слоя почвенного профиля, типичный для данного горизонта или слоя
Объединенная проба	Смесь не менее двух точечных проб
Однородный почвенный покров	Почвенный покров, содержащий не менее 70% основной почвенной разности
Неоднородный почвенный покров	Почвенный покров, содержащий менее 70% основной почвенной разности
Общие загрязнения	Загрязнения, вызванные применением химических средств защиты растений (ХСЗР), органических и неорганических удобрений, орошения сточными водами, а также загрязнения, вызванные выбросами промышленности, транспорта и другие, распространенные на большие территории

* — ГОСТ 17.4.1.02-83 «Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения»

Термин	Пояснение
Локальные загрязнения	Загрязнения на ограниченных территориях, вызванные точечными источниками загрязнения: свалками, фермами, складами химических веществ и др.

Для определения содержания в почве химических веществ отбирают не менее одной объединенной пробы массой в 1 кг при размере пробной площадки от 1 до 5 га с однородным почвенным покровом и от 0,5 до 1 га с неоднородным почвенным покровом.

Отобранные пробы необходимо пронумеровать и зарегистрировать в журнале, указав следующие данные: порядковый номер и место взятия пробы, рельеф местности, тип почвы, целевое назначение территории, вид загрязнения, дату отбора.

Пробы должны иметь этикетку с указанием места и даты отбора пробы, номера почвенного разреза, почвенной разности, горизонта и глубины взятия пробы, фамилии исследователя.

Упаковка, транспортирование и хранение проб осуществляют в зависимости от цели и метода анализа.

Пробы, отобранные для химического анализа, следует упаковывать, транспортировать и хранить в емкостях из химически нейтрального материала.

Пробы, предназначенные для анализа на содержание летучих химических веществ, следует помещать в стеклянные банки с притертыми пробками (см. ГОСТ 17.4.3.01-83).

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ОПАСНОСТИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ ХИМИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ*

Основным критерием гигиенической оценки опасности загрязнения почвы вредными веществами является предельно допустимая концентрация (ПДК) химических веществ в почве. ПДК представляет собой комплексный показатель безвредного для человека содержания химических веществ в почве, так как используемые при их научном обосновании критерии отражают все возможные пути опосредованного воздействия загрязнителя на контактирующие среды, биологическую активность почвы и процессы ее самоочищения. При этом каждый из путей воздействия оценивается количественно с обоснованием допустимого уровня содержания веществ по каждому показателю вредности. Наименьшее из обоснованных уровней содержание является лимитирующим и принимается за ПДК вещества, так как отражает наиболее уязвимый путь воздействия данного токсиканта.

* — Методические указания по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами, 1987 г., МЗ СССР

Для оценки опасности загрязнения почв выбор химических веществ — показателей загрязнения — проводится с учетом:

— специфики источников загрязнения, определяющих комплекс химических элементов, участвующих в загрязнении почв изучаемого региона;

— приоритетности загрязнителей в соответствии со списком ПДК химических веществ в почве (табл. 2) и их классом опасности;

— характером землепользования.

При отсутствии возможности учета всего комплекса химических веществ, загрязняющих почву, оценку осуществляют по наиболее токсичным веществам, т.е. относящимся к более высокому классу опасности.

В случае отсутствия в приведенных документах класса опасности химических веществ, приоритетных для почв обследуемого района, их класс опасности может быть определен по индексу опасности.

Отбор проб почвы, их хранение, транспортировка и подготовка к анализу осуществляется в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб почвы для химического, бактериологического и гельминтологического анализа».

Определение химических веществ в почве проводится методами, разработанными при обосновании их ПДК в почве и утвержденными МЗ СССР, которые опубликованы в приложениях к «Предельно допустимым концентрациям химических веществ в почве (ПДК)» (1979, 1980, 1982, 1985, 1987 гг.).

В общем плане при оценке опасности загрязнения почв химическими веществами следует учитывать:

а). Опасность загрязнения тем больше, чем больше фактические уровни содержания контролируемых веществ в почве (С) превышают ПДК. То есть, опасность загрязнения почвы тем выше, чем больше значение коэффициента опасности ($К_о$) превышает 1, т.е.

$$К_о = \frac{С}{ПДК}.$$

б). Опасность загрязнения тем выше, чем выше класс опасности контролируемых веществ.

в). Оценка опасности загрязнения любым токсикантом должна проводиться с учетом буферности почвы*, влияющей на подвиж-

---

* — под «буферностью почвы» понимается совокупность свойств почвы, определяющих ее барьерную функцию, обусловливающую уровни вторичного загрязнения химическими веществами контактирующих с почвой сред: растительности, поверхностных и подземных вод, атмосферного воздуха. Основными компонентами почвы, создающими буферность, являются тонкодисперсные минеральные частицы, определяющие ее механический состав, органическое вещество (гумус), а также реакция среды — pH.

ность химических элементов, что определяет их воздействие на контактирующие среды и доступность растений. Чем меньшими буферными свойствами обладает почва, тем большую опасность представляет ее загрязнение химическими веществами. Следовательно, при одной и той же величине K_o опасность загрязнения будет больше для почв с кислым значением pH, меньшим содержанием гумуса и более легким механическим составом. Например, если K_o вещества оказались равными в дерново-подзолистой супесчаной почве, в дерново-подзолистой суглинистой почве и черноземе, то в порядке возрастания опасности загрязнения почвы могут быть расположены в следующий ряд: чернозем<суглинистая дерново-подзолистая почва<супесчаная дерново-подзолистая почва

Оценка опасности почв, загрязненных химическими веществами, проводится дифференцированно для разных почв (разного характера землепользования) и основывается на 2 основных положениях:

1. Хозяйственное использование территорий (почвы населенных пунктов, сельскохозяйственные угодья, рекреационные зоны и т.д.).

2. Наиболее значимые для этих территорий пути воздействия загрязнения почвы на человека.

В связи с этим предлагаются различные схемы оценки опасности загрязнения почв населенных пунктов и почв, используемых для выращивания сельскохозяйственных растений.

ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОЧВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ

Основой оценки опасности загрязнения почв, используемых для выращивания сельскохозяйственных растений, является транслокационный показатель вредности, являющийся важнейшим показателем при обосновании ПДК химических веществ в почве. Это обусловлено тем, что: 1) с продуктами питания растительного происхождения в организм человека поступает в среднем 70% вредных химических веществ; 2) уровень транслокации определяет уровень накопления токсикантов в продуктах питания, влияет на их качество. Существенная разница допустимых уровней содержания химических веществ по различным показателям вредности (табл. 2) и основные положения дифференциальной оценки степени опасности загрязненных почв позволяют также дать рекомендации по практическому использованию почв загрязненных территорий.

Опасность загрязнения почв, используемых для выращивания сельскохозяйственных растений, определяется в соответствии с табл. 1 и 2. В табл. 1 приведены основные принципы оценки почв и рекомендации по их использованию и снижению неблагоприятного действия загрязнений. Данные табл. 2 являются логическим дополнением табл. 1 и представляют необходимые сведения для ранжирования почв по уровню загрязнения в соответствии с принципами, изложенными в табл. 1.

Таблица 1

Принципиальная схема оценки почв сельскохозяйственного использования, загрязненных химическими веществами

Категория загрязненности почв	Характеристика загрязненности	Возможное использование территории	Предлагаемые мероприятия
I. Допустимая	Содержание химических веществ в почве превышает фоновое, но не выше ПДК	Использование под любые культуры	Снижение уровня воздействия источников загрязнения почвы. Осуществление мероприятий по снижению доступности токсикантов для растений (известкование, внесение органических удобрений и т.п.)
II. Умеренно опасная	Содержание химических веществ в почве превышает их ПДК при лимитирующем общесанитарном, миграционном водном и миграционном воздушном показателях вредности, но ниже допустимого уровня по транслокационному показателю	Использование под любые культуры при условии контроля качества сельскохозяйственных растений	Мероприятия, аналогичные категории I. При наличии веществ с лимитирующим миграционным водным или миграционным воздушным показателями проводится контроль за содержанием этих веществ в зоне дыхания с/х рабочих и в воде местных водоисточников.
III. Высоко опасная	Содержание химических веществ в почве превышает их ПДК при лимитирующем транслокационном показателе вредности	Использование под технические культуры. Использование под с/х культуры ограничено с учетом растений-концентраторов	1. Кроме мероприятий, указанных для категории I, обязательный контроль за содержанием токсикантов в растениях — продуктах питания и кормах. 2. При необходимости выращивания растений — продуктов питания — рекомендуется их перемешивание с продуктами, выращенными на чистой почве. 3. Ограничение использования зеленой массы на корм скоту с учетом растений-концентраторов
IV. Чрезвычайно опасная	Содержание химических веществ превышает ПДК в почве по всем показателям вредности	Использование под технические культуры или исключение из сельскохозяйственного использования. Лесозащитные полосы	Мероприятия по снижению уровня загрязнения и связыванию токсикантов в почве. Контроль за содержанием токсикантов в зоне дыхания с/х рабочих и в воде местных водоисточников

Таблица 2

Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве и допустимые уровни их содержания по показателям вредности

Наименование вещества	ПДК мг/кг почвы с учетом фона (кларк)	Показатели вредности			
		транслокационный	миграционный		общесанитарный
			водный	воздушный	
		Подвижная форма			
Медь*	3,0	3,5	72,0	—	3,0
Никель*	4,0	6,7	14,0	—	4,0
Цинк*	23,0	23,0	200,0	—	37,0
Кобальт**	5,0	25,0	более 1000,0	—	5,0
		Водорастворимая форма			
Фтор	10,0	10,0	10,0	—	25,0
		Валовое содержание			
Сурьма	4,5	4,5	4,5	—	50,0
Марганец	1500,0	3500,0	1500,0	—	1500,0
Ванадий	150,0	170,0	350,0	—	150,0
Марганец + ванадий	1000,0+100,0	1500,0+150,0	2000,0+ +200,0	—	1000,0+100,0
Свинец	30,0	35,0	260,0	—	30,0
Мышьяк	2,0	2,0	15,0	—	10,0
Ртуть	2,1	2,1	33,3	2,5	5,0
Свинец + ртуть	20,0+1,0	20,0+1,0	30,0+2,0	—	30,0+2,0
Хлористый калий (K_2O)	560,0	1000,0	560,0	1000,0	5000,0
Нитраты	130,0	180,0	130,0	—	225,0
Бенз(а)пирен (БП)	0,02	0,2	0,5	—	0,02
Бензол	0,3	3,0	10,0	0,3	50,0
Толуол	0,3	0,3	100,0	0,3	50,0
Изопропилбензол	0,5	3,0	100,0	0,5	50,0
Альфаметилстирол	0,5	3,0	100,0	0,5	50,0
Стирол	0,1	0,3	100,0	0,1	1,0
Ксилолы	0,3	0,3	100,0	0,4	1,0
Сернистые соединения (S):					
сероводород (H_2S)	0,4	160,0	140,0	0,4	160,0

* подвижные формы меди, никеля и цинка извлекаются из почвы аммонийно-ацетатным буфером с pH 4,8 (медь, цинк), pH 4,6 (никель); ** подвижная форма кобальта извлекается из почвы аммонийно-натриевым буферным раствором с pH 3,5 для сероземов и pH 4,7 для дерново-подзолистой почвы

Продолжение табл. 2

Наименование вещества	ПДК мг/кг почвы с учетом фона (кларк)	Показатели вредности			
		транслокационный	миграционный		общесанитарный
			водиый	воздушный	
элементарная сера	160,0	180,0	380,0	—	160,0
серная кислота	160,0	180,0	380,0	—	160,0
ОФУ***	3000,0	9000,0	3000,0	6000,0	3000,0
КГУ****	120,0	800,0	120,0	800,0	800,0
ЖКУ*****	80,0	более 800,0	80,0	более 800,0	800,0

*** ОФУ — отходы флотации угля. ПДК ОФУ контролируются по содержанию бенз(а)пирена в почве, которое не должно превышать ПДК БП

**** КГУ — комплексные гранулированные удобрения состава N:P:K=64:0:15. ПДК КГУ контролируется по содержанию нитратов в почве, которое не должно превышать 76,8 мг/кг абсолютно сухой почвы.

***** ЖКУ — жидкие комплексные удобрения состава N:P:K=10:34:0 ТУ 6-08-290-74 с добавками марганца не более 0,6% от общей массы. ПДК ЖКУ контролируется по содержанию подвижных фосфатов в почве, которое не должно превышать 27,2 мг/кг абсолютно сухой почвы.

Пример. Почвы территорий загрязнены никелем, содержание подвижных форм которого составляет в первой 20 мг/кг (1) и во второй — 5 мг/кг (2). На основании табл. 1 и 2 почва (1) должна быть отнесена к категории «чрезвычайно высокого» загрязнения, так как уровень содержания никеля превышает допустимые уровни содержания этого элемента по всем показателям вредности: транслокационному, миграционному водному и общесанитарному. Такая почва может быть использована только под технические культуры или полностью исключена из сельскохозяйственного использования.

Почва 2 может быть отнесена к категории «умеренно загрязненной», так как содержание никеля (5 мг/кг) превышает его ПДК (4 мг/кг), но не превышает допустимый уровень по транслокационному показателю вредности (6,7 мг/кг). В этом случае почва может быть использована под любые сельскохозяйственные культуры при одновременном осуществлении мероприятий по снижению доступности токсиканта — никеля — для растений.

ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОЧВ НАСЕЛЕННЫХ ПУНКТОВ

Оценка опасности загрязнения почвы населенных пунктов определяется: 1) эпидемиологической значимостью загрязненной химическими веществами почвы; 2) ролью загрязненной почвы как источника вторичного загрязнения приземного слоя атмосферного воздуха и при ее непосредственном контакте с человеком; 3) значимостью степени загрязнения почвы в качестве индикатора загрязнения атмосферного воздуха.

Оценка неблагоприятных последствий загрязнения почв при их непосредственном воздействии на организм человека важна для случаев геофагии у детей при их играх на загрязненных почвах. Такая оценка разработана по наиболее распространенному в населенных пунктах загрязняющему веществу — свинцу, содержание которого в почве, как правило, сопровождается увеличением содержания других элементов. При содержании свинца в почве игровых площадок на уровне 500 мг/кг и систематического нахождения его в почве можно ожидать изменений психоневрологического статуса у детей (Warren H.V., 1979; Duggan M.J., Williams S., 1977; Milret, 1983).

По данным изучения распределения в почве некоторых металлов, наиболее распространенных индикаторов загрязнения городов, может быть дана ориентировочная оценка опасности загрязнения атмосферного воздуха. Так, при содержании свинца в почве, начиная с 250 мг/кг, в районе действующих источников загрязнения наблюдается превышение его ПДК в атмосферном воздухе (0,3 мкг/м^3), при содержании меди в почве, начиная с 1500 мг/кг, наблюдается превышение ПДК меди в атмосферном воздухе (2,0 мкг/м^3).

Оценка уровня химического загрязнения почв как индикаторов неблагоприятного воздействия на здоровье населения проводится по показателям, разработанным при сопряженных геохимических и геогигненических исследованиях окружающей среды городов. Такими показателями являются: коэффициент концентрации химического вещества (K_c), который определяется отношением его реального содержания в почве (С) к фоновому ($C_ф$): $K_c = \frac{C}{C_ф}$ и суммарный показатель загрязнения (Z_c).

Суммарный показатель загрязнения равен сумме коэффициентов концентраций химических элементов и выражен следующей формулой:

$$Z_c = \sum_1^n K_c - (n-1),$$

где n — число суммируемых элементов.

Анализ распределения геохимических показателей, получаемых в результате апробирования почв по регулярной сети, дает пространственную структуру загрязнения селитебных территорий и воздушного бассейна с наибольшим риском для здоровья населения (Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами, 1982).

Оценка опасности загрязнения почв комплексом металлов по показателю Z_c, отражающему дифференциацию загрязнения воздушного бассейна городов как металлами, так и другими, наиболее распространенными ингредиентами (пыль, окись углерода, окислы азота, сернистый ангидрид), проводится по оценочной шкале, приведенной в табл. 3. Градации оценочной шкалы разработаны на основе изучения показателей состояния здоровья населения, проживающего на территориях с различным уровнем загрязнения почв.

Определение химических веществ при оценке уровня загрязнения почв рекомендуется проводить методом эмиссионного анализа.

Таблица 3

Ориентировочная оценочная шкала опасности загрязнения *почв по суммарному показателю* загрязнения (Z_c)

Категория загрязнения почв	Величина (Z_c)	Изменения показателей здоровья населения в очагах загрязнения
Допустимая	менее 16	Наиболее низкий уровень заболеваемости детей и минимальная частота встречаемости функциональных отклонений

Продолжение табл. 3

Категория загрязнения почв	Величина (Z_c)	Изменения показателей здоровья населения в очагах загрязнения
Умеренно опасная	16—32	Увеличение общей заболеваемости
Опасная	32—128	Увеличение общей заболеваемости, числа часто болеющих детей, детей с хроническими заболеваниями, нарушениями функционального состояния сердечно-сосудистой системы
Чрезвычайно опасная	более 128	Увеличение заболеваемости детского населения, нарушение репродуктивной функции женщин (увеличение токсикоза беременности, числа преждевременных родов, мертворождаемости, гипотрофий новорожденных)

Таблица 4

Накопление химических элементов в почвах в зоне влияния промышленных предприятий и других источников загрязнения

Источники загрязнения	Тип производства	Коэффициент концентрации (K_c)*	
		более 10	от 2 до 10
Цветная металлургия	Производство цветных металлов непосредственно из руд и концентратов	Свинец, цинк, медь, серебро	Олово, висмут, мышьяк, кадмий, сурьма, ртуть, селен
	Вторичная переработка цветных металлов	Свинец, цинк, олово, медь	Ртуть
	Производство твердых и тугоплавких цветных металлов	Вольфрам	Молибден

Продолжение табл. 4

Источники загрязнения	Тип производства	Коэффициент концентрации (K_c)*	
		более 10	от 2 до 10
	Производство титана	Серебро, цинк, свинец, бор, медь	Титан, марганец, молибден, олово, ванадий
Черная металлургия	Производство легированных сталей	Кобальт, молибден, висмут, вольфрам, цинк	Свинец, кадмий, хром, цинк
	Железорудное производство	Свинец, серебро, мышьяк	Цинк, вольфрам, кобальт, ванадий
Машиностроительная и металлообрабатывающая промышленность	Предприятия с термической обработкой металлов (без литейных цехов)	Свинец, цинк	Никель, хром, ртуть, олово, медь
	Производство свинцовых аккумуляторов	Свинец, никель, кадмий	Сурьма
	Производство приборов для электротехнической и электронной промышленности		Свинец, сурьма, цинк, висмут
Химическая	Производство суперфосфатных удобрений	Стронций, цинк, фтор	Редкие земли, медь, хром, мышьяк, итрий, медь, цинк, серебро
	Производство пластмасс	—	
Промышленность строительных материалов	Производство цемента (при использовании в производстве цемента отходов металлургических производств возможно накопление в почвах также и других металлов)		Ртуть, стронций, цинк
	Производство бетонных изделий		

Продолжение табл. 4

Источники загрязнения	Тип производства	Коэффициент концентрации (K_c)*	
		более 10	от 2 до 10
Полиграфическая промышленность	Шрифтолитейные заводы, типографии		Свинец, цинк, олово
Твердые бытовые отходы крупных городов, используемые в качестве удобрений		Свинец, кадмий, олово, медь, серебро, сурьма, цинк	Ртуть
Осадки канализационных сточных вод		Свинец, кадмий, ванадий, никель, олово, хром, медь, цинк	Ртуть, серебро
Загрязненные поливочные воды		Свинец, цинк	Медь

* K_c — коэффициент концентрации химического элемента определяется отношением его реального содержания в почве (C_i) к фоновому ($C_ф$): $K_c = \frac{C_i}{C_ф}$

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВЕ

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В ПОЧВЕ*

Принцип и характеристика метода

Метод Гутцайта состоит в восстановлении соединений мышьяка до мышьяковистого водорода, который окрашивает бумагу, пропитанную спиртовым раствором бромида ртути или сулемы в желтый или коричневый цвет, причем интенсивность окраски пропорциональна количеству мышьяковистого водорода. Соединения, мешающие определению мышьяка: соли двух- и трехвалентного железа, меди, ртути, сурьмы, сероводорода и др. Влияние $As(HgBr)_3$ на реакцию восстановления H_3AsO_4 в AsH_3 почти полностью устраняется введением в реакционную смесь раствора хлорида двухвалентного олова. Конечное соединение мышьяка $As(HgBr)_3$, полученное методом Гутцайта, (в отличие от аналогичного соединения сурьмы) не растворимо в 80% спирте, что позволяет определить мышьяк данным методом в присутствии сурьмы. Мешающий определению мышьяка сероводород, улавливается ватой, пропитанной раствором уксуснокислого свинца. Чувствительность метода Гутцайта равна 0,001 мг мышьяка. Как правило этим методом определяют мышьяк в концентрациях 0,001—0,01 мг.

Аппаратура и посуда

Приборы для выделения мышьяка:

Аппарат представляет собой колбу объемом около 50 мл с вертикальной насадкой. Насадка состоит из хорошо пришлифованной к колбе нижней стеклянной трубки длиной 50—70 мм, с диаметром просвета в 6—7 мм и верхней стеклянной трубки длиной 30—40 мм, с диаметром просвета в 2—2,5 мм, хорошо пришлифованной к верхнему концу нижней трубки. Для поглощения (могущего образоваться) сероводорода в нижнюю трубку помещают разрыхленный комочек ваты, предварительно смоченный раствором уксуснокислого свинца и отжатый затем между листами фильтровальной бумаги.

Для фиксации мышьяка отверстие верхней трубки насадки покрывают диском реактивной фильтровальной бумаги и закрепляют его резиновым кольцом.

Одновременно с определением мышьяка готовят эталоны, имея около 12 (минимум 6) вышеописанных приборов.

Колбы Кьельдаля емкостью 250 и 500 мл.

Колбы мерные емкостью 50 мл.

Сетки асбестовые.

---

* — Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК) № 2264-80 от 30 октября 1980 г., МЗ СССР

Длинные стеклянные трубки, воронки.
Штативы железные.
Стаканчики для взвешивания.
Электроплитки (или газовая горелка).

Реактивы и растворы

1. Гидразин сернокислый.
2. Кислота азотная (уд. вес 1,4), х.ч., концентрированная и 10% раствор.
3. Кислота серная (уд. вес 1,835), х.ч., концентрированная и разбавленная 1:4 и 1:8 (по объему).
4. Стандартные растворы арсенита натрия: растворяют 1,32 г трехокиси мышьяка в 20 мл 2% раствора едкого натрия и доводят объем дистиллированной водой до 1 литра.

В 1 мл раствора содержится 1 мг мышьяка (раствор А).

Для приготовления рабочего раствора основной стандартный раствор (А) разводят до 100 раз, для чего 10 мл стандартного раствора вносят в мерную колбу и доводят дистиллированной водой объем до 1 литра.

В 1 мл рабочего раствора (Б) содержится 0,01 г мышьяка.

Разведением рабочего раствора (Б) в 10 раз получают раствор (В), в 1 мл которого содержится 0,001 мг мышьяка.

5. Натрий едкий, х.ч.
6. Олово хлористое в кристаллах, х.ч.
7. Парафин, 5% раствор в петролейном эфире.
8. 5% спиртовый раствор ртути бромной или сулемы.
9. 4% раствор уксуснокислого свинца в двухпроцентной уксусной кислоте: растворяют 4 г уксуснокислого свинца в 96 мл 2% уксусной кислоты.
10. Реактивная бумага: беззольную фильтровальную бумагу просушивают при 105° в течение часа, охлаждают в эксикаторе и погружают на 40 мин в 5% спиртовый раствор бромида ртути. Пропитанную реактивом бумагу извлекают пинцетом и сушат на воздухе. Вырезают диски диаметром 15 мм, которые хранят в банке из темного стекла.

Перед началом испытания проводят контрольный опыт на чистоту реактивов.

Применяемые реактивы и материалы не должны содержать мышьяка.

Отбор проб

Отбор проб почвы производится буром Некрасова на разных глубинах в зависимости от поставленной цели (определение степени загрязнения поверхностного слоя, миграции химического вещества по профилю почвы и др.). Пробы почвы отбираются в пяти точках по типу «конверта». Подготовка проб почвы к анализу осуществляется общепринятыми методами.

Ход анализа

Навеску продукта помещают в колбу Кьельдаля на 250—500 мл, прибавляют 25 мл 10% азотной кислоты, перемешивают и оставляют на 10 минут в покое. Затем в колбу с исследуемым продуктом и азотной кислотой прибавляют 10 мл крепкой серной кислоты, перемешав, помещают колбу на сетку, укрепляют лапкой к штативу и устанавливают носик капельной воронки с крепкой азотной кислотой над центром колбы, открывают кран у воронки, чтобы в минуту вытекало 15—20 капель кислоты, и нагревают содержимое колбы до кипения.

Во время сжигания колба должна быть наполнена бурыми парами окислов азота. Если жидкость в колбе начнет темнеть, следует увеличить приток в колбу азотной кислоты до 30—35 капель в минуту; когда жидкость в колбе станет бурой или бесцветной, приток азотной кислоты уменьшают до 15—20 капель в минуту.

Через 20—30 минут кипения, когда закончится стадия пенообразования, вынимают из-под колбы асбестовый лист и продолжают нагревание колбы на открытом огне так, чтобы он охватывал покрытое жидкостью дно колбы и не касался сухих ее стенок (чтобы колба не лопнула).

Когда жидкость в колбе обесцветится, прекращают прибавление в колбу азотной кислоты и кипятят жидкость в ней до белых паров серной кислоты. После этого кипятят еще 10 минут. Если в течение этого времени жидкость остается бесцветной, считают минерализацию органического вещества законченной. Если начинается потемнение жидкости, то добавляют в нее из воронки по каплям азотную кислоту и продолжают минерализацию, как указано выше.

Бесцветную или слабо желтую жидкость в колбе Кьельдаля охлаждают, разбавляют равным количеством дистиллированной воды и кипятят до появления белых паров серной кислоты, после чего к охлажденной жидкости добавляют 0,2 г гидразина сернокислого через длинную сухую трубку и воронку, наблюдая при этом, чтобы гидразин сернокислый не попал на стенки колбы. Затем содержимое колбы нагревают до кипения и кипятят 10 минут. По охлаждении жидкость из колбы Кьельдаля количественно переносят в мерную колбу на 50 мл, ополаскивают колбу дистиллированной водой в ту же мерную колбу, охлаждают содержимое до комнатной температуры, доводят объем жидкости в колбе дистиллированной водой до метки, закрывают и хорошо перемешивают.

Выделение мышьяка

25 мл исследуемого раствора, полученного после разрушения органического вещества, переносят в колбу аппарата № 1. В колбы аппаратов № 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 вносят соответственно 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 мл типового раствора мышьяка (1 мл которого равен 0,001 мг As) и затем в каждую колбу добавляют разведенную (1:4) серную кислоту в таком количестве, чтобы общее количество жидкости во всех кол-

бах было равно 25 мл. Далее в каждую из колб добавляют 0,2 г хлористого олова в кристаллах, 2 г цинка и точас же закрывают колбы насадками, содержащими бромно-ртутные кружки и помещают колбы в темное место (под вытяжкой).

После растворения цинка (обычно 1/2—2 часа) снимают с трубок кружки бромно-ртутной бумаги, отмечают на них номера колб, фиксируют окраски, смачивая погружением в 5% раствор парафина в петролейном эфире, отжимают между листками фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе (в темном месте).

В случае, если окраска на кружках бромно-ртутной бумаги получается расплывчатая, одинаковая по всей окрашенной поверхности и трудно сравнимая (зависит от качества цинка), опыт повторяют с частью оставшегося исследуемого раствора, разведенного равным колнчеством воды, т.е. проводят выделение мышьяка из разбавленного сернокислого раствора (1:8).

Построение шкалы (колориметрирование)

Окрашенный кружок бромно-ртутной бумаги из исследуемого раствора сравнивают с окраской кружков, полученных из раствора с известным колнчеством мышьяка. Наиболее легко колориметрируются окраски с содержанием мышьяка не более 0,01 мг; большие количества мышьяка затрудняют колориметрирование и результаты получаются менее точные.

Окрашенные кружки бромно-ртутной бумаги, полученные из известных количеств мышьяка, заключают между двумя стеклянными пластинками, края которых заклеивают двойным слоем бумаги. Полученную шкалу хранят в темном месте и пользуются ею для ориентировочного определения мышьяка в части исследуемого раствора. Для окончательного количественного определения мышьяка проводят выделение мышьяка из исследуемого и типового раствора одновременно, чтобы сохранить одинаковые условия опыта.

Расчет анализа

Выделение содержания мышьяка (X) в мг на 1 кг почвы производят по следующей формуле:

$$X = \frac{G \cdot 50 \cdot 1000}{V \cdot G_2}, \text{ где:}$$

G — содержание мышьяка в миллиграммах в типовом растворе, дающее окраску кружка, сходную с окраской кружка из испытуемого раствора;
V — количество испытуемого раствора, взятое для выделения мышьяка, в мл;
G_2 — колнчество вещества, взятое для минерализации, в г;
50 и 1000 — коэффициент для пересчета на 1 кг почвы.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПОЧВЕ*

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Принцип и характеристика метода

Формальдегид извлекается из почвы перегонкой с водяным паром в сильнокислой среде и определяется при содержании менее 10 мг/л в отгоне колориметрированием по цветной реакции с хромотроповой кислотой. Чувствительность метода составляет 0,005/100 г почвы. Определению мешают диметилдиоксан и уротропин, так как в процессе загрязнения растворов в сильнокислой среде происходит их гидролиз, приводящий к образованию формальдегида. Поэтому данный метод позволяет определить лишь сумму свободного и связанного формальдегида. При отгоне из почвы, кроме формальдегида, будут извлекаться и другие альдегиды, из которых реагирует с хромотроповой кислотой только ацетальдегид в концентрациях порядка граммов в 1 л, остальные альдегиды определению не мешают. Определению не мешают также глиоксаль, уксусная кислота и щавелевая кислота, ацетон и глицерин.

Аппаратура и посуда

1. Перегонный аппарат состоит из колбы для перегонки емкостью 500 мл, насадки с капельной воронкой и прямого холодильника; все соединения на шлифах.
2. Пробирки емкостью 50 мл с меткой — 20 мл.
3. Водяная баня.
4. Фотометр с зеленым светофильтром (λ=570 нм).
5. Кюветы с толщиной оптического слоя 5 см.

Реактивы и растворы

1. Серная кислота, чда, концентрированная, уд. вес 1,84.

2. Натриевая соль хромотроповой кислоты, 2% раствор. Растворяют 1 г натриевой соли хромотроповой кислоты, чда, в дистиллированной воде, фильтруют через небольшой складчатый фильтр и фильтрат доводят дистиллированной водой до 50 мл. Применяют всегда свежеприготовленный раствор.

3. Формальдегид, стандартные растворы. Основной раствор с содержанием 0,020 мг/мл HCHO, рабочий раствор с содержанием 0,001 мг/мл HCHO.

Отбор проб

Пробы почвы отбираются послойно на глубину 0—20 см, 20—40 см, 40—60 см с помощью ручного почвенного бура и помещаются в склянки с пришлифованными крышками. Допускается хра-

---

* — Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК) № 2264-80 от 30 октября 1980 г., МЗ СССР

нение проб не более суток в холодильнике при температуре от 0°С до +5°С, но лучше приступать к анализу немедленно.

Ход анализа

100 г свежей почвы, из которой предварительно удалены корешки и возможные примеси, помещают в колбу емкостью 500 мл, приливают 300—350 мл дистиллированной воды. Колбу помещают в колбонагреватель, присоединяют холодильник и проводят отгонку. Одновременно проводят определение содержания влаги в почве. Содержимое колбы необходимо периодически перемешивать, чтобы почва в колбе не припекалась. Когда в приемник отгонится 130—135 мл дистиллята, перегонную колбу охлаждают, добавляют еще 100 мл дистиллированной воды и продолжают перегонку до тех пор, пока объем дистиллята не составит около 230 мл. Дистиллят переносят в мерную колбу на 250 мл и разбавляют водой до метки.

В термостойкие пробирки наливают 5 мл дистиллята, 0,5 мл 2% раствора натриевой соли хромотроповой кислоты, 5 мл концентрированной серной кислоты и все это перемешивают. Пробирки помещают в кипящую водяную баню на 30 мин. Затем содержимое пробирок охлаждают и разбавляют водой до 20 мл. После перемешивания раствор колориметрируют на ФЭК с зеленым светофильтром в кюветах с толщиной оптического слоя 5 см.

Построение калибровочного графика

В ряд пробирок набирают по 5 мл образцовых растворов с концентрацией 0; 0,0125; 0,025; 0,050; 0,100; 0,150; 0,200; 0,250 мг формальдегида в 250 мл. Для этого в мерные колбы на 100 мл наливают 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 мл рабочего стандартного раствора (0,001 мг/мл) и разбавляют отгоном из контрольной пробы до метки. Далее поступают как и при анализе пробы. По показаниям ФЭКа строят калибровочную кривую зависимости светопоглощения от концентрации формальдегида.

Расчет анализа

Содержание формальдегида X в мг/100 г почвы вычисляют по формуле: $X = \frac{а \cdot 100}{н}$, где:

а — концентрация формальдегида, найденная по калибровочному графику;

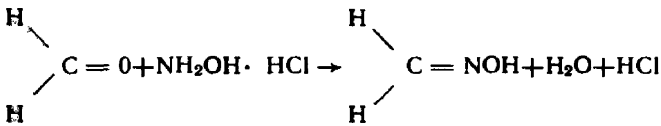
н — навеска почвы, взятая для определения в г в пересчете на абсолютно сухую почву;

100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы.

ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД

Принцип и характеристика метода

Объемный метод определения формальдегида в почве основан на взаимодействии карбонильных соединений (альдегидов и кетонов) с солянокислым гидроксиламином. При этом образуется оксим и выделяется соляная кислота в количестве, эквивалентном взятому альдегиду. Реакция для формальдегида протекает по уравнению:



$$H_2C=O + NH_2OH \cdot HCl \rightarrow H_2C=NOH + H_2O + HCl$$

Образующаяся соляная кислота определяется титрованием щелочью в присутствии смешанного индикатора. Чувствительность метода 5 мг/100 г почвы. Определению не мешают другие альдегиды, фенол и метиловый спирт.

Аппаратура и посуда

Колба перегонная емкостью 0,5 л со шлифом.
Холодильник Либиха со шлифом.
Насадка к колбе с двумя шлифами.
Коническая колба емкостью 250 мл для приема отгоняемой жидкости.
Колбонагреватель или электрическая плитка с асбестом.
Бюретка для титрования на 50 мл.

Реактивы и растворы

1. Солянокислый гидроксиламин 1% раствор.
2. Едкий натр, чда, 0,1N и 0,01N растворы.
3. Смешанный индикатор (метилоранж + метиленовая синь 1:1).

Отбор проб производится так же, как и для определения формальдегида колориметрическим методом.

Ход анализа

Предварительная подготовка проб для анализа заключается в отгоне формальдегида в сильнокислой среде по методике, аналогичной с колориметрическим методом. В коническую колбу на 250 мл помещают 50 мл отгона, прибавляют 6—8 капель смешанного индикатора и нейтрализуют 0,1N раствором NaOH до зеленого цвета. Затем приливают 10 мл 1% гидроксиламина и оставляют стоять 30 минут при комнатной температуре. Раствор при этом окрашивается в розовый цвет вследствие образования сво-

бодной кислоты. Одновременно проводится холостой опыт с отгоном из контрольной пробы. Через 30 мин испытуемую и контрольную пробы титруют 0,01N раствором NaOH до перехода розовой окраски в зеленую.

Расчет анализа

$$X = \frac{(а—в) \cdot 0{,}01 \cdot 30 \cdot 100}{н}, \text{ где:}$$

X — содержание формальдегида, мг/100 г почвы;
а — мл 0,01н раствора NaOH, пошедшие на титрование испытуемой пробы;
в — мл 0,01н раствора NaOH, пошедшего на титрование контрольной пробы;
0,01 — нормальность NaOH;
30 — коэффициент для пересчета с мг-экв на мг для формальдегида;
100 — коэффициент для пересчета на 100 г почвы;
н — навеска абсолютно-сухой почвы, взятая на определение, г.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА В ПОЧВЕ*

Марганец — серовато-белый металл. Плотность 7,4; температура плавления 1250°С. Окислы марганца, особенно двуокись $MnO_2 \cdot H_2O$ — пиролюзит, встречаются в виде значительных скоплений и служат источником промышленного добывания марганца.

В почве марганец может встречаться в виде различных окислов. Все соединения марганца ядовиты, действуют на органы кровообращения, почки, легкие, особенно на нервную систему, вызывая тяжелые органические изменения.

Принцип и характеристика метода

Методика основана на окислении ионов марганца до MnO_4 — персульфатом аммония в сернокислом растворе в присутствии азотнокислого серебра и фосфорной кислоты.

Минимально определяемое количество марганца 0,2 мкг/мл раствора.

Мешают определению марганца соединения хрома.

Диапазон измеряемых концентраций от 0,166 до 16,6 г/кг почвы.

Аппаратура

Фотоколориметр со светофильтром с максимумом светопоглощения при длине волны 525—530 нм и кюветой с толщиной рабочего слоя 20 мм.

---

* — Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК) № 2546-82 от 30 апреля 1982 г., МЗ СССР

Ротатор для встряхивания почвенных суспензий.
Муфельная печь.
Этериитовые плитки.
Песочная баня.
Ступки фарфоровые.
Сита алюминиевые и капроновые.
Тигли или чашки фарфоровые.

Реактивы и растворы

Приготовление всех растворов и весь анализ производят с использованием бидистиллированной воды.

Соляная кислота, ГОСТ 3118-67, х.ч.

Азотная кислота, ГОСТ 4461-67, х.ч.

Серная кислота, ГОСТ 4204-66, х.ч. (уд. в. 1,84), 10% раствор. 65 мл серной кислоты вливают в 900 мл дистиллированной воды в мерной колбе емкостью 1 л и доводят водой до метки.

Серная кислота, 0,1 н раствор.

2,8 мл кислоты вливают в 500 мл воды, помещенной в мерную колбу емкостью 1 л,и доводят водой до метки. 0,1 н раствор кислоты может быть приготовлен из фиксанала.

Ортофосфорная кислота (уд. в. 1,7), ГОСТ 6552-58 85% раствор.

Азотнокислое серебро, 1% и 2% растворы.

Надсернокислый аммоний, х.ч. или ч.д.а.

Перекись водорода, ГОСТ 10920-76, х.ч.

Марганцовокислый калий, фиксанал, 0,1 н раствор ТУ 6-09-2540-72.

Основной стандартный раствор с содержанием 0,1 мг/мл марганца готовят перед началом работы из марганцовокислого калия в воде. Для этого 9,1 мл 0,1 н раствора $KMnO_4$ переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят бидистиллированной водой до метки.

Отбор проб

Пробы почвы отбирают с 2—3 площадок размером 25 м^2 каждая. С каждой площадки отбирают смешанный образец почвы, состоящий из 5 проб, взятых по методу конверта (по углам и в центре). Пробы отбирают лопатой на глубину пахотного слоя — 20—25 см, или, при изучении распространения химических загрязнений в глубину, буром на уровнях 0,25—0,5—0,75 и так до 2 м. Почву обрезают лопатой в виде прямоугольной пластины и следят за тем, чтобы в каждый образец попало примерно равное количество почвы верхнего и нижнего слоев. Отобранные пробы помещают в банки с притертыми пробками, полиэтиленовые мешочки или специальные полиэтиленовые коробки.

Пробы пронумеровывают, на схематическом чертеже изучаемой территории делают соответствующие обозначения. Отобранные пробы следует защищать от действия солнечных лучей и срочно направлять в лабораторию с сопроводительным бланком.

Поступившие в лабораторию образцы почвы из одного изучаемого участка взвешивают, затем тщательно перемешивают все вместе и освобождают от посторонних примесей (камни, шлак, растения и т.д.). После перемешивания почву пропускают через сито с отверстиями 3 мм. Из общей массы методом квартования (деления на 4 части и отбора одной или двух противоположных частей) берут 1,0—1,5 кг почвы для исследования.

Ход анализа

а). Приготовленные соответствующим образом образцы почвы высушивают до воздушно сухого состояния при комнатной температуре, затем перетирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с размером отверстий 1—2 мм. Непросеянные комки почвы растирают и просеивают снова. Отобранную пробу растирают в ступке, просеивают через сито с диаметром отверстий 0,25 мм и из нее отбирают примерно 10—20 г почвы, которую растирают до состояния пудры.

3 г тонкорастертой в агатовой ступке почвы помещают в термостойкую широкогорлую колбу на 100 мл, ставят в холодную муфельную печь и прокаливают при 450—500° не менее 3 часов. После прокаливания в охлажденную колбу с почвой прибавляют по 5 мл концентрированной HNO_3 и H_2SO_4 и 2 мл H_2O_2, затем нагревают на электрической плитке с закрытой спиралью до появления белых паров SO_3, прибавляют еще 3—4 раза азотную кислоту и пергидроль, выпаривая каждый раз до паров SO_3, прибавляют еще 0,5 мл серной кислоты и 3 мл азотной кислоты и выпаривают досуха. Прибавляют 5 мл HCl и 3 мл $HClO_4$ и выпаривают досуха (для удаления хрома в виде паров хромил-хлорида и для дополнительного сжигания органических веществ). Затем дважды прибавляют по 5 мл воды и после каждого прибавления выпаривают досуха для разрушения нитрозил-серной кислоты, образующей вследствие гидролиза, и удаления следов всех кислот. К сухому остатку прибавляют 5 мл 22% раствора HCl и для перевода солей в хлориды выпаривают досуха. Прибавляют еще 10 мл HCl и 10 мл горячей воды, нагревают и осторожно фильтруют через фильтр средней плотности, к остатку 5—6 раз прибавляют по 1,5 мл HCl и по 5 мл горячей воды, каждый раз нагревают, фильтруют и затем весь остаток переносят на фильтр, промывают горячей водой, подкисленной HCl (98:2) до отсутствия железа по реакции с роданидом калия или аммония. Фильтрат упаривают в той же колбе до объема около 40—45 мл, переносят в мерную колбу на 50 мл, доводят водой до метки и перемешивают.

б). 5 мл раствора помещают в стакан на 100 мл, прибавляют 5 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают досуха. Такую обработку повторяют еще три раза, прибавляя каждый раз азотную кислоту по стенке стакана и вращая стакан для смывания со стенок следов солей. К сухому остатку прибавляют 25 мл 10% раствора серной кислоты, нагревают до растворения (10—15 мин), затем

приливают 2 мл концентрированной ортофосфорной кислоты и 2—3 мл 10% раствора $AgNO_3$. Нагревают еще 10 минут (если раствор мутный, то его фильтруют через плотный фильтр), промывают водой, подкисленной серной кислотой, доводят объем до 45 мл водой. К нагретому раствору равномерно порциями прибавляют 2 г персульфата аммония, нагревают до кипения и кипятят 2—3 минуты под тягой. При этом происходит выделение пузырьков газа. Стакан с раствором охлаждают, окрашенный раствор переносят в мерную колбу на 50 мл, доводят до метки водой и колориметрируют на ФЭКе с зеленым светофильтром при длине волны 525—530 ммк, в кювете 20 мм.

Содержание марганца вычисляют по калибровочному графику.

Калибровочный график

Для построения графика готовят шкалу стандартов в соответствии с таблицей.

Шкала стандартов

Растворы	№ стандартов										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Рабочий стандартный р-р с содержанием марганца 0,1 мг/мл, мл	0	0,5	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	25,0	50,0
	доводят водой до 50 мл										
Содержание марганца, мкг	0	50	100	250	500	750	1000	1250	1500	2500	5000
Концентрация мкг/мл	0	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	50,0	100,0

Строят калибровочный график в координатах: концентрация марганца, мкг/мл — оптическая плотность.

Расчет анализа

Концентрацию марганца в почве (С мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a \cdot 500}{d} \text{ мг/кг, где;}$$

a — количество марганца, найденное в анализируемом объеме раствора пробы по калибровочному графику, мкг/мл;
d — навеска почвы, г;
500 — коэффициент, учитывающий разведение.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ В ПОЧВЕ*

Металл, температура плавления 1720°С, температура кипения — 3000°С, уд. вес 5,96.

Ванадий обладает раздражающим и общетоксическим действием аэрозоля.

Принцип и характеристика метода

Метод основан на образовании фосфорио-вольфрамово-ванадиевого комплекса, окрашенного в зеленовато-желтый цвет при взаимодействии ионов ванадия с фосфорной кислотой и вольфраматом натрия.

Минимально определяемое количество ванадия 10 мкг в анализируемом растворе (50 мл).

Определению ванадия не мешают хром, молибден, кобальт и медь. Железо в количестве до 30 мг в 50 мл кислого испытуемого раствора не мешает определению ванадия при соблюдении описанных ниже условий (в 1 г почвы в среднем содержится 25—35 мг железа). Мешающее влияние повышенного содержания железа в почве устраняется путем увеличения концентрации фосфорной кислоты до 3—5 М, а также путем дополнительного связывания его в комплекс фторидом натрия после окисления ванадия до пятивалентного.

Диапазон измеряемых концентраций от 6 до 139 мг/кг почвы.

Аппаратура

Фотоколориметр со светофильтром с максимумом светопоглощения при длине волны 413 нм.

Печь муфельная с термопарой или регулятором температуры.

Тигли фарфоровые или кварцевые.

Ступки фарфоровые и яшмовые (агатовые).

Сита почвенные, алюминиевые или капроновые.

Фильтры беззольные, крупно- и мелкопористые диаметром 10 см, отмытые от следов микроэлементов.

Аппарат для встряхивания почвенных суспензий.

Бур Некрасова.

Реактивы и растворы

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Соляная кислота, ГОСТ 3118-67, х.ч. и 22% раствор.

Серная кислота, ГОСТ 4204-66, х.ч. (уд. вес 1,84) 10% раствор 1:1

Калий марганцовокислый, ГОСТ 4527-65, х.ч., 2% раствор.

Нитрит натрия, $NaNO_2$, 0,5% раствор.

Натрий вольфрамовокислый, 5% раствор.

---

* — Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК) № 2546-82 от 30 апреля 1982 г., МЗ СССР

Железо хлорное $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, растворяют 24,2 г в воде в мерной колбе емкостью 1 л, подкисляют 10 мл 22% соляной кислоты для предотвращения гидролиза солей железа и доводят водой до метки. Такой раствор содержит около 5 мг железа в 1 мл.

Натрий фтористый, 4% раствор. 4 г фторида натрия растворяют при нагревании в конической колбе, затем фильтруют, переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят водой до метки.

Ортофосфорная кислота, уд. вес 1,7, х.ч.

Ванадат аммония (метаванадиевокислый аммоний), ГОСТ 9336-60.

Ванадия пятиокись (V_2O_5), ч.д.а.

Натр едкий, ГОСТ 4328-48, 5% раствор.

Азотная кислота, ГОСТ 4461-67, х.ч.

Перекись водорода (пергидроль), 30% раствор.

Хлорная кислота, МРТУ 6604-70, х.ч., 35—40% раствор.

Основной стандартный раствор с содержанием 1 мг/мл ванадия. 2,3 г ванадата аммония или 1,785 г пятиокиси ванадия прокаленной *при 450°С, растворяют при нагревании в 10 мл 5% прозрачно*го раствора едкого натра, нейтрализуют 10% раствором серной кислоты, переносят в мерную колбу емкостью 1 л, доводят водой до метки.

Исходный стандартный раствор с содержанием 100 мкг/мл ванадия готовят соответствующим разбавлением основного стандартного раствора водой.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 10 мкг/мл ванадия получают соответствующим разведением исходного стандартного раствора водой.

Отбор проб почвы

Почву для анализа отбирают с площадки размером 25 $м^2$ в 5 точках по методу конверта (по углам площадки и в центре) лопатой или буром Некрасова на глубину пахотного слоя (до 20—25 см). Почву отрезают лопатой отвесно в виде прямоугольной пластины, следя за тем, чтобы в каждый образец попало примерно равное количество почвы верхнего и нижнего слоев. Из пяти единичных проб готовят смешанный образец почвы весом до 1 кг, который помещают в полиэтиленовый мешочек или специальные полиэтиленовые коробки. Пробы пронумеровывают на схематическом чертеже изучаемой территории и делают соответствующие обозначения.

Для изучения проникновения химических загрязнений в глубину почвы пробы с помощью бура отбирают по слоям: 0—25; 25—50; 50—75; 75—100 см и в отдельных случаях до 2-х метров. Отобранную по слоям почву обрабатывают так же, как и поверхностные пробы.

Ход анализа

Свежие почвенные образцы высушивают до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре, удаляют корешки и включения, растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с

диаметром отверстий 1 мм. Лучше всего использовать сито с капроновым полотном. Из просеянной почвы берется средняя проба 100—120 г, которую снова растирают в ступке и просеивают через сито с диаметром отверстий 0,25 мм, из этой почвы отбирают навеску в 10 г и растирают в яшмовой ступке до состояния пудры.

Навеску почвы 3 г помещают в термостойкую широкогорлую колбу на 100 мл, ставят в холодную муфельную печь и прокаливают при 450—500° не менее 3 часов. После прокаливания в охлажденную колбу с почвой прибавляют по 5 мл концентрированной HNO_3 и H_2SO_4 и 2 мл H_2O_2 и нагревают под вытяжкой на электроплитке с закрытой спиралью до появления белых паров сернистого газа. Пробу обрабатывают еще 3—4 раза азотной кислотой и пергидролем в тех же количествах, каждый раз выпаривая до появления белых паров. В конце обработки прибавляют еще 0,5 мл серной кислоты и 3 мл азотной и выпаривают досуха. Прибавляют 5 мл 22% соляной кислоты и 3 мл $HClO_4$ и выпаривают досуха. Затем дважды прибавляют по 5 мл воды и после каждого прибавления выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 5 мл 22% HCl и для перевода солей в хлориды выпаривают досуха. Прибавляют еще 10 мл той же кислоты и 10 мл горячей воды, нагревают и осторожно фильтруют через фильтр средней плотности. К остатку 5—6 раз прибавляют по 1,5 мл HCl и по 5 мл горячей воды, каждый раз нагревают, фильтруют и затем весь остаток переносят на фильтр, промывают горячей водой, подкисленной HCl (98:2) до отсутствия реакции на железо с роданидом калия. Фильтрат упаривают в той же колбе до объема 40—45 мл, переносят в мерную колбу на 50 мл, доводят водой до метки, перемешивают и для анализа отбирают 10—30 мл раствора, помещают в стакан емкостью 100—200 мл, прибавляют 3 мл серной кислоты (1:1) и для окисления ванадия до пятивалентного состояния прибавляют 2% раствор марганцовокислого калия до устойчивой розовой или бурой окраски, не исчезающей в течение 5 мин, затем прибавляют 2—3 капли 0,5% раствора нитрита натрия до исчезновения этой окраски. Для разрушения избытка нитрита натрия прибавляют 2—3 капли марганцовокислого калия до слегка розового оттенка, исчезающего в течение 1 мин. Для маскирования титана, железа и алюминия прибавляют 10 мл 4% фторида натрия и 10 мл ортофосфорной кислоты, можно добавить только одной ортофосфорной кислоты (уд. вес — 1,7), но не 10, а 15 мл. Содержимое стакана хорошо перемешивают стеклянной палочкой, прибавляют 5 мл 5% раствора вольфрамата натрия, нагревают до кипения и кипятят 5 мин. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят водой до метки. При помутнении раствора его следует после доведения до объема отфильтровать через плотный фильтр и не ранее, чем через 1 час после кипячения фотометрировать в кювете с рабочим слоем 30 мм при длине волны 413 нм. Если раствор не фильтруют, то его фотометрируют после 3—4 часового отстаивания. Содержание ванадия в пробе находят по калибровочному графику.

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов в соответствии с таблицей.

В ряд стаканов емкостью 100—200 мл вносят стандартные растворы.

Шкала стандартов для определения ванадия

Растворы	№ стандартов						
	0	1	2	3	4	5	6
Рабочий стандартный раствор с содержанием ванадия 10 мкг/мл, мл	0	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5
Содержание ванадия, мкг	0	10	25	50	75	100	125

Затем к каждому стандарту добавляют по 8 мл HCl и по 5 мл раствора хлорного железа. После этого для окисления ванадия прибавляют 2% раствор марганцовокислого калия до устойчивости розовой или бурой окраски и обрабатывают аналогично пробе (пункт 5 — ход анализа).

Для получения графика с более высоким содержанием ванадия от 125 до 250 мкг измерения оптической плотности растворов производят в кювете с рабочим слоем 20 мм при длине волны 413 нм. Растворы проб также фотометрируют с рабочим слоем 20 мм. График строят по средним данным из 3—5 измерений в координатах «концентрация, мкг/50 мл — оптическая плотность».

Расчет анализа

Концентрацию ванадия в почве (С мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a \cdot V}{в \cdot V_1}, \text{ где:}$$

а — количество ванадия, найденное в анализируемом объеме раствора, мкг;
в — навеска почвы, г;
V — общий объем исследуемого раствора, в мл;
V_1 — объём раствора, взятый для анализа, мл.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА И АЛЬФАМЕТИЛСТИРОЛА В ПОЧВЕ*

Изопропилбензол $C_6H_5CH(CH_3)_2$. Мол. масса 120,19. Жидкость, температура кипения 152,5°С, хорошо растворима в органических растворителях.

Альфаметилстирол $C_6H_5(CH_3)C = CH_2$ Мол. масса 118,18. Жидкость, температура кипения 163,0°С, хорошо растворима в органических растворителях.

Принцип и характеристика метода

Метод основан на извлечении изопропилбензола и альфаметилстирола из почвы органическими растворителями с последующим газохроматографическим разделением и определением на приборе с пламенно-ионизационным детектором или детектором по теплопроводности.

Минимально определяемое количество изопропилбензола и альфаметилстирола 0,01 мг/кг почвы при использовании пламенно-ионизационного детектора и 0,1 мг/кг почвы при использовании детектора по теплопроводности.

Определению не мешают ацетон, бензол, фенол, стирол, толуол.

Диапазон измеряемых концентраций от 0,1 до 2 мг/кг почвы.

Аппаратура

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором или детектором по теплопроводности.

Колонка из нержавеющей стали длиной 2 м и диаметром 3 мм.

Почвенный бур.

Аппарат для встряхивания.

Прибор для перегонки жидкостей или ротационный испаритель ИР-1.

Баня водяная.

Линейка измерительная, ГОСТ 427-75.

Микрошприц МШ-10.

Лупа измерительная, ГОСТ 8309-75.

Секундомер, ГОСТ 5072-67.

Фильтры бумажные.

Посуда лабораторная стеклянная, ГОСТ 1770-74.

Пробирки центрифужные объемом 10 мл с ценой деления 0,1 мл.

Реактивы и растворы

Изопропилбензол, ГОСТ 20491-75, перегнанный при 152,5°С.

Альфаметилстирол, ГОСТ 19916-74, перегнанный при температуре 162,5°С.

---

* — Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК) № 2546-82 от 30 апреля 1982 г., МЗ СССР

Спирт этиловый 96°, ГОСТ 5963-67.
Петролейный эфир фракции 29—52°, перегнанный.
Диэтиловый эфир, ГОСТ 6265-62.
Кальций хлористый, прокаленный.
Сульфат натрия, ГОСТ 41-66-76, х.ч., безводный.
Хроматон N—RW, зернением 0,2—0,25 мм (инертный носитель).
Диахром П, зернением 0,3—0,5 мм (инертный носитель).
Полиэтиленгликоль 20000 (ПЭГ) — неподвижная жидкая фаза.
Водород, азот, воздух газообразные в баллонах с редукторами.
Хлороформ, х.ч., ГОСТ 3160-54.

Основные стандартные растворы изопропилбензола и альфаметилстирола с содержанием 1 мг/мл готовят растворением изопропилбензола и альфаметилстирола в этиловом спирте в колбах емкостью 50 мл.

Рабочие стандартные растворы с содержанием 0,02 мг/мл альфаметилстирола и изопропилбензола готовят соответствующим разбавлением основных стандартных растворов этиловым спиртом.

Насадка для заполнения хроматографической колонки состоит из полиэтиленгликоля 20000, нанесенного в количестве 15% от веса носителя на хроматон.

Полиэтиленгликоль растворяют в хлороформе и в полученный раствор вносят твердый носитель. Раствора должно быть достаточно, чтобы полностью смочить носитель. Смесь осторожно встряхивают или слегка перемешивают до улетучивания основного количества растворителя. Остатки растворителя удаляют выпариванием на водяной бане. Сухой насадкой заполняют хроматографическую колонку, которую предварительно промывают хромовой смесью, водой, спиртом, бензолом, высушивают и продувают сухим воздухом или азотом. Заполнение колонки проводят под вакуумом, присоединив один конец к водоструйному насосу.

Заполненную колонку с обоих концов закрывают стекляной ватой, помещают в рабочем состоянии в термостат хроматографа (не присоединяя к детектору) и кондиционируют первые 2 часа при 50°С, затем 2 часа при 100°С и 7 часов при 170°С в токе газоносителя. После этого колонку подсоединяют к детектору и затем тренируют колонку при рабочем режиме, записывают «нулевую линию». При отсутствии мешающих влияний на хроматограмме прибор готов к работе.

Отбор проб

Пробу почвы отбирают почвенным буром или лопатой с различных глубин. Среднюю пробу почвы на одной глубине составляют из 5 стаканов бура, взятых по типу конверта со сторонами 1 м. Отобранные пробы помещают в склянку с притертой пробкой. Хранить пробы можно в склянке в течение 1—2 суток при температуре не выше 2—3°С.

Ход анализа

50 г почвы экстрагируют трижды по 50 мл петролейного эфира в течение 10—5—5 минут соответственно. Экстракты собирают в колбы и фильтруют через бумажный фильтр с безводным сульфатом натрия (для осушки от влаги). Концентрируют экстракт в приборе для перегонки жидкостей с дефлегматором при температуре не выше 50°С. Отгонку ведут под вакуумом, который создают водоструйным насосом. Растворитель отгоняют до объема 6—8 мл. Затем переносят в центрифужную пробирку и упарнвают под тягой при комнатной температуре до 1 мл. Хроматограф включают в соответствии с инструкцией и выводят на рабочий режим:

температура термостата	— 120°С;
температура испарителя	— 175°С;
скорость газа-носителя	— 20 мл/мин;
скорость водорода	— 25 мл/мин;
скорость воздуха	— 200 мл/мин;
скорость диаграмной ленты	— 240 мм/час.

Время удерживания для изопропилбензола 4 мин 40 сек, для *альфаметилстирола 7 мин 30* сек.

Пробу в количестве 1 мкл вводят микрошприцем через испаритель в хроматографическую колонку.

На полученной хроматограмме измеряют площади пиков анализируемых веществ путем умножения высоты пика на основание, измеренное на середине высоты.

Количественную оценку содержания альфаметилстирола и изопропилбензола проводят по калибровочному графику.

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов в соответствии с таблицей.

50 г контрольной почвы для каждого стандарта помещают в колбу емкостью 250 мл, на которую наносят стандарт в соответствии с таблицей, равномерно пропитывая почву.

Стандартный р—р с содержанием в-ва 0,02 мг/мл, мл	0,25	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Дистиллированная вода, мл	9,75	9,5	9	8,5	8	7,5	7	6,5	6	5,5	5
Содержание вещества в навеске 50 г, мг	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1

Содержание вещества в почве, мг/кг	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2
В 1 мкл анализируемого экстракта, нг	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

Колбу, после внесения веществ, плотно закрывают пробкой, встряхивают для перемешивания почвы и оставляют на 3—4 часа. Затем обрабатывают аналогично пробе (п. 5 — ход анализа). Условия анализа и калибровки идентичны.

Измеряют соответствующие площади пиков и строят калибровочный график в координатах, площадь пика ($мм^2$) — весовое количество анализируемого вещества (мг).

Расчет анализа

Концентрации ИПБ, АМС (X) в мг/кг абсолютно сухой почвы вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a \cdot в_1}{в} \cdot 20 \cdot \frac{100}{100-е}, \text{ где:}$$

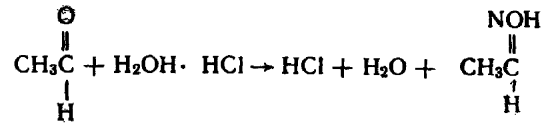
а — найденное количество вещества, мг;
в — объем вводимой дозы экстракта, мкл;
$в_1$ — объем всего экстракта, мл;
е — влажность почвы;
$\frac{100}{100-е}$ — коэффициент пересчета на абсолютно сухую почву;
20 — коэффициент пересчета на кг почвы.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА В ПОЧВЕ*

Принцип метода

Принцип метода определения ацетальдегида в почве заключается в отгоне его в нейтральной среде и связывании полученного ацетальдегида с гидроксиламином; при этом выделяется свободная кислота, которая вступает в реакцию со щелочью; избыток щелочи оттитровывается кислотой по бромфеноловому синему:

* — Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК) № 3210-85 от 1 февраля 1985 г., МЗ СССР



$$KOH + HCl \rightarrow KCl + H_2O.$$

Определению не мешают: формальдегид в количествах до 200 мг на 100 г почвы (в больших количествах он придает пробам коричневато-красиый оттенок, мешающий титрованию), слабые органические кислоты, ацетон, многоатомные спирты. Присутствие в почве фенола свыше 5 мг/100 г снижает результаты определения ацетальдегида.

Диапазон измеряемых концентраций ацетальдегида 0,25—200 мг на кг почвы.

Аппаратура и посуда

Колба перегонная емкостью 0,5 л со шлифом.

Холодильник Либиха со шлифом.

Насадка к колбе с двумя шлифами (наружный к колбе и наружный к холодильнику).

Колба коническая емкостью 250 мл для приема отгонной жидкости.

Колбонагреватель или электрическая плнтка с асбестом.

Колба мерная на 250 мл.

Набор пипеток для отмеривания реактивов.

Колба коническая на 250 мл со шлифом и обратным холодильником.

Бюретки со стеклянными шариками (бусинками) для титрования.

Склянки материальные для хранения реактивов.

Реактивы и растворы

Бромфеноловый синий. Растирают 0,1 г бромфенолового синего с 3 мл 0,5 Н раствора едкого калия до растворения и прибавляют 25 мл воды. ТУ-МГХУ ХП 271-59.

Гидроксиламин солянокислый. 9 г гидрохлорида гидроксиламина растворяют в 40 мл дистиллированной воды и прибавляют 800 мл этаиола. Этот раствор смешивают с раствором едкого калия (3,6 г КОН растворяют в 600 мл 95% C_2H_5OH), добавляют 10 мл раствора бромфенолового сииего и сразу фильтруют через складчатый фильтр ГОСТ 5456-65. Раствор сохраняется в течение 14 суток.

Едкий калий кристаллический, ГОСТ 4203-65 и 0,5 Н раствор.

Калий едкий, раствор (3,6 г КОН растворяют в 600 мл этаиола).

Соляная кислота, ГОСТ 3118-67, 0,05 Н раствор.

Спирт этиловый, ТУ 19П-39-69.

Медь сернокислая ($CuSO_4$), ГОСТ 897-68, 10% раствор.

Фуксинсернистая кислота, МРТУ 6-09-5809-69.

Отбор проб

Пробы почвы отбирают послойно на глубину 0—20, 20—40, 40—60 см с помощью ручного почвенного бура и помещают в склянки с пришлифованными крышками, заполнив их полностью до крышки. Допускается хранение проб не более суток в холодильнике при температуре от 0°С до 5°С, но лучше приступать к анализу немедленно.

Ход анализа

100 г свежей почвы, из которой предварительно удалены корешки и возможные примеси, помещают в перегонную колбу емкостью 500 мл, приливают 300—350 мл дистиллированной воды и 20—25 мл 10% раствора сернокислой меди. В приемник предварительно наливают 25—30 мл дистиллированной воды. Колбу помещают в колбонагреватель, присоединяют холодильник и проводят отгонку. Содержимое колбы необходимо периодически перемешивать, чтобы почва в колбе не припекалась. Когда в перегонной колбе останется 30—40 мл жидкости, колбу охлаждают, добавляют еще 100 мл дистиллированной воды и продолжают перегонку. Для проверки полноты отгонки нужно взять несколько капель отгона в пробирку из бесцветного стекла и испытать его на присутствие ацетальдегида фуксинсернистой кислотой: если проба окрасится в розовый цвет, то необходимо продолжать перегонку. Дистиллят переносят в мерную колбу емкостью на 250 мл и разбавляют водой до метки. 25—30 мл отгона помещают в коническую колбу на 250 мл со шлифом, прибавляют 50 мл раствора гидроксиламина и кипятят 15 мин, присоединив обратный холодильник. Аналогичным образом поступают с контрольной пробой. По охлаждении растворов их титруют 0,05 Н раствором соляной кислоты до перехода фиолетовой окраски в зеленую.

Расчет анализа

$$X = \frac{(A-B) \cdot R \cdot 2{,}2 \cdot 1000 \cdot V}{V_1 \cdot н}, \text{ где:}$$

X — содержание ацетальдегида, мг/кг почвы;
A — количество мл HCl, пошедшее на титрование испытуемой пробы;
B — количество мл HCl, пошедшее на титрование холостой пробы;
2,2 — количество мг ацетальдегида, соответствующее 1 мл 0,5 Н HCl;
R — поправочный коэффициент к титру HCl;
V — общий объем раствора пробы, мл;
1000 — коэффициент пересчета на кг почвы;
V_1 — объем раствора пробы, взятый на анализ, мл;
н — навеска сухой почвы, взятой на определение, г.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕНЗОЛА И ТОЛУОЛА В ПОЧВЕ*

Бензол C_6H_6. Мол. масса 78,12. Жидкость, температура кипения 80,1°С, хорошо растворима в органических растворителях.

Толуол $C_6H_5CH_3$. Мол. масса 92,13. Жидкость, температура кипения 110,6°С, хорошо растворима в органических растворителях.

Принцип и характеристика метода

Метод основан на термостатировании навески почвы, помещенной в замкнутую емкость до установления равновесия между твердой и парогазовой фазой с последующим газохроматографическим анализом парогазовой фазы на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Минимально определяемое количество бензола и толуола в почве равно 0,01 мг/кг. Диапазон измеряемых концентраций от 0,01 до 0,1 мг на кг почвы. Определению не мешают ацетон, изопропилбензол, стирол.

Аппаратура

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка из нержавеющей стали длиной 2 м и диаметром 3 мм.

Почвенный бур или лопата.

Шкаф сушильный с регулятором температуры с точностью ±1°С или ультрамикротермостат УТ-15.

Стеклянные флаконы объемом 45 мл с резиновыми пробками, фиксируемыми дополнительно навинчивающимися пластиковыми колпачками.

Шприц медицинский, объемом 5 мл, МШ-10.

Линейка измерительная, ГОСТ 427-75.

Лупа измерительная, ГОСТ 8309-75.

Секундомер, ГОСТ 5072-67.

Герметичная емкость для отбора проб почвы, объемом 250—500 мл.

Реактивы и растворы

Бензол, ГОСТ 5955-75, перегнанный при 80,1°С.

Толуол, ГОСТ 5789-69, перегнанный при 110,6°С.

Спирт этиловый 96°, ГОСТ 5963-67.

Хроматон N—AW, зернением 0,20—0,25 мм (инертный носитель).

Полиэтилегликоль 20000 (ПЭГ) — неподвижная жидкая фаза.

Хлороформ, ГОСТ 3160-54.

Водород, азот, воздух — газообразные в баллонах с редукторами.

---

* — Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК) № 3210-85 от 1 февраля 1985 г., МЗ СССР

Основные стандартные растворы бензола и толуола с содержанием 10 мкг/мл готовят растворением бензола и толуола в этиловом спирте в мерной колбе емкостью 100 мл.

Рабочие стандартные растворы с содержанием 0,05—0,1—0,15—0,20—0,25—0,30—0,35—0,40—0,45—0,50 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением основных стандартных растворов бензола и толуола дистиллированной водой в мерной колбе на 100 мл.

Насадка для заполнения хроматографической колонки состоит из ПЭГ-20000, нанесенного в количестве 15% от веса носителя на хроматон.

ПЭГ растворяют в хлороформе и в полученный раствор вносят твердый носитель. Раствора должно быть достаточно, чтобы полностью смочить носитель. Смесь осторожно встряхивают и слегка перемешивают до улетучивания основного количества растворителя. Остатки растворителя удаляют выпариванием на водяной бане. Сухой насадкой заполняют хроматографическую колонку, которую предварительно промывают хромовой смесью, спиртом, высушивают и продувают сухим воздухом или азотом. Заполнение колонки проводят под вакуумом, присоединив один конец к водоструйному насосу.

Заполненную колонку с обоих концов закрывают стеклянной ватой, помещают в рабочем состоянии в термостат хроматографа (не присоединяя к детектору) и кондиционируют первые 2 часа при 50°С, затем 2 часа при 80°С и 7 часов при 120°С в токе газа-носителя. После этого колонку подсоединяют к детектору и затем тренируют ее при рабочем режиме, записывают «нулевую линию». При отсутствии мешающих влияний на хроматограмме прибор готов к работе.

Отбор проб

Пробы почвы отбирают почвенным буром или лопатой с различных глубин. Среднюю пробу почвы на одной глубине составляют из 5 стаканов бура, взятых по типу конверта со сторонами 1 м. Отобранные пробы весом 100—300 г помещают в герметичную стеклянную или пластмассовую емкость, заполнив ее полностью до пробки. Пробы рекомендуется анализировать в день отбора. Хранение проб допускается не более суток при температуре не выше 2—3°С.

Ход анализа

Мелкодисперсную навеску почвы 10 г помещают в стеклянный флакон, закрывают резиновой пробкой и фиксируют пластиковым колпачком, имеющим отверстие для иглы шприца. Флакон с почвой термостатируют в течение 10 минут при температуре 80°С, периодически встряхивая. Не извлекая флакон из термостата, через резиновую пробку флакона отбирают паровоздушную смесь в шприц, термостатированный при этих же условиях. Шприц 3—5 раз промывают паровоздушной смесью, которая переводится обратно во флакон, затем отбирают 5 мл парогазовой фазы и вводят в ис-

паритель хроматографа. Хроматограф включают в соответствии с инструкцией и выводят на рабочий режим:

температура термостата	— 80°С;
температура испарителя	— 125°С;
скорость газа-носителя	— 20 мл/мин;
скорость водорода	— 25 мл/мин;
скорость воздуха	— 200 мл/мин;
скорость диаграммной ленты	— 240 мм/час.

Время удержания бензола 3 мин. 50 сек, толуола — 7 мин. 45 сек.

На полученной хроматограмме измеряют площади пиков анализируемых веществ путем умножения высоты пика на основание, измереиное на середине высоты. Количественную оценку содержания бензола и толуола проводят по калибровочному графику.

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов в соответствии с таблицей.

Содержание вещества	№ стандартов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Содержание в-ва в навеске почвы, 10 г, мкг	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Содержание в-ва в почве, мг/кг	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10

В стеклянные флаконы отбирают навески по 10 г контрольной почвы, в каждый флакон вносят по 2 мл каждого рабочего стандартного раствора. Флаконы герметично закрывают, тщательно встряхивают и оставляют на 1—2 часа. Затем термостатируют и анализируют аналогично пробе при строгом соблюдении идентичных условий.

Измеряют соответствующие площади пиков и строят калибровочный график в координатах «площадь пика, $мм^2$ — количество анализируемого вещества, мкг».

Расчет анализа

Концентрации бензола и толуола вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot V}{V_1 \cdot в}, \text{ где:}$$

а — количество вещества, найденное в анализируемом объеме пробы, мкг;
V — общий анализируемый объем пробы, мл;
V_1 — анализируемый объем пробы, мл;
в — количество анализируемой пробы почвы, г.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ В ПОЧВЕ (валовое содержание)*

МЕТОД ПРЯМОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Принцип и характеристика метода

Метод спектрального определения сурьмы в почве основан на возбуждении спектра аналитической пробы почвы в смеси с буферным веществом и внутренними стандартами в дуге постоянного тока с последующей регистрацией спектра сурьмы на фотопластинках.

Диапазон измеряемых концентраций сурьмы в почве от 0,0001% до 1,0%.

Определению сурьмы по линии 259,8 НМ мешают железо, медь, марганец и ряд других элементов. Мешающее влияние указанных элементов устраняют добавлением к пробе буфера, способствующего уменьшению степени ионизации основы, а также внутренних стандартов для учета и нивилировки различных неконтролируемых помех.

Аппаратура и посуда

Спектрограф ДФС-13.
Генератор УВ1-1.
Микрофотометр МФ-2.
Спектропроектор ПС-18.
Весы торзионные.
Весы аналитические.
Муфельная печь.
Станок для заточки угольных электродов.
Агатовые и фарфоровые ступки.
Набор почвенных сит капроновых.
Графитовые стержни (угли) ТУ 48-01-23-71, осч-7-3.
Фотопластинки СП-ЭС, чувствительность 10 ед. ГОСТа.
Бумага масштабно-координатная марки ПЛН ГОСТ 334-73.

---

* — Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК) № 3210-85 от 1 февраля 1985 г., МЗ СССР

Реактивы и растворы

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
Этиловый спирт, х.ч., ГОСТ 5962-51.
Окись алюминия, Al_2O_3, сп.ч. или о.ч.
Окись висмута, Bi_2O_3, сп.ч. или о.ч.
Окись германия, GeO_2, сп.ч. или о.ч.
Окись железа, Fe_2O_3, сп.ч. или о.ч.
Окись магния, MgO, сп.ч. или о.ч.
Пятнокись сурьмы, Sb_2O_5, сп.ч. или о.ч.
Двуокись кремния, SiO_2, сп.ч. или о.ч.
Окись цинка, ZnO, сп.ч. или о.ч.
Углекислый натрий, Na_2CO_3, сп.ч. или о.ч.
Углекислый калий, K_2CO_3, сп.ч. или о.ч.
Сернистокислый натрий (безводный), Na_2SO_3, х.ч. или ч.д.а.
Серноватистокислый натрий (гипосульфит), $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, х.ч. или ч.д.а.
Бромистый калий, KBr, х.ч. или ч.д.а.
Хлористый аммоний, NH_4Cl, х.ч. или ч.д.а.
Гидрохинон, х.ч. или ч.д.а.
Метол, х.ч. или ч.д.а.

Проявитель для пластинок. Проявитель состоит из двух растворов А и Б.

Раствор А. Метол — 2 г, сульфит натрия — 52 г и гидрохинон — 11 г растворяют в указанной последовательности в колбе емкостью 1 л сначала в небольшом количестве дистиллированной воды и объем доводят до метки.

Раствор Б. 44 г сернистокислого натрия (безводного) и 2 г бромистого калия растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды в колбе емкостью 1 л и объем доводят до метки.

Приготовленные растворы хранят в посуде из темного стекла в сухом прохладном месте. Перед употреблением растворы А и Б смешивают в соотношении 1:1.

Закрепитель: 300 г гипосульфита натрия и 30 г хлористого аммония растворяют в дистиллированной воде в колбе емкостью 1 л и раствор доводят до метки.

Отбор проб

Отбор проб почвы аналогичен описанному в методике определения подвижных форм меди, никеля и цинка.

Ход анализа

а). Подготовка проб почвы.

Поступившие в лабораторию образцы почвы доводят до воздушно-сухого состояния, освобождают от посторонних включений (корни, камни и др.), разминают руками крупные комки и просеивают пробу почвы через капроновое сито с диаметром отверстий 1 мм. Остаток из сита пересыпают в фарфоровую ступку и там размельчают, затем снова просеивают. Эту операцию повторяют

до тех пор, пока весь образец не пройдет через сито. Просеянную таким образом почву тщательно перемешивают, затем отбирают средний образец (5—10 г) для еще большего размельчения, которое проводят в агатовой ступке. Почву небольшими порциями (по 0,3—0,5 г) всыпают в ступку и размельчают до пудрообразного состояния. После размельчения весь образец снова тщательно перемешивают и хранят в бюксах в эксикаторе.

б). Приготовление эталонов.

Для приготовления эталонов используют основу следующего состава: SiO_2 — 69 г, Fe_2O_3 — 5 г, K_2CO_3 — 3 г, MgO — 5 г, Na_2CO_3 — 3 г, Al_2O_3 — 15 г.

Составные части основы, каждую в отдельности, тщательно перетирают в агатовой ступке и перемешивают в стеклянной банке. Затем основу прокаливают при 1100—1200°С в течение 10—12 часов. После прокаливания основу снова тщательно перетирают в агатовой ступке.

Для приготовления исходного (концентрированного, запасного) эталона сурьма в основу вводится в виде пятиокиси (Sb_2O_5) в количестве 1% (по металлу). Полученный таким образом концентрированный эталон перетирают в агатовой ступке, из него готовят серию рабочих эталонов путем последовательного разбавления основой до 0,0003% (1,0—0,33—0,11—0,037—0,010—0,004—0,001—0,0003%).

в). Подготовка буферной смеси.

Буферную смесь готовят на основе окиси цинка, на 100 г которой добавляется 0,05 г окиси висмута и 0,0015 г окиси германия (внутренние стандарты), всю смесь тщательно перетирают в агатовой ступке и хранят в стеклянном бюксе с притертой крышкой.

70 мг эталона или пробы и 140 мг буферной смеси с внутренними стандартами растирают в течение 15—20 минут в агатовой ступке. Этой смесью методом «моканния» наполняют каналы угольных электродов с диаметром отверстия 4 мм, глубиной кратера 3 мм, толщиной стенок 1,5 мм (верхние электроды заточены на конус).

Аналитическими парами спектральных линий служат (нм)

$$\frac{Sb259,8}{Ge259,2};\ \frac{Sb259,8}{Bi262,7};\ \frac{Sb265,2}{Ge259,7};\ \frac{Sb265,2}{Bi262,7}.$$

Подготовку прибора проводят в соответствии с рабочей инструкцией, для чего включают спектрограф ДФС-13. Дифракционная решетка 600 шт/мм поверхута на область спектра 258,0 нм. Ширина щели — 0,03 мм. Источником возбуждения служит дуга постоянного тока с силой тока 10 А, напряжением 220 В, расстояние между электродами 2 мм. Экспозиция 60 сек. Регистрация спектров осуществляется на фотопластинках. Квадратичная ошибка определения — 20%.

Калибровочный график

Количественное определение сурьмы в пробах проводят по калибровочному графику, построенному в координатах $\Delta S/lgC$. Для его построения на фотопластинку вместе с пробами снимают спектры не менее 5—6 эталонов с заданными концентрациями сурьмы, охватывающими весь диапазон предполагаемых концентраций сурьмы в почве.

Плотность почернения аналитической линии сурьмы в эталонах ($S_{анал.}$) и линий элементов сравнения ($S_{ср.}$) замеряют на микрофотометре и разность их (ΔS) откладывают по оси ординат. По оси абсцисс откладывают концентрации сурьмы в эталонах, выраженные в логарифмическом масштабе (lgC).

Концентрацию сурьмы в пробе (мг%) находят по оси абсцисс в точке пересечения ее перпендикуляром, опущенным из точки на кривой графика.

Расчет анализа

Концентрацию сурьмы в почве (С мг/кг) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A}{B} \text{ мг/кг, где:}$$

A — количество вещества в пробе почвы, мкг;
B — вес анализируемой пробы почвы, г.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ, НИКЕЛЯ, ЦИНКА (подвижные формы) В ПОЧВЕ*

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

Принцип и характеристика метода

Определение основано на извлечении металлов из почвы и измерении величины атомного поглощения меди, никеля, цинка при использовании ламп с полым катодом и силе тока 15, 30, 30 МА на длинах волн 324,7—213,9—232 НМ соответственно.

Предел обнаружения для меди 0,08 мкг/мл, для никеля 1,0 мкг/мл, для цинка 0,05 мкг/мл, раствора пробы.

Диапазон измеряемых концентраций: для меди от 2 до 25 мг/кг, для никеля от 3,36 до 42 мг/кг, для цинка от 18,4 до 25 мг/кг почвы.

Определению практически не мешают другие тяжелые металлы.

---

* — Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК) № 3210-85 от 1 февраля 1985 г., МЗ СССР

Аппаратура и посуда

Спектрофотометр атомно-абсорбционный.

Сита капроновые с диаметром ячеек 1 мм.

Аппарат для встряхивания.

Колбы конические широкогорлые емкостью на 100 мл по ГОСТ 1770-74.

Воронки стеклянные диаметром 5—7 см.

Баня водяная.

Фильтры бумажные беззольные, «синяя лента», МРТУ 6-09-2411-65.

Пинцет.

Весы лабораторные технические.

Реактивы и растворы

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Вода бидистиллированная. Используют для приготовления растворов и стандартных образцов.

Соляная кислота, ГОСТ 3118-67, х.ч., разбавленная 1:1.

Уксусная кислота, ГОСТ 61-75, х.ч., о.с.ч.

Азотная кислота, ГОСТ 4461-67, х.ч., 35%.

Серная кислота, ГОСТ 4204-66, х.ч., разбавленная 1:3 и 1:5.

Аммиак водный, ГОСТ 3760-64, 25% раствор.

Уксуснокислый аммоний, ГОСТ 3117-68, ч.д.а., 1 н.

Цинк металлический, ГОСТ 989-75.

Основной стандартный раствор с содержанием 100 мкг/мл цинка.

0,100 г чистого металлического цинка растворяют в 2 мл HCl (1:1) в мерной колбе емкостью 1 л и объем доводят до метки.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 1 мкг/мл и 0,5 мкг/мл цинка готовят соответствующим разбавлением основного стандартного раствора. Растворы используют только свежеприготовленные.

Медь сернокислая, ГОСТ 4165-68.

Основной стандартный раствор сернокислой меди с содержанием 100 мкг/мл меди готовят растворением 0,393 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в колбе емкостью 1 л. Навеску растворяют сначала в небольшом количестве бидистиллированной воды, подкисляют 1 мл серной кислоты — (1:5) и доводят раствор до метки водой.

Рабочий стандартный раствор меди с содержанием 1,0 мкг/мл и 0,5 мкг/мл готовят в день анализа разбавлением основного стандартного раствора водой.

Никель, ч.д.а., проволока.

Основной стандартный раствор никеля. Растворяют около 1,00 г никелевой проволоки в 15 мл 35% азотной кислоты, добавляют 5 мл разбавленной (1:3) серной кислоты и выпаривают до появления белых паров. Остаток растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе и рассчитывают содержание никеля в мл раствора.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 1,0; 0,5 и

0,25 мкг/мл никеля готовят соответствующим разбавлением основного стандартного раствора в день анализа.

Ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,8. Для приготовления 1 л буферного раствора берут 108 мл 98% уксусной кислоты, разбавляют бидистиллированной водой до 800—900 мл, приливают 75 мл 25% водного раствора аммиака, перемешивают, измеряют pH и, если необходимо, доводят его до 4,8, после чего раствор доводят до 1 л бидистиллированной водой.

Ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,6 готовят следующим образом: 115,6 г уксусного аммония растворяют в 1,5 л дистиллированной воды; 171,4 мл уксусной кислоты растворяют в 3 л дистиллированной воды; полученные растворы сливают вместе.

Ацетилен в баллонах с редуктором.

Отбор проб почвы

На территории, подлежащей обследованию, выбирают площадки с однородным почвенным и растительным покровом. С выбранной площадки отбирают смешанный образец почвы, состоящий из пяти точечных проб, взятых по методу конверта. Пробы отбирают лопатой или буром на глубину пахотного слоя. Каждую точечную пробу тщательно перемешивают и для составления смешанной пробы отбирают какой-нибудь меркой (банка или стакан) небольшой объем (около 200 г) почвы и высыпают в чистый мешочек. Из всех отдельных образцов в смешанную пробу должно попасть приблизительно одинаковое количество почвы. Все пять проб ссыпают вместе, освобождают от камней, корней и других включений и тщательно перемешивают. Из общей массы методом квартования отбирают около 1 кг почвы, упаковывают, маркируют, заполняют сопроводительный талон, вместе с которым проба отсылается на анализ в лабораторию. При отборе проб почвы и подготовке их для анализа тщательно следят за тем, чтобы была исключена возможность загрязнения почвы тяжелыми металлами.

Ход анализа

Поступившие в лабораторию образцы почвы доводят до воздушно-сухого состояния, разминают руками все крупные комки, затем квартованием отбирают пробу массой 200 г и просеивают ее через капроновое сито с отверстиями ячеек 1 мм.

Медь и цинк. 5 г воздушно-сухой почвы помещают в колбу емкостью 100 мл, приливают 50 мл ацетатно-буферного раствора с pH 4,8. Суспензию взбалтывают 1 час или отстаивают в течение суток. Вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают, в последующих определяют медь и цинк.

Никель. Пробу почвы массой 5 г (подготовленную как описано выше) помещают в колбу емкостью 100 мл. К пробе добавляют 50 мл ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 4,6 и выдерживают на водяной бане при температуре 90°С в течение 20 мин. Вытяжку фильтруют через складчатый фильтр (синяя лента).

Первые порции фильтрата отбрасывают, в последующих определяют никель.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр готовят к работе в соответствии с инструкцией. Условия для определения соединений никеля, цинка и меди приведены в таблице.

Металл	Длина волны, нм	Горючий газ	Газ окислитель	Тип пламени
Медь	324,7	Ацетилен, 1 атм	Воздух, 1 атм	Окислительный
Цинк	213,9	то же	то же	то же
Никель	232,0	—«—	—«—	—«—

Для анализа в пробирку вносят 10 мл пробы, в которую опускают свободный конец распылителя спектрофотометра и измеряют оптическую плотность раствора. Количественное определение проводят по калибровочному графику.

Калибровочный график

Калибровочный график строят в день анализа для каждого металла в координатах «показания прибора, ед.-концентрация металла, мкг/мл».

Для построения калибровочного графика используют стандартные растворы с концентрацией 1,0; 0,5 и 0,25 мкг/мл.

Расчет анализа

Для пересчета на 1 кг почвы:

$$C = \frac{a \cdot V}{в} \text{ мг/кг, где:}$$

a — концентрация металла в пробе, взятой для анализа, мкг/мл;
V — объем жидкой пробы буферного раствора, взятый для обработки пробы почвы, мл;
$в$ — навеска почвы, взятая для анализа, г.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ*

Определение подвижных форм микроэлементов в карбонатных и некарбонатных почвах

Принцип метода. Ионообменные и слабокислотнорастворимые формы микроэлементов Cu, Mn, Zn, Co, B и Mo извлекаются из почвы путем обработки ее 1-н раствором азотнокислого калия (KNO_3), pH среды которого равняется 3,0 (соотношение почвы к раствору 1:10). В полученной вытяжке определяются все упомянутые выше 6 микроэлементов в отдельности.

При исследовании некарбонатных почв раствор азотнокислого калия (1-н KNO_3, pH-3) применяется для обработки почв без изменения. При исследовании же карбонатных почв к раствору 1-н азотнокислого калия при pH-3 добавляется эквивалентное количество азотной кислоты соответственно количеству карбонатов в почвенной навеске.

Вычисление количества азотной кислоты, требуемой на нейтрализацию $CaCO_3$, содержащейся в почвенной навеске, производится согласно протекающему при этом химическому процессу:

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2 .$$

В этом процессе 100 г $CaCO_3$ (грамм-молекула) соответствует 125 г (грамм-молекула) азотной кислоты, а одному грамму $CaCO_3$ соответствует 1,26 г азотной кислоты. Предположим, что в исследуемой почве содержание карбонатов равняется 15%, тогда в 40 г почвы, взятой для получения вытяжки, количество $CaCO_3$ будет равняться 6 г $\frac{(15\times40)}{(100)}$, для полной нейтрализации которой требуется 6,56 г (1,26×6) азотной кислоты. Таким образом, найденное количество 7,56 г азотной кислоты дополнительно добавляется к 400 мл 1-н раствора азотнокислого калия при pH=3 для обработки 40 г почвы.

Подготовка почвы к анализу. Из образца почвы весом 0,5—1,0 кг приготовляют среднюю пробу около 200—300 г. Для этого пробу воздушно-сухой почвы, просеянную через сито с отверстиями 1 мм, растилают на бумаге тонким слоем в виде прямоугольника (слой должен быть равномерным). Затем квадрат делят шпателем по диагонали на четыре части, из каждой части берут по одной половине и смешивают, помещают в коробку (или завертывают в бумагу). В дальнейшем из этого образца берут необходимое количество почвы и готовят вытяжку для определения подвижных форм микроэлементов.

---

* — Методические рекомендации по гигиенической оценке дефицита микроэлементов (кобальта, меди и марганца) в различных типах почв и оптимизация их содержания в объектах окружающей среды № 1403-76, МЗ СССР

Приготовление 1-н KNO_3, pH=3. 101 г химически чистой соли азотнокислого калия помещают в 1 литровую колбу, заливают около 600 мл дистиллированной воды и растворяют. Затем к нему добавляют 3,3 мл азотной кислоты (удельный вес — 1,4). Содержимое колбы перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой, pH такого раствора равняется 3. Этот раствор пригоден для приготовления вытяжки из некарбонатных почв.

Для приготовления вытяжки из карбонатных почв используется этот же одноиормальный раствор KNO_3 pH=3, лишь с добавлением к нему дополнительно эквивалентного количества азотной кислоты, соответственно содержащему $CaCO_3$ в почвенной навеске (вычисление количества кислоты см. выше).

Приготовление вытяжки из некарбонатной почвы

1. Навеску 40 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями в 1 мм, помещают в коническую колбу емкостью 450—500 мл. 2. В колбу с почвой приливают 400 мл 1-н раствора азотнокислого калия pH-3 и взбалтывают в течение 1 часа. 3. Жидкость с почвой фильтруют через складчатый (беззольный) фильтр в чистую колбу, затем весь фильтрат переносят в фарфоровую чашку объемом 500 мл, колбу споласкивают дистиллятом. Если вытяжка (фильтрат) окажется прозрачной, ограничиваются упариванием ее до объема — 190—195 мл, затем переносят в 200 мл мерную колбочку и доводят дистиллированной водой до метки. В случае же окрашеиной вытяжки в чашку с фильтратом добавляют 4,5—5 мл (если вытяжка сильно окрашена 10—12 мл) 30% перекиси водорода и 3,5—4 мл концентрированной азотной кислоты, затем раствор, нагревая, упаривают досуха. Сухой остаток растворяют примерно в 100 мл дистиллированной воды и переносят в мерную колбочку на 200 мл, споласкивая чашку дистиллятом несколько раз, доливают колбочку до метки. Из приготовленной прозрачной вытяжки берут необходимое количество для определения подвижных форм микроэлементов в отдельности с сопровождением контрольным опытом (свидетель).

Приготовление вытяжки из карбонатных почв и определение в ней микроэлементов производится таким образом, как и при некарбоиатных почвах, только с тем различием, что при обработке почвы к 400 мл 1-и KNO_3 pH=3, взятой для обработки 40 г почвы, добавляется установленное количество азотной кислоты, соответственное содержанию $CaCO_3$ в 40 г почвенной навески.

Определение микроэлементов

Определение подвижных форм микроэлементов в почвенной вытяжке по предложенному методу производится фотоэлектроколориметрическим способом.

Марганец определяется — персульфатным, медь — диэтилдитиокарбоматным, кобальт — нитрозо — R солью, молибден — роданидным, цинк — дитизоновым, бор — карминиым или йодометрическим методами.

Вычисление результатов анализа производится по градуированному графику составленному для каждого элемента на основе показателей барабана фотоэлектроколориметра или колориметрировании образцовых стандартных растворов. Каждая серия анализа должна иметь контрольное определение (свидетель), окончательное вычисление производится за вычетом показаний контрольного определения (свидетель) в мг на 1 кг почвы.

Если колориметрирование производится методом сравнения, т.е. определяют оптическую плотность исследуемого и образцового растворов, то вычисление результатов производится по формуле:

$$\frac{A_1 \cdot C \cdot 1000}{A \cdot H} = \text{Мэ в миллиграммах на 1 кг почвы.}$$

A — оптическая плотность исследуемого раствора; A_1 — оптическая плотность образцового раствора; C — концентрация элемента в образцовом растворе в 1 мг, (0,1 мг Ms в 1 мл); H — навеска почвы в граммах; 1000 — для перевода искомого элемента на 1 кг.

Определение подвижного марганца

1. Из приготовленной вытяжки берут 10 мл, помещают в стаканчик емкостью 50 мл к нему прилирают 0,3 мл H_2SO_4, 0,5 мл 85% H_3PO_4 и 2 мл 1% раствора $AgNO_3$ (а в вытяжке из засоленных почв 5—8 мл), если при этом появляется муть, жидкость фильтруют (это наблюдается в вытяжках засоленных почв).

2. Стаканчик с жидкостью нагревают, и в горячую жидкость прибавляют в 2—3 приема соль персульфата аммония (около 0,8—0,9 г) и кипятят в течение 2 мин. При этом, если имеется марганец, жидкость приобретает розовую окраску.

3. После охлаждения жидкость переносят в 25 мл колбочку и доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают жидкость в колбе и колориметрируют зеленым фильтром.

4. При колориметрировании сравнивают окраску испытуемого раствора с окраской стандартного, содержащего 1,2—3 мл образцового раствора разведенной в объеме 25 мл. Содержание подвижного марганца вычисляют в мг на 1 кг воздушно-сухой почвы.

Приготовление образцового раствора

1. Из 0,1 н раствора $KMnO_4$ берут 91 мл помещают в чистую посуду емкостью 500 мл, разбавляют до 300—350 мл дистиллированной водой (дважды перегнанной).

2. К нему приливают по стенкам стакана 20 мл H_2SO_4 удельного веса 1,84, осторожно перемешивают жидкость и прибавляют по каплям 10%-ный раствор сульфита натрия (Na_2SO_3) до наступления обесцвечивания.

3. Прозрачный раствор кипятят до исчезновения запаха SO_2, охлаждают, переносят в 1 л колбу и разбавляют дважды перегнан-

ной H_2O. В 1 мл такого раствора содержится 0,1 мг двухвалентного марганца (Mn^{+2}).

4. Для приготовления серии эталонных растворов берут из образцового раствора по 1, 2, 3, 5, 8, 10, 12, 13, 15, 18, 20 мл, помещают в химические стаканы, емкостью 50 мл, затем приливают в каждый стакан бидистиллят до объема 20 мл, после чего прибавляют 0,5 мл H_3PO_4 и 0,5 мл 1%-ного раствора $AgNO_3$, нагревают и вносят по порциям 1—2,5 мл персульфата аммония, кипятят. Охлажденный раствор переносят в колбу емкостью 25 мл доводят до метки бидистиллятом, хорошо перемешивают и колориметрируют зеленым фильтром. На основании полученных данных составляют график.

Реактивы

1. Х.ч. серная кислота (H_2SO_4) удельный вес 1,84. Кислота не должна содержать в себе восстановителей.

2. Х.ч. азотная кислота (HNO_3) удельный вес 1,4. Кислота не должна содержать HNO_2.

3. Х.ч. H_3PO_4 удельный вес 1,7.

4. 1%-ный раствор $AgNO_3$.

5. Персульфат (надсернокислая соль) аммония, калия или натрия.

Определение подвижной меди

1. 15 мл вытяжки поместить в мерный цилиндр, емкостью 25—50 мл, к нему добавляют 5 мл 5%-ного раствора цитрата аммония, 1—2 капли фенолфталеина и 2 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора трилона «Б». Жидкость встряхивают, если раствор не приобретает розовой окраски, его нейтрализуют аммиаком до появления слабо-розовой окраски.

2. К слабо-розовой жидкости приливают 5 мл свежеприготовленного 0,2%-ного раствора диэтилдитиокарбомата натрия и 5 мл четыреххлористого углерода (CCl_4). Жидкость в цилиндре встряхивают в течение 5-ти минут и оставляют до отделения фаз. Из нижнего слоя (фаза CCl_4) со дна берут пипеткой около 3 мл, помещают в кювету и колориметрируют с зеленым фильтром (при наличии меди жидкость должна быть слабо-желтого цвета).

Образцовый раствор для меди. Берут 0,1964 г чистых кристаллов $CuSO_4$ растворяют в 300 мл дистиллированной воды и доводят раствор в мерной колбе емкостью 500 мл этой же водой до метки и перемешивают.

Это будет исходный образцовый раствор с содержанием 0,1 мг меди (Cu) в 1 мл.

Эталонные растворы приготовляют из рабочего образцового раствора. Для этого берут 10 мл исходного образцового раствора, помещают в мерную колбу емкостью 1 литр, подкисляют серной кислотой, доводят до метки дистиллированной водой и получают рабочий образцовый раствор с содержанием 0,001 мг меди (Cu) в 1 мл.

Для приготовления серии эталонных растворов отмеривают (микробюреткой) 5, 10, 20, 30, 40, 50 мл рабочего раствора в делительную воронку в отдельности, к ним прибавляют 1 мл 20%-ного раствора цитрата аммония и 5 мл 20%-ного аммиака (из расчета на каждые 20 мл раствора), затем приливают 1 мл 0,1%-ного водного раствора диэтилдитиокарбомата натрия, воронку встряхивают и приливают 5 мл четыреххлористого углерода, после чего воронку снова встряхивают 1 минуту и после отделения фаз сливают нижнюю часть (окрашенный четыреххлористый углерод) в пробирку с притертой пробкой. К раствору, оставшемуся в воронке, прибавляют 3 мл четыреххлористого углерода, сильно встряхивают и после отстанвания нижнего слоя сливают в эту же пробирку. Полученный окрашенный раствор доводят чистым раствором четыреххлористого углерода до определенного объема, после чего его колориметрируют и показатель используют для составлення графика или для сравнения с испытуемым раствором.

Реактивы

1. 0,2%-ный водный раствор х.ч. диэтилдитиокарбомата натрия $(C_2H_5)_2N—CS—SNa$. Этот раствор теряет пригодность для анализа через 5—6 дней, поэтому его приготовляют в небольшом количестве.

После растворения соли диэтилдитиокарбомата натрия в воде, раствор отфильтровывают в делительную воронку, а затем к нему прибавляют 2 мл четыреххлористого углерода и встряхивают. После отделения фаз нижний слой сливают и отбрасывают, а верхний слой в чистую посуду для использования в анализе.

2. Четыреххлористый углерод (CCl_4) — это органический растворитель. Все работы с этим растворителем следует проводить в вытяжном шкафу.

3. 1%-ный *раствор фенолфталеина на спирте.*

4. 10%-ный раствор трилона «Б» — этот раствор приготовляют накануне анализа.

5. Х.ч. HCl удельный вес 1,19, очищенный.

6. Х.ч. H_2SO_4 удельный вес 1,84, проверенная на содержание меди.

7. 20%-ный раствор лимоннокислого аммония, очищенный дитизоном.

8. 5%-ный раствор ацетата натрия или аммония, очищенный дитизоном.

Определение подвижного кобальта

1. Из вытяжек берут по 25 мл, помещают в химический стакан, ставят на плитку и выпаривают до половины объема. Горячий раствор подкисляют добавлением 5 капель HNO_3 (концентрированная).

2. К подкисленному раствору приливают понемногу 1 н раствор $KMnO_4$ до появления слабо-розового цвета. Затем к горячему раствору прибавляют 0,3 г цитрата натрия и 0,3 г ацетата натрия, при-

ливают 1,0 мл 1%-ного свежеприготовленного раствора нитрозо-R-соли.

Раствор кипятят 20 секунд.

3. Стакан с жидкостью снимают с плитки и к раствору приливают 3 мл смеси кислот (1 часть HNO_3 + 5 частей H_3PO_4) охлаждают, переносят в колбу или в цилиндр емкостью 25 мл и доводят до метки дистиллированной водой, после чего жидкость перемешивают и колориметрируют с синим фильтром. Содержание подвижного кобальта вычисляют в мг на 1 кг воздушно-сухой почвы.

Приготовление образцового раствора и эталонные растворы

1. 0,4700 г сульфата кобальта, прокаленного при температуре 600°С, помещают в литровую мерную колбу, растворяют в дистилляте, подкисляют серной кислотой (2—3 капли) и доводят дистиллированной водой до метки. Приготовленный таким образом раствор является исходным образцовым раствором с содержанием 0,1 мг Со в 1 мл. Для приготовления рабочего образцового раствора берут 1 мл исходного раствора, помещают в 100 мл колбу и доводят водой до метки. В 1 мл этого раствора содержится 0,001 мг Со.

2. Для эталонных растворов из рабочего образцового раствора берут 1, 2, 3, 5, 8, 10, 15 мл помещают в стакан емкостью 500 мл, затем добавляют в каждый стакан дистиллята до объема 20 мл. Дальнейшие процедуры должны быть такими же как при определении кобальта в испытуемых вытяжках.

Реактивы

1. 0,01%-ный раствор $KMnO_4$ берут 3,7 г соли марганцовокислого калия, помещают в литровую мерную колбу, растворяют в дистилляте и доводят водой до метки.

2. Смесь кислот — к 5 мл 85%-ного H_3PO_4 приливают 1 мл концентрированной азотной кислоты.

3. 1%-ный раствор нитрозо-R-соли берут 1 г нитрозо-R-соли, помещают в колбу емкостью 100 мл, добавляют дистиллят, растворяют и доводят водой до метки.

4. Азотная кислота удельный вес 1,4.

5. Цитрат натрия.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ В ВОДЕ ВОДОЕМОВ ДЛЯ КУЛЬТУРНО-БЫТОВОГО И ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ, В СТОЧНЫХ ВОДАХ, В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ, В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ, В ПОЧВЕ*

Общие положения

Ртуть является одним из опаснейших элементов, загрязняющих окружающую среду и, в первую очередь, водоемы, воздух и почвы, попадая туда со сточными водами, газовыми выбросами.

В большинстве применяемых методик определения ртути в указанных средах используется дитизон. Однако эти методы из-за низкой чувствительности не позволяют определять ртуть в атмосферном воздухе на уровне гигиенического норматива. Опыт анализа сточных вод и почв показал, что после их химической обработки в растворе остаются примеси, чаще органического характера, которые искажают полученные результаты.

Наиболее чувствительным, селективным и экспрессным является беспламенный атомно-абсорбционный метод, который основан на отдувке паров ртути из растворов и измерении резонансного поглощения атомов ртути на длине волны 253,7 нм.

В методических указаниях изложен атомно-абсорбционный метод определения массовой концентрации ртути в воде водоемов для культурно-бытового и хозяйственно-питьевого назначения, в атмосферном воздухе, в воздухе рабочей зоны, в почве, позволяющий определять ее на уровне гигиенического норматива. Предел измерения массовой концентрации ртути в воде — 0,0003 мг/л. Предел измерения массовой концентрации ртути в воздухе — 0,0001 мг/м^3. Предел измерения массовой концентрации ртути в почве — 0,015 мг/кг.

В связи с высокой чувствительностью метода необходимо соблюдение условий работ, рекомендуемых для анализа веществ особой чистоты, а именно: чистота лабораторного помещения, рабочего места и применяемой посуды. Содержание ртути в воздухе лабораторного помещения, где хранятся реактивы и проводится измерение, должно быть не более $3 \cdot 10^{-3}$ мг/м^3. Посуду необходимо тщательно мыть горячей азотной кислотой. Одновременно с анализом следует проводить в условиях определения контрольный опыт.

---

* — Методические указания по определению массовой концентрации ртути № 4242-87 от 8 января 1987 г., МЗ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ В ПОЧВЕ

Для определения общего содержания ртути в почве ее окисляют до двухвалентной, затем восстанавливают до металлической двухлористым оловом и выдувают в газовую фазу.

Предел измерения ртути в пробе объемом 100 мл — 0,03 мкг.

Предел измерения массовой концентрации ртути в почве — 0,015 мг/кг.

Диапазон измерения массовой концентрации ртути в почве — (0,015—100) мг/кг.

Суммарная погрешность измерений на уровне гигиенического норматива не превышает 20%.

Предельно допустимая массовая концентрация ртути в почве — 2,1 мг/кг.

Влияние веществ, которые могут присутствовать в почве, устраняется во время химической обработки пробы в условиях определения.

Средства измерения, посуда

Атомно-абсорбционный анализатор типа «Ртуть-101».

Весы лабораторные ВРЛ-200 или другие весы лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104-80.

Пипетки, ГОСТ 20292-74:

1—1—1, исполнения 1, 1-го класса точности, вместимостью 1 мл;

2—1—5, исполнения 2, 1-го класса точности, вместимостью 5 мл;

2—1—10, исполнения 2, 1-го класса точности, вместимостью 10 мл;

Цилиндры, ГОСТ 1770-74:

1,3—25, исполнения 1,3, вместимостью 25 мл;

1,3—100, исполнения 1,3, вместимостью 100 мл;

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74:

2—100-2, исполнения 2, 2-го класса точности, вместимостью 100 мл;

2—500-2, исполнения 2, 2-го класса точности, вместимостью 500 мл;

2—1000—2, исполнения 2, 2-го класса точности, вместимостью 1000 мл.

Стаканы В-1-600 ТС ГОСТ 25336-82, исполнения 1, вместимостью 600 мл, из термически стойкого стекла.

Реактивы и растворы

Кислота азотная, ГОСТ 4461-77, х.ч., концентрированная.

Кислота соляная, ГОСТ 3118-77, х.ч. концентрированная.

Кислота серная, ГОСТ 4204-77, х.ч., концентрированная.

Ртуть (II) азотнокислая, 1-водная, ГОСТ 4520-78, х.ч.

Образцовый раствор ртути с массовой концентрацией 1 мг/мл готовят по ГОСТ 4212-76. 1,708 г азотнокислой ртути, взвешенной с погрешностью не более ±0,001 г, помещают в мерную колбу

вместимостью 1000 мл, приливают 50 мл азотной кислоты и воду до метки, тщательно перемешивают. Раствор годен в течение года.

Калий двухромовокислый (бихромат калия), ГОСТ 4220-75, х.ч., раствор с массовой концентрацией 40 г/л. 4,0 г бихромата калия, взвешенного с относительной погрешностью не более ±1%, растворяют в 100 мл воды. Хранят в колбе с притертой пробкой.

Олово двухлористое, ГОСТ 36-78, ч., 10%-ный раствор. 10 г двухлористого олова, взвешенного с относительной погрешностью не более ±1%, растворяют в 25 мл соляной кислоты при кипении до полного растворения соли; после охлаждения добавляют воду до 100 мл. Свежеприготовленный раствор очищают от ртути продувкой воздухом в течение 5 мин и используют в день приготовления.

Раствор разбавления: в мерную колбу вместимостью 1000 мл помещают 50 мл азотной кислоты, 5 мл раствора бихромата калия, доводят водой до метки, перемешивают.

Натрия гидроокись, ГОСТ 4328-77, х.ч.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Бумага индикаторная универсальная ТУ 6-09-1181-76.

1. Измерение массовой концентрации ртути в почве в диапазоне (0,015—0,5) мг/кг

1.1. Проведение измерения

Навеску пробы около 10 г в пересчете на воздушно-сухое вещество взвешивают в стакане с погрешностью не более 0,01 г. Заливают 25 мл азотной кислоты. Содержимое стакана нагревают, не допуская бурного газообразования, до кипения и кипятят в течение 10 мин. Затем вводят 5 мл соляной кислоты и 5 мл раствора двухромовокислого калия, кипятят еще 15 мин, следя за тем, чтобы сохранялась желтая окраска раствора, свидетельствующая об избытке бихромата калия. При необходимости добавляют раствор бихромата калия порциями по 1 мл. Затем доливают 200 мл воды и фильтруют раствор через беззольный фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 500 мл. Осадок на фильтре промывают водой до pH 4—5, после чего доводят объем фильтрата до метки и перемешивают (раствор A_1).

Одновременно проводят контрольный опыт, для чего в стакан помещают 25 мл азотной кислоты, 5 мл соляной кислоты и столько же раствора бихромата калия, сколько использовано для пробы, кипятят 25 мин. После охлаждения добавляют 200 мл воды и количественно переносят (фильтруют) через беззольный фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводят до метки (раствор B_1). По 100 мл растворов B_1 и A_1 наливают последовательно, начиная с контрольного, в предварительно промытые разбавляющим раствором и водой воронку и реактор анализатора и проводят измерение в соответствии с инструкцией к анализатору.

За результат измерения принимают среднее арифметическое из показаний анализатора для двух параллельных проб, расхождение между которыми не превышает значения, рассчитанного по формуле:

$$d = \pm(10 + 0{,}1\bar{x}),$$ где

$\bar{x}$ — среднее арифметическое из показаний анализатора для двух параллельных проб.

Массовую концентрацию ртути в почве X_1, в мг/кг рассчитывают по формуле:

$$X_1 = \frac{1 \cdot (а-в) \cdot 10^{-3} \cdot 500 \cdot 1000}{1000 \cdot 100 \cdot m} = \frac{а-в}{200 \cdot m},$$ где:

а — среднее арифметическое из показаний анализатора при измерении пробы;

в — среднее арифметическое из показаний анализатора при измерении контрольного опыта;

m — навеска анализируемой почвы, г;

$\frac{1}{1000}$ — цена деления анализатора, мкг.

Степень округления — 0,005 мг/кг.

2. Измерение массовой концентрации ртути в почве в диапазоне (0,3—10) мг/кг

2.1. Проведение измерения

Из растворов A_1 и B_1, полученных по п. 1.1, берут по 5 мл в мерные колбы вместимостью 100 мл и доводят до метки разбавляющим раствором и далее поступают по п. 1.1.

Массовую концентрацию ртути в почве X_2 в мг/кг рассчитывают по формуле:

$$X_2 = 20X_1 = \frac{а-в}{10 \cdot m}.$$

Степень округления — 0,1 мг/кг.

3. Измерение массовой концентрации ртути в почве в диапазоне (3—100) мг/кг

3.1. Проведение измерения

Из растворов A_1 и B_1, полученных по п. 1.1, берут по 5 мл в мерные колбы вместимостью 1000 мл, доводят до метки разбавляющим раствором и перемешивают (растворы A_2 и B_2). Затем берут по 100 мл растворов A_2 и B_2 и далее поступают по п. 1.1.

Массовую концентрацию ртути в почве X_3 в мг/кг рассчитывают по формуле:

$$X_3 = 200X_1 = \frac{а-в}{m}.$$

Степень округления — 1,0 мг/кг.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРАТОВ В ПОЧВЕ*

ИОНСЕЛЕКТИВНЫЙ МЕТОД

Принцип и характеристика метода

Метод основан на извлечении нитратов из почвы 1% раствором алюмокалиевых квасцов и измерении активности нитрат иона в полученной суспензии с помощью ионселективного электрода.

Диапазон измеряемых концентраций нитратов в почве от 2 до 200 мг/кг почвы. Мешающее влияние Cl-иона устраняется алюмокалиевыми квасцами.

Аппаратура

Иономер или pH-метр.

Ионселектнвный нитратный электрод.

Электрод сравнения (хлорсеребряный, насыщенный раствором KCl), тнпа ЭВЛ-1М3, ГОСТ 5.1582-72.

Весы аналитические.

Весы технические.

Мешалка или встряхиватель.

Реактивы и растворы

Калнй азотнокнслый, ГОСТ 4217-73, х.ч.

Квасцы алюмокалиевые, ГОСТ 4329-78, ч.д.а.

Вода дистиллнрованная, проверенная на отсутствие загрязнений нитратами.

Стандартный раствор азотнокислого калия.

10, 110 г калия азотнокислого, высушенного при температуре 100—105°С до постоянного веса, растворяют в 1% растворе алюмокалиевых квасцов в мерной колбе емкостью 1 л. Полученный раствор имеет концентрацию 0,1 М KNO_3.

Рабочие стандартные растворы с содержанием 0,01М—0,001М—0,0001М KNO_3 готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора 1% раствором алюмокалиевых квасцов.

Отбор проб

Для отбора средней пробы почвы на участке поля площадью от 1 до 3 га, однородном по рельефу, механическому составу и получавшем одинаковые удобрения, выбирают площадку размером около 100 м^2 (10×10) и на ней методом конверта или по диагонали в 5 точках отбирают пробы по слоям 0—25 и 25—50 см (пахотный и подпахотный горизонты). Все 5 проб одного горизонта ссыпают вместе, освобождают от камней, корней и других включений, тщательно перемешивают и составляют 2 смешанных образца массой

---

* — Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК) № 3210-85 от 1 февраля 1985 г., МЗ СССР

около 250 г каждый. Пробу почвы упаковывают в чистый хлопчатобумажный или полиэтиленовый мешочек, заполняют сопроводительный талон, который кладут в мешочек и пробу отправляют в лабораторию для исследования.

Ход анализа

Настройка прибора. Измерительный нитратный электрод подключают к гнезду «всп» pH-метра 340, а вспомогательный — к гнезду «изм», т.к. измеряют концентрации аниона (NO_3^-). Настройка прибора для измерения концентрации нитратного иона pNO_3 проводится по трем контрольным растворам KNO_3 — 10^{-1} М, 10^{-2} М 10^{-3} М.

Анализ. Определение нитратов можно проводить как в свежих, сырых образцах сразу же после доставки их в лабораторию, так и в образцах, доведенных предварительно до воздушно-сухого состояния.

Из смешанного образца отбирают пробу почвы массой 20 г, отвешивая ее на весах с погрешностью 0,1 г, пересыпают в бытовую банку, приливают 50 мл 1% раствора алюмокалиевых квасцов и взбалтывают 30 минут. В полученной суспензии измеряют активность нитрат-иона. Количественную оценку проводят с использованием калибровочного графика или по прибору.

Работа с электродами. Электроды перед погружением в контрольные растворы и исследуемые пробы необходимо тщательно промыть дистиллированной водой и остатки воды удалить с электродов фильтровальной бумагой. После погружения электродов в растворы необходимо растворы перемешать и затем снять показания прибора. По окончании работы электроды необходимо оставлять погруженными в дистиллированную воду — вспомогательный электрод, а нитратный электрод — в раствор KNO_3 с концентрацией, равной 10^{-4} М.

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика используют рабочие стандартные растворы азотнокислого калия. В этом случае нитратный электрод подключают к разъему «изм», а хлорсеребряный электрод — к «всп». Род работ ставят в положение «мв» и проводят измерения ЭДС электродной пары в стандартных и анализируемых растворах. По полученным данным строят калибровочный график на полулогарифмической бумаге. По оси абсцисс (логарифмическая шкала) откладывают концентрации, а по оси ординат — ЭДС в мв. При смене растворов электроды тщательно обмывают дистиллированной водой и обсушивают впитывающей бумагой.

Расчет анализа

При количественной оценке по прибору расчет ведется следующим образом: после настройки прибора электроды погружают в испытуемую пробу и производят отсчет величины $pNO_3 = -\lg C_{NO_3}$,

где C_{NO_3} — концентрация нитрат-иона в пробе, которую можно рассчитать по формуле:

$$C_{NO_3} = 10^{-pNO_3}.$$

Содержание $N—NO_3$ в сухом образце рассчитывают, исходя из полученной величины C_{NO_3}, с учетом взятой навески и разбавления. В сырых образцах учитывают влажность почвы. Формула для расчета концентрации нитратов в почвенных образцах:

$$C_{NO_3} = 10^{5,19-pNO_3}$$

$$C_N = 10^{4,54-pNO_3}$$

При использовании калибровочного графика пользуются следующей формулой расчета:

$$X = \frac{C_{NO_3} \times 14 \times 10^5}{1 - \frac{B}{100}} \frac{мг}{кг} — N—NO_3, \text{ где:}$$

X — содержание азота-нитратов в сухом материале, мг/кг;
C — концентрация нитратов в вытяжке, моль;
14 — атомный вес азота, г;
10^5 — коэффициент, учитывающий отношение навески к экстрагирующему раствору и перевод г в мг;
B — содержание воды в материале, взятом для анализа, в %.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ (ЖКУ) С ДОБАВКАМИ МАРГАНЦА В ПОЧВЕ*

Жидкие комплексные удобрения (ЖКУ) состава N:P:K= =10:34:0 ТУ 6-08-290-74 с добавками марганца не более 0,6% от общей массы, представляют собой вязкую жидкость темно-фиолетового цвета с плотностью массы при температуре +20°C 1,4 г/см^3, растворимы в воде. Температура кристаллизации 18°C, pH 6,0—7,0. Элементарный состав: азота — 10%, фосфор — 34%, марганец — 0,6%, K — 0,2%, Al_2O_3 — 0,7%, Fe_2O_3 — 1,1%, Mg — 0,1%, Ca — 0,6%, Zn — 0,001%, Co — 0,0004%, Ni — 0,0002%, SiO_2 — 0,3%, Cu — 0,0020,%, Pb — 0,0005%. Относится к малотоксическим соединениям. $ЛД_{50}$ — 2595 мг/кг.

ПДК ЖКУ контролируется по содержанию подвижных фосфатов в почве, которое не должно превышать 27,2 мг/кг абсолютно сухой почвы.

---

* — Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК) № 3210-85 от 1 февраля 1985 г., МЗ СССР

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОСФАТОВ

Принцип и характеристика метода

Метод основан на способности фосфатов при взаимодействии с молибденовокислым аммонием образовывать фосфорномолибденовый комплекс, при восстановлении которого образуется фосфорномолибденовая синь. Полученное комплексное соединение устойчиво в течение 10 мин.

Чувствительность определения 0,5 мкг/мл раствора.

Диапазон измеряемых концентраций 25—500 мг/кг почвы.

Мешают определению растворимые соединения кремния, мышьяка и железа. Их влияние устраняется в процессе обработки пробы.

Аппаратура и посуда

Фотоэлектроколориметр с кюветами толщиной слоя 30 мм и светофильтром с максимумом пропускания при длине волны 700 нм.

Посуда мерная лабораторная стеклянная. ГОСТ 20294-74. ГОСТ 1770-74 (пипетки емкостью 1, 2, 5 и 10 мл, колбы емкостью 100, 1000 мл).

Водяная баня.

Набор сит Кноппа.

Воронки стеклянные, ГОСТ 8613-75.

Бумага фильтровальная лабораторная, ГОСТ 12026-66.

Реактивы и растворы

Медь сернокислая ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), ГОСТ 4165-68, 4% раствор.

Кислота соляная, ГОСТ 3118-67, уд. вес 1,19.

Кислота серная, ГОСТ 4204-66, уд. вес 1,84, 10 н раствор (к 520 мл воды осторожно добавляют малыми порциями 280 мл серной кислоты уд. вес 1,84).

Аммоний молибденовокислый, ГОСТ 3765-72, ч.д.а. Раствор молибденовокислого аммония в 10 н серной кислоте. 25 г перекристаллизованного молибденовокислого аммония помещают в колбу емкостью 1 л, растворяют в 200 мл дистиллированной воды, нагретой до 60°С, фильтруют через плотный беззольный фильтр. Раствор охлаждают до комнатной температуры и при постоянном перемешивании вливают небольшими порциями 10 н раствор серной кислоты, объем доводят до метки. Содержимое колбы охлаждают и хранят в темной склянке. Раствор пригоден для употребления в течение года.

Олово двухлористое, ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$), ГОСТ 36-68, раствор. 0,25 г двухлористого олова растворяют при нагревании на водяной бане в 24 мл соляной кислоты, уд. вес 1,19. После охлаждения доливают дистиллированной водой до 100 мл и получают раствор олова в 10% растворе соляной кислоты. Раствор неустойчив, готовится непосредственно перед употреблением.

Калий фосфорнокислый однозамещенный (KH_2PO_4), ГОСТ 4198-75.

Основной стандартный раствор с содержанием 0,1 мг/мл P_2O_5. 2—3 г фосфорнокислого калия однозамещенного высушивают до постоянного веса. Навеску 0,1917 г помещают в колбу емкостью 1 л, растворяют в воде и доводят объем до метки.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 0,01 мг/мл P_2O_5 готовят перед употреблением соответствующим разведением основного стандартного раствора водой.

Отбор проб почвы

С исследуемого участка отбирают смешанный образец почвы, состоящий из 5 проб, взятых по методу конверта или диагонали. Пробы почвы отбирают лопатой или буром на глубину пахотного слоя. Почву отрезают лопатой отвесно в виде прямоугольной пластины. Следят за тем, чтобы в каждый образец попало примерно такое количество почвы из верхнего и нижнего слоя, которое пропорционально их мощности. Взятый образец тщательно перемешивают на листе фанеры или полиэтиленовой пленки. Затем для составления смешанной средней пробы из него отбирают мерным стаканом (1 л) объем почвы. Из всех отдельных образцов в среднюю смешанную пробу должно попасть приблизительно одинаковое количество почвы. Все 5 проб ссыпают вместе, освобождают от камней, корней и других включений и тщательно перемешивают. После перемешивания из средней массы почвы методом квартования отбирают 1,0—1,5 кг почвы. Проба упаковывается в хлопчатобумажный или полиэтиленовый мешочек, заполняется сопроводительный талон, вместе с которым проба отсылается в лабораторию для анализа.

Ход анализа

Поступившие в лабораторию пробы почвы высушивают до воздушно-сухого состояния на листе картона в тени, просеивают через сито Кноппа с диаметром отверстий 1 мм. 4 г подготовленной пробы почвы помещают в мерную колбу на 1 л и приливают 800 мл 0,5 н раствора уксусной кислоты. Взбалтывают на ротаторе в течение 2 часов, а затем фильтруют через двойной бумажный фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают, отфильтрованная вытяжка должна быть совершенно прозрачная. Если вытяжка мутная, ее перефильтровывают.

Берут пипеткой 5—20 мл фильтрата и вливают в мерную колбу емкостью 100 мл с 50 мл дистиллированной воды, прибавляют 4 мл раствора молибдата аммония в 10 н серной кислоте. Затем прибавляют 6 капель (0,3 мл) раствора хлористого олова, перемешивают, объем доводят до метки дистиллированной водой. Через 7—10 минут фотометрируют относительно контроля при длине волны 700 нм.

Содержание изучаемого вещества в пробе определяется по калибровочному графику.

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов. В мерные колбы емкостью 100 мл вносят по 50 мл воды и

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 мл рабочего стандартного раствора однозамещенного фосфорнокислого калия. В каждую колбу добавляют по 4 мл молибдата аммония в серной кислоте и по 0,3 мл раствора хлористого олова, доводят дистиллированной водой до метки. Перемешивают и через 7—10 минут фотометрируют относительно контроля при длине волны 700 нм.

Шкала стандартов соответствует содержанию P_2O_5 0,1—0,2—0,3—0,4—0,5—0,6—0,7—0,8—0,9—1,0 мкг/мл.

По средним данным, полученным из 2—5 измерений каждого стандарта, строят калибровочный график зависимости «оптическая плотность — содержание фосфатов».

Расчет анализа

Содержание подвижных фосфатов в почве рассчитывается по формуле:

$$C = \frac{a \cdot V}{V_1 \cdot в} \cdot K \text{ мг/кг, где:}$$

а — содержание подвижных фосфатов в анализируемом объеме пробы, мкг;

V — общий объем фильтрата (почвенной вытяжки), мл;

V_1 — объем почвенной вытяжки, взятый для исследования, мл;

в — вес пробы почвы, г;

K — пересчетный коэффициент на абсолютно сухую почву. $K = \frac{100}{100 - H_2O}$, где H_2O — влажность почвы, %.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АЗОТНО-КАЛИЙНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ (КГУ) В ПОЧВЕ*

КГУ представляют собой серовато белую кристаллического состояния смесь конкреций различного размера (0,1—0,5 см), без запаха, плохо растворимы в воде.

В состав КГУ входят следующие компоненты: K — 14,45%, нитраты — 63,56%, Ca — 1,27%, Na — 14,86%, Mg — 1,05%, SO_4^{-2} — 2,33%, CO_3^{-2} — 1,74%, H_2O — 3,22%, нитритов — 0.001%, фосфатов — 0,001%, хлоридов — 0,005%, аммонийных солей — 0,002%, тяжелых металлов — 0,003%, алюминия — 0,03%, хрома, титана и мышьяка — 0,00001%.

---

* — Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК) № 3210-85 от 1 февраля 1985 г., МЗ СССР

Относятся к малотоксичным соединениям. $ЛД_{50}$ — 2140 мг/кг.

КГУ — комплексные гранулированные удобрения состава N:P:K=64:0:15. ПДК КГУ контролируется по содержанию нитратов в почве, которое не должно превышать 76,8 мг/кг абсолютно сухой почвы.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРАТОВ В ПОЧВЕ*

(фотоколориметрический метод)

Принцип и характеристика метода

Метод основан на образовании пикриновой кислоты при взаимодействии нитратов с дисульфофеноловой кислотой, которая взаимодействуя со щелочью, образует соединения окрашивающие раствор в желтый цвет. Реакция идет по уравнению:

$$3HNO_3 + C_6H_3OH(HSO_3)_2 \rightarrow C_6H_2OH(NO_2)_3 + 2H_2SO_4 + H_2O$$

$$C_6H_2OH(NO_2)_3 + NaOH \rightarrow C_6H_2(NO_2)_3ONa + H_2O.$$

Чувствительность определения 0,1 мкг/мл раствора.

Диапазон измеряемых концентраций от 25 до 400 мг/кг почвы.

Мешающее влияние оказывают соли аммония и хлориды, которое устраняется в процессе определения.

Аппаратура и посуда

Фотоэлектроколориметр с кюветами толщиной слоя 30 мм и светофильтром с максимумом светопропускания при длине волны 480 нм.

Посуда мерная лабораторная стеклянная, ГОСТ 20292-72, ГОСТ 1770-74 (пипетки емкостью 1, 2, 5 и 10 мл, колбы емкостью 100, 500 и 1000 мл).

Колбы конические емкостью 250—300 мл, ГОСТ 10394-72.

Воронки стеклянные, ГОСТ 8613-75.

Водяная баня.

Чашки фарфоровые выпарительные, ГОСТ 9147-73.

Фильтры «синяя лента».

Палочки стеклянные.

Реактивы и растворы

Фенол кристаллический, ГОСТ 6417-72.

Кислота серная, ГОСТ 4204-66, уд. вес 1,84.

Натр едкий, ГОСТ 4328-66, 20% раствор.

Калий азотнокислый (KNO_3), ГОСТ 4217-73.

Исходный стандартный раствор с содержанием нитратов 0,1 мг/мл. 2—3 г азотнокислого калия высушивают до постоянного

---

* — Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК) № 3210-85 от 1 февраля 1985 г., МЗ СССР

веса. Навеску 0,7218 г высушенного азотнокислого калия растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в дистиллированной воде, доводят объем до метки и тщательно перемешивают. Для консервации прибавляют 1 мл толуола.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 0,01 мг/мл нитратов готовят перед определением соответствующим разведением исходного стандартного раствора водой.

Толуол ($C_6H_5CH_3$), ГОСТ 5789-69.

Дисульфофеноловый реактив. 25 г кристаллического бесцветного фенола растворяют в 150 мл концентрированной серной кислоты и нагревают на водяной бане в течение 6 часов в колбе с обратным холодильником. Хранят в темной склянке с притертой пробкой.

Серебро сернокислое, ч.д.а.

Натрий сернокислый (Na_2SO_4), ГОСТ 4166-66, 10% раствор.

Отбор проб почвы

С исследуемого участка отбирают смешанный образец почвы, состоящий из 5 проб, отобранных по методу конверта или диагонали. Пробы отбирают лопатой или буром на глубину пахотного слоя (20 см). Взятый образец тщательно перемешивают на листке фанеры или полиэтиленовой пленки. Для составления смешанной пробы из него отбирают мерным стаканчиком (1 л) объем почвы. Из всех отдельных образцов в среднюю смешанную пробу должно попасть приблизительно одинаковое количество почвы. Все 5 проб ссыпают вместе, освобождают от камней, корней и других включений и тщательно перемешивают. После перемешивания из средней пробы методом квартования отбирают 1,0—1,5 кг почвы. Пробы упаковываются в хлопчатобумажные или полиэтиленовые мешочки вместе с сопроводительным талоном и отсылаются в лабораторию для анализа.

Ход анализа

Свежеотобранную пробу почвы (10—20 г) помещают в плоскодонную колбу, содержащую пятикратное количество 0,05% раствора сернокислого калия. Содержимое колбы взбалтывают в течение 3 минут и фильтруют через предварительно промытый безаммиачной водой бумажный фильтр «синяя лента». Первые порции фильтрата (5—10 мл) отбрасывают. Мутный раствор несколько раз перефильтровывают.

Одновременно берут навеску исследуемой почвы для определения содержания в ней влаги.

Перед определением нитратов необходимо сделать качественное испытание вытяжки на содержание в ней аммонийных солей и хлоридов. В присутствии значительного количества аммонийных солей к вытяжке добавляют несколько капель 10% раствора сернокислого натрия. Хлориды осаждают сернокислым серебром.

В зависимости от ожидаемого содержания нитратов берут 5—50 мл подготовленной вытяжки, помещают в фарфоровую чашку соответствующего объема и выпаривают на водяной бане с электри-

ческим подогревом. После выпаривания чашки охлаждают до комнатной температуры и прибавляют по 1 мл дисульфофенолового реактива, растирают сухой остаток стеклянной палочкой. Растирание следует проводить не только на середине чашки, но и по бокам ее, где осадка не видно. Через 10 минут в чашку приливают 15 мл дистиллированной воды, смачивая водой всю поверхность чашки. Нейтрализуют кислый раствор 20% раствором едкого натрия до щелочной среды, т.е. до появления стойкой желтой окраски. Окрашенный раствор переливают в мерную колбу емкостью 100 мл обмывают чашку вместе с стеклянной палочкой 3—4 раза дистиллированной водой и прибавляют эту воду к основному раствору. Доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой, перемешивают и фотометрируют относительно контроля при длине волны 400—450 нм. Если интенсивность окраски анализируемого раствора для непосредственного сравнения слишком велика, берут его определенную часть и разбавляют до нужного объема. В этом случае результаты определения вычисляют с учетом разбавления.

Содержание изучаемого вещества в пробе определяют по калибровочному графику.

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов. Для этого в мерные колбы емкостью 100 мл вносят по 50 мл дистиллированной воды и по 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,5; 6,0; 10,0; 12,5; 15,0 мл рабочего стандартного раствора азотнокислого калия. В каждую колбу вносят по 1 мл дисульфофенолового реактива и по 10 мл 20% раствора едкого натрия, объем доводят водой до метки. Содержимое колб тщательно перемешивают и фотоколориметрируют относительно контроля при длине волны 400—450 нм.

Шкала стандартов соответствует содержанию нитратов: 0,5; 1,0; 2,0; 3,5; 6,0; 10,0; 12,5; 15,0 мкг/мл.

По средним данным, полученным из 3—5 измерений каждого стандарта строят калибровочный график зависимости «оптическая плотность—содержание нитратов».

Расчет анализа

Содержание нитратов в почве рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{A \cdot V}{V_1 \cdot в} \cdot K \text{ мг/кг, где:}$$

A — содержание азота нитратов в анализируемом объеме пробы, мкг
V — общий объем фильтрата (почвенной вытяжки), мл;
V_1 — объем фильтрата (почвенной вытяжки), взятый для анализа, мл;
в — навеска почвы, г;
K — пересчетный коэффициент на абсолютную сухую почву,

$$K = \frac{100}{100 - H_2O}, \text{ где } H_2O \text{ — влажность почвы, \%.}$$

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА (общего) В ПОЧВЕ*

Принцип и характеристика метода

Метод основан на образовании молибденовой сини при взаимодействии фосфат-ионов с молибдатом аммония в присутствии восстановителя. Интенсивность окраски растворов пропорциональна содержанию фосфора.

Чувствительность определения 0,5 мкг в анализируемом объеме пробы.

Диапазон измерения концентраций составляет от 25,0 до 500 мг/кг почвы.

Мешают определению соединения кремния, мышьяка, железа. Влияние их устраняют в процессе обработки пробы.

Аппаратура и посуда

Фотоэлектроколориметр со светофильтром с максимумом светопоглощения при длине волны 700 нм.

Баня водяная.

Набор сит Киоппа.

Ступка агатовая.

Бюретки.

Чашки фарфоровые.

Колбы мерные емкостью 50, 100, 500, 1000 мл, ГОСТ 1770-59.

Реактивы и растворы

Азотная кислота, ГОСТ 4461-67; уд. вес 1,4.

Соляная кислота, ГОСТ 3118-67; уд. вес 1,19 и 10% раствор.

Серная кислота, конц., ГОСТ 4204-66; уд. вес 1,84 и 2 н раствор.

Хлорная кислота, 30% раствор.

Бикарбонат натрия, 1% раствор.

Желтая кровяная соль ($K_4Fe(CN)_6$), 10% раствор.

Калий марганцовокислый, фиксанал 0,1 н по ТУ 6-09-2540-72.

Марганец сернокислый ($MnSO_4$), 10% раствор.

Щавелевая кислота, 0,1 н раствор.

Аммиак водный, по ГОСТ 3760-64, 25% раствор.

β-динитрофенол, насыщенный водный раствор. 0,2 β-динитрофенола растворяют в 100 мл воды при нагревании и оставляют на ночь при комнатной температуре, затем раствор фильтруют от выделившихся кристаллов.

Молибденовокислый аммоний, $(NH_4)_2MoO_4$, ГОСТ 3765-72. 25 г молибдата аммония растворяют в 200 мл дистиллированной воды, нагретой до 60°С. Затем фильтруют и разбавляют серной кислотой, которую готовят следующим образом: 280 мл концентри-

---

* — Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК) № 2546-82 от 30 апреля 1982 г., МЗ СССР

рованной серной кислоты разводят до 800 мл дистиллированной водой. По охлаждении раствора серной кислоты в колбу емкостью 1 л вносят 750 мл этого раствора, к которому приливают раствор молибдата аммония (при помешивании). Затем содержимое колбы охлаждают и доводят до метки раствором серной кислоты. Раствор хранят в темной склянке, и он может использоваться в течение года.

Олово хлористое, двухводное ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$), ГОСТ 36-68. 0,25 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 10 мл 10% соляной кислоты (готовят непосредственно перед употреблением).

Калий фосфорнокислый однозамещенный, KH_2PO_4, по ГОСТ 4198-75, перекристаллизованный.

Стандартный раствор с содержанием 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл готовят из однозамещенного фосфата калия. 0,1917 г KH_2PO_4 растворяют в воде в мерной колбе емкостью 1 л.

Отбор проб

Отбор проб почв лучше производить осенью после уборки урожая. С выбранного участка площадью 200 м^2 отбирают смешанный образец почвы, состоящий из пяти проб, взятых по методу конверта. Пробы отбирают лопатой или буром на глубину пахотного слоя почвы (20 см). Почву отрезают лопатой отвесно в виде прямоугольной пластины. Следят за тем, чтобы в каждый образец попало примерно такое количество почвы верхнего и нижнего слоев, которое пропорционально их мощности. Взятый образец тщательно перемешивают на листе фанеры, куске брезента или полиэтиленовой пленке. Затем для составления смешанной пробы из образца отбирают какой-нибудь меркой (например, банка, стакан) небольшой объем почвы и высыпают в чистый мешочек. Из всех отдельных образцов в смешанную среднюю пробу должно попасть приблизительно одинаковое количество почвы. Все пять проб ссыпают вместе, освобождают от камней, корней, других включений и тщательно перемешивают. После перемешивания из средней массы почвы методом квартования отбирают 1,0—1,5 кг почвы. Проба упаковывается в хлопчатобумажный или полиэтиленовый мешочек, заполняется сопроводительный талон, вместе с которым проба отсылается в лабораторию.

Ход анализа

Поступившие в лабораторию пробы почвы высушивают до воздушно-сухого состояния на бумаге в тени. После высушивания проба почвы перетирается в фарфоровой ступке и просеивается через почвенное сито с размером отверстий 1,0 мм. Взвешивают на аналитических весах 2 г подготовленной пробы, помещают в колбу емкостью 100 мл, смачивают 3 мл воды, добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и оставляют на 60 минут (или на ночь). По истечении этого времени к пробе добавляют 5—6 капель раствора хлорной кислоты. (При наличии органическх веществ проба приобретает темно-серую окраску). Затем закрывают колбу маленькой воронкой, ставят на плитку. Если смесь во время

кипячения в течение 5—7 минут обесцветится, то нагревание следует продолжить еще в течение 15—20 минут, после чего сжигание прекращают и колбу снимают с плитки. Если же после кипячения смеси в течение 5—7 минут раствор не обесцветится, то следует добавить еще 1 каплю хлорной кислоты и продолжить нагревание. Эту процедуру повторяют до полного обесцвечивания смеси. Затем раствор охлаждают, дают отстояться до полного осаждения осадка, т.е. до тех пор, пока раствор над осадком не станет прозрачным и бесцветным или слабо желтым.

К раствору добавляют 30 мл дистиллированной воды, фильтруют через двойной бумажный фильтр в мерную колбу емкостью 250 мл. Осадок на фильтре промывают 30 мл горячей дистиллированной воды, подкисленной серной кислотой (10 капель концентрированной серной кислоты на 1 л). Операцию повторяют трижды. Затем раствор в колбе доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Для анализа отбирают 50 мл пробы и переносят в колбу емкостью 100 мл. Добавляют 3 мл 10% раствора $K_4Fe(CN)_6$ для осаждения железа и 2,5 мл 10% раствора $MnSO_4$, в результате чего образуется осадок феррицианида марганца $Mn_2Fe(CN)_6$. Для более полного осаждения смесь подщелачивают раствором аммиака до появления фиолетовой окраски. По истеченни 5 минут добавляют несколько капель 2 н серной кислоты до появления синей окраски. Содержимое колбы перемешивают и оставляют на 30 минут для формирования осадка. Затем доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют через двойной фильтр (синяя лента).

50 мл раствора вносят в мерную колбу на 10 мл, добавляют 4 мл раствора молибдата аммония в серной кислоте и 45 мл дистиллированной воды, затем добавляют 6 капель (0,3 мл) раствора $SnCI_2$, перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой. По истечении 7 минут отбирают 30 мл раствора в кювету и фотометрируют при длине волны 700 нм.

Построение калибровочного графика

В несколько колб емкостью 100 мл вносят рабочий стандартный раствор KH_2PO_4 согласно таблице:

	0	1	2	3	4	5	6	7
Рабочий стандартный р-р с содержанием P_2O_5 0,01 мг/мл, мл	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	10,0
Содержание P_2O_5, мкг/мл	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0

Затем в каждую колбу добавляют по 4 мл молибдата аммония, по 0,3 мл $SnCl_2$ и доводят водой до метки. Измеряют величину оптической плотности окрашенных растворов при длине волны 700 нм. По средним результатам строят калибровочный график в координатах концентрация — оптическая плотность. Калибровочный график проверяют ежедневно по 2—3 растворам.

Расчет анализа

Концентрацию общего фосфора (С мг/кг) в почве рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a \cdot b \cdot 10}{d} \text{ мг/кг, где:}$$

a — количество P_2O_5, найденное в исследуемом объеме раствора по калибровочному графику, мкг/мл;
b — объем анализируемой пробы, мл;
d — навеска почвы, г;
10 — коэффициент, учитывающий разбавление пробы при анализе.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛОВОГО ФОСФОРА И ВАЛОВОГО КАЛИЯ*

Общие положения

Почва, поступающая на анализ, должна быть предварительно доведена до воздушно-сухого состояния, измельчена, пропущена через сито с круглыми отверстиями диаметром 1—2 мм, хорошо перемешана и распределена по ровной поверхности слоем толщиной не более 1 см. Аналитическую пробу массой 10 г отбирают ложкой или шпателем не менее чем из пяти разных мест, равномерно расположенных по площади, на всю глубину слоя. Затем пробу измельчают при помощи любого устройства, не загрязняющего почву, до состояния пудры; при этом почва не должна царапать кожу при втирании.

Из аналитической пробы берут две навески почвы для определения гигроскопической влаги по ГОСТ 5180-75.

Аппаратура, материалы, реактивы

Фотоэлектроколориметр по ГОСТ 12083-78 или другие аналогичные приборы, позволяющие работать в интервале длин волн 360—420 нм и выше 650 нм.

Фотометр пламенный по ГОСТ 22744-77 со светофильтрами, пропускающими аналитические линии калия 766,5 и 769,9 нм.

Плитка электрическая с закрытой этернитовой поверхностью.

Плитка электрическая по ГОСТ 306-76 или колбонагреватель.

* — ГОСТ 26261-84 «Почвы. Методы определения валового фосфора и валового калия»

Печь муфельная с терморегулятором, температурой нагрева до 1000°С.

Шкаф сушильный с терморегулятором.

Баня водяная.

Весы лабораторные 2-го класса точности с предельной нагрузкой 200 г и весы лабораторные с предельной нагрузкой 500 г по ГОСТ 24104-80.

Очки защитные.

Перчатки резиновые кислотно- и щелочестойкие.

Палочки, пестики, промывалки стеклянные.

Стекла часовые.

Ступка яшмовая или халцедоновая с пестиком.

Сита с сетками 1 и 2 по ГОСТ 3584-73.

Асбест листовой толщиной 0,5 см.

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026—76.

Фильтры беззольные, белая и синяя лента.

Бюретки из полиэтилена с погрешностью дозирования ±0,25 мл.

Дозаторы ШД-115 и ДАЖ-115 или бюретки и пипетки 2-го класса точности по ГОСТ 20292-74.

Колбы и цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74, наливные.

Стаканы, воронки, колбы плоскодонные и Кьельдаля по ГОСТ 25336-82.

Тигли фарфоровые высотой 4—5 см по ГОСТ 9147—80.

Чашки из фторопласта с крышками, диаметром 5—9 см.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Алюминий сернокислый по ГОСТ 3758-75.

Алюминий хлористый 6-водный по ГОСТ 3759-75, х.ч.

Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, раствор с массовой долей 10%

Аммоний ванадиевокислый по ГОСТ 9336-75.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765-78.

Аммоний углекислый по ГОСТ 3770-75, раствор с массовой долей 10%.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773-72, х.ч.

Калий сурьмяновиниокислый.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198-75, х.ч.

Калий хлористый по ГОСТ 4234-77, х.ч.

Кальцнй углекислый по ГОСТ 4530-76, х.ч.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, раствор с объемной долей 50 и 5%.

Кислота аскорбиновая, раствор с массовой долей 1%, готовят в день анализа.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77, раствор с $(1/2H_2SO_4) =$ $= 2,5$ моль/л, раствор с массовой долей 10%.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, раствор с $(HCl) =$ $= 0,025$ моль/л, раствор с объемной долей 50%.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484-78.

Кислота хлорная, раствор с массовой долей 50%.

Метиловый красный по ГОСТ 5853-51, спиртовой раствор с массовой долей 0,4%.

Фенолфталеин по ГОСТ 5850-72, спиртовой раствор с массовой долей 0,1%; готовят по ГОСТ 4919.1-77.

Подготовка к анализу

Приготовление раствора с массовой концентрацией пятиокиси фосфора 0,1 мг/мл. (0,1917 ± 0,0015) г фосфорнокислого однозамещенного калия растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 мл. Добавляют 10 мл раствора с массовой долей серной кислоты 10%, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения раствора 2 месяца.

Приготовление раствора с массовой концентрацией пятиокиси фосфора 0,01 мг/мл. Раствор с массовой концентрацией пятиокиси фосфора 0,1 мг/мл разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой в 10 раз. Хранят раствор не более 5 дней.

Приготовление раствора с массовой концентрацией калия 500 мкг/мл. (0,9533 ± 0,0015) г хлористого калия растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения раствора 1 месяц.

Приготовление смешанного молибденосурьмяного окрашивающего реактива. 6 г молибденовокислого аммония и 0,15 г сурьмяновиннокислого калия растворяют в 100 мл дистиллированной воды, нагретой до 60°С. Если необходимо, то фильтруют. Раствор охлаждают до комнатной температуры, добавляют 500 мл серной кислоты с молярной концентрацией с $(1/2H_2SO_4) = 2{,}5$ моль/л и доливают дистиллированной водой до 1 л. В темной склянке раствор можно хранить до 1 месяца.

Приготовление раствора А. 10 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 мл дистиллированной воды, нагретой до 60°С. К раствору медленно при перемешивании добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты и охлаждают раствор до комнатной температуры, если необходимо, фильтруют.

Приготовление раствора Б. 0,30 г ванадиевокислого аммония растворяют в 50 мл дистиллированной воды, нагретой до 60°С. Раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют 50 мл раствора с объемной долей азотной кислоты 5%.

Приготовление смешанного молибденованадиевого окрашивающего реактива. К раствору Б небольшими порциями при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой, приливают раствор А. Затем к смеси добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты и снова перемешивают раствор стеклянной палочкой. В темной склянке раствор можно хранить 1 месяц.

Приготовление суспензии гидроокиси алюминия. В 200 мл дистиллированной воды, подкисленной соляной кислотой до изменения окраски индикаторной бумаги, соответствующей pH-2-3, и нагретой до 50—60°С, растворяют 100 г сернокислого алюминия или 100 г хлористого алюминия, если необходимо, фильтруют. В прозрачный раствор небольшими порциями добавляют, при перемешивании стеклянной палочкой, раствор с массовой долей углекислого аммония 10% до прекращения выпадения осадка, а затем еще избыток

1—2 мл. Суспензию охлаждают до комнатной температуры и используют для пропитывания беззольных фильтров с синей лентой.

Приготовление серии растворов сравнения для определения фосфора по молибденофосфорной сини. В восемь мерных колб вместимостью по 100 мл каждая из бюретки наливают разные объемы раствора с массовой концентрацией пятиокиси фосфора 0,01 мг/мл: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0 мл. В кажду колбу до 3/4 объема наливают соляную кислоту с молярной концентрацией с (HCl) = = 0,025 моль/л. Далее проводят все операции как изложено при описании указанного метода определения фосфора в почве (раздел «Проведение анализа»).

Приготовление серии растворов сравнения для определения фосфора молибденованадатным методом. В семь мерных колб вместимостью по 50 мл каждая из бюретки наливают разные объемы раствора с массовой концентрацией пятиокиси фосфора 0,1 мг/мл: 0; 0,5; 1,0; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 мл. Затем в каждую колбу приливают по 2,5 мл концентрированной азотной кислоты. Далее проводят все операции, как указано при описании данного метода определения фосфора в почве (раздел «Проведение анализа»).

Приготовление серии растворов сравнения для определения калия методом фотометрии пламени. В шесть мерных колб вместимостью по 100 мл каждая из бюретки наливают разные объемы раствора с массовой концентрацией калия 500 мкг/мл: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 мл. При разложении почвы фтористоводородной кислотой в каждую колбу добавляют по 1,3 мл раствора с объемной долей соляной или азотной кислоты 50%. Затем в каждую колбу вводят рассчитанный объем раствора с массовой долей аммиака 10%, необходимый для нейтрализации введенной кислоты, а также все реактивы, которые добавляют к фильтру почвы при этом методе. При разложении почвы спеканием по методу Бурьянова в каждую колбу вводят все реактивы, добавляемые к фильтрату почвы при этом методе. Растворы доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают и вводят в распылитель пламенного фотометра. В зависимости от разрешающей способности используемого прибора допускается для растворов сравнения брать больший или меньший диапазон концентраций калия.

Проведение анализа

Разложение почвы фтористоводородной кислотой для определения калия и фосфора в одной навеске. Все работы с фтористоводородной кислотой проводят в вытяжном шкафу в резиновых перчатках. Вытяжная система должна иметь хорошую вентиляцию. Стеклянную поверхность вытяжных шкафов необходимо смазывать парафином или вазелином.

Навеску почвы 1,0—2,0 г взвешивают на лабораторных весах в предварительно взвешенный фарфоровый тигель высотой 4—5 см. Тигель с почвой помещают в холодную муфельную печь и постепенно нагревают до 500°С. При этой температуре почву прокаливают

в течение 3 ч до озоления органического вещества, а затем охлаждают до комнатной температуры. Прокаленную почву количественно переносят во фторопластовую чашку. Оставшиеся частицы почвы смывают с тигля 1—2 мл дистиллированной воды и также переносят в чашку.

В чашку из бюреток приливают 15 мл фтористоводородной кислоты и 5 мл концентрированной азотной кислоты и закрывают ее крышкой из фторопласта. Чашку помещают на электроплитку, покрытую слоем асбеста, и нагревают в течение 30 мин, после чего с чашки снимают крышку и выпаривают кислоты почти досуха. Затем в чашку добавляют еще 1 мл концентрированной азотной кислоты и 10 мл фтористоводородной кислоты и повторяют всю операцию. Почву необходимо обработать фтористоводородной и азотной кислотами еще раз, если при выпаривании второй порции на дне чашки оставались неразложившиеся частицы почвы.

После полного разложения почвы содержимое чашки выпаривают досуха. Сухой остаток в чашке обрабатывают два раза по 10 мл концентрированной азотной кислотой, каждый раз выпаривая кислоту досуха, чтобы удалить фторид-ион.

При определении фосфора методом молибденофосфорной сини остаток в чашке растворяют в соляной кислоте (раствор с объемной долей 50%). При определении фосфора молибденованадатным методом — в азотной кислоте (раствор с объемной долей 50%). Для растворения остатка в чашку приливают 5 мл соответствующей кислоты, закрывают часовым стеклом и нагревают на электроплитке 5 мин. Затем снимают стекло, приливают 15 мл горячей дистиллированной воды и содержимое чашки фильтруют через беззольный фильтр в мерную колбу вместимостью 100 мл. Чашку, стекло и фильтр промывают несколько раз горячей дистиллированной водой с 1—2 каплями соответствующей кислоты. Раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. В растворе определяют фосфор и калий. Одновременно проводят контрольный анализ без почвы.

Разложение почвы спеканием без применения платиновой посуды по методу Бурьянова для определения калия. Навеску почвы 0,2—0,25 г взвешивают на лабораторных весах и переносят в чистую яшмовую или халцедоновую ступку с гладкой поверхностью. Добавляют равное количество хлористого аммония и тщательно перемешивают смесь пестиком. Затем к смеси порциями добавляют 2 г углекислого кальция, тщательно перетирая его с почвой. На дно фарфорового тигля, высотой 4—5 см, помещают 3—4 прокладки в виде кружков, вырезанных из сухого беззольного фильтра с синей лентой, пропитанного суспензией гидроокиси алюминия, приготовленной по пункту «Приготовление суспензии гидроокиси алюминия». Затем в тигель помещают сухой бумажный конус, пропитанный той же суспензией. Для приготовления прокладок плотные беззольные фильтры с синей лентой по одному опускают в суспензию гидроокиси алюминия и, не давая стечь осадку, поме-

щают в сушильный шкаф на фильтровальную бумагу и просушивают при температуре не выше 70°С. Для приготовления прокладок в виде конусов два фильтра складывают вместе, свертывают в виде конуса, подгоняют по размеру тигля, в котором будет происходить спекание, и опускают в суспензию. При последующем высушивании в сушильном шкафу конус не должен терять свою форму. Для приготовления более плотной прокладки допускается вторичная обработка в суспензии уже пропитанного и высушенного конуса или фильтра. Размер прокладок-кружков должен соответствовать диаметру дна тигля. В конус переносят почву, перетертую с плавнем. Тигель осторожно постукивают о поверхность стола, чтобы уплотнить смесь почвы с плавнем. Чтобы на ступке не оставалось частичек почвы, в нее снова помещают 0,5 г углекислого кальция и, пользуясь пестиком, тщательно протирают поверхность ступки. Углекислый кальций из ступки переносят в конус и распределяют сверху смеси почвы с плавнем. Тигель ставят в холодную муфельную печь с терморегулятором, постепенно нагревая до 250—300°С и выдерживают при этой температуре 30 мин. Затем увеличивают нагрев и прокаливают тигель при температуре 800—900°С в течение 1—1,5 ч. Готовый спек охлаждают, вынивают из тигля и переносят в стакан, куда приливают 25—30 мл горячей дистиллированной воды. Стакан ставят на горячую водяную баню и через 15—20 мин стеклянным пестиком осторожно измельчают спек в однородную массу. Если частички спека разминаются с трудом, то нагревание на бане повторяют, а затем продолжают измельчение спекшейся массы. Стеклянный пестик в течение всей операции из стакана не вынимают. Раствор из стакана фильтруют через беззольный фильтр с белой лентой, не перенося основную массу осадка на фильтр. Фильтрат собирают в стакан вместимостью 500 мл. Осадок промывают порциями по 25 мл горячей дистиллированной воды, каждый раз сливая на фильтр отстоявшуюся жидкость, по возможности не взмучивая осадка. Собирают 400 мл фильтрата, который используют для определения калия методом фотометрии пламени.

Чтобы проверить полноту спекания, осадок в стакане и на фильтре растворяют в 10—15 мл соляной кислоты (раствор с объемной долей 50%) при нагревании на водяной бане в вытяжном шкафу. При полном спекании в стакане должны отсутствовать песчинки, которые издают скребущий звук при перемешивании раствора стеклянным пестиком. После проверки раствор отбрасывают. Если спекание неполное, то операцию разложения почвы повторяют. Одновременно проводят контрольный анализ без почвы.

Разложение почвы обработкой кислотами для определения фосфора по методу Гинзбург. Навеску почвы от 0,5 до 1,0 г взвешивают на лабораторных весах и переносят в колбу Кьельдаля или плоскодонную колбу вместимостью 100 мл. Почву смачивают несколькими каплями дистиллированной воды и приливают 8 мл концентрированной серной кислоты и 0,5—0,8 мл раствора с мас-

совой долей хлорной кислоты 50%. Горло колбы закрывают маленькой вороикой, которая служит холодильником, и оставляют на 30—60 минут или на ночь. Разложение почвы кислотами в присутствии хлориой кислоты необходимо вести в защитных очках. Колбу ставят на колбонагреватель или на электрическую плитку в вытяжной шкаф и нагревают раствор до кипения. Разложение почвы ведут до тех пор, пока раствор над осадком почвы не станет бесцветным, после чего продолжают нагревание еще 5—10 минут. При полном разложении остаток почвы должен стать белесого цвета со слегка желтоватым или сероватым оттенком. После полного разложения почвы раствор охлаждают и в колбу осторожно по стенке приливают 20—30 мл дистиллированной воды. Суспензию перемешивают и вместе с остатком почвы переносят в мерную колбу вместимостью 200 или 250 мл. Колбу, в которой вели разложение, несколько раз обмывают теплой дистиллированной водой, приливая ее к основному раствору в мерной колбе. Раствор охлаждают до комнатной температуры, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Затем фильтруют раствор через сухой фильтр с белой лентой в чистую сухую колбу. Осадок не промывают и отбрасывают. В фильтрате определяют фосфор фотометрическим методом. Одновременно проводят контрольный анализ с одними реактивами без почвы.

Определение фосфора по молибденофосфорной сини. Из солянокислого фильтрата, полученного после разложения почвы по пункту «Разложение почвы фтористоводородной кислотой для определения калия и фосфора в одной навеске», или из фильтрата, полученного после разложения почвы по пункту «Разложение почвы обработкой кислотами для определения фосфора по методу Гинзбург», берут по 5 мл раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до 3/4 объема колбы и медленно, при перемешивании круговыми движениями, в колбу вливают 16 мл смешанного молибденосурьмяного окрашивающего реактива, приготовленного по пункту «Приготовление смешанного молибденосурьмяного окрашивающего реактива». Через 1—2 минуты добавляют 2 мл свежеприготовленного раствора с массовой долей аскорбиновой кислоты 1% и снова хорошо перемешивают круговыми движениями. Раствор доливают до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют на 10—15 минут для образования устойчивой окраски. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют относительно нулевого раствора при длине волны 650 нм и выше. Одновременно проводят контрольный анализ на чистоту реактивов.

Определение фосфора в виде молибденованадатфосфорного соединения. Из азотнокислого фильтрата, полученного после разложения почвы по пункту «Разложение почвы фтористоводородной кислотой для определения калия и фосфора в одной навеске», или из фильтрата, полученного после разложения почвы по пункту «Разложение почвы обработкой кислотами для определения фос-

фора по методу Гинзбург», берут 25 мл раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Добавляют 2,5 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют раствор дистиллированной водой до 30—35 мл. Затем медленно вводят 10 мл окрашивающего молибденованадатного реактива, приготовленного по пункту «Приготовление смешанного молибденованадатного окрашивающего реактива», доливают до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют на 10—15 минут до образования устойчивой окраски Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют относительно нулевого раствора при длине волны 360—420 нм. Одновременно проводят контрольный анализ на чистоту реактивов.

При определении фосфора обоими методами допускается увеличение или уменьшение объемов анализируемого раствора при условии, чтобы погрешность дозирования не превышала ± 0,05 мл и чтобы общий объем окрашенного раствора оставался таким, как указано при описании метода.

Определение калия. Из фильтрата, полученного после разложения почвы по пункту «Разложение почвы фтористоводородной кислотой для определения калия и фосфора в одной навеске», берут 25 мл раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доливают дистиллированной водой до половины колбы и добавляют 1 каплю спиртового раствора с массовой долей метилового красного 0,4%. Затем в колбу по каплям, при перемешивании круговыми движениями, вводят раствор с массовой долей аммиака 10% до перехода окраски индикатора в желтую и выпадения обильного осадка гидрооксидов. После этого содержимое колбы доливают до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют на 20—30 минут, чтобы осадок сел на дно колбы. Осторожно, не взмучивая осадка, сливают прозрачный отстоявшийся раствор в сухой стаканчик вместимостью 25 мл и вводят раствор в распылитель пламенного фотометра. Одновременно проводят контрольный анализ.

Фильтрат, полученный после разложения почвы по пункту «Разложение почвы спеканием без применения платиновой посуды по методу Бурьянова для определения калия», нагревают в стакане до 70—80°С, добавляют 1—2 капли фенолфталеина и по каплям, перемешивая раствор стеклянной палочкой, вводят раствор с массовой долей аммиака 25% до явно розовой окраски. После этого, для осаждения избытка кальция приливают 35 мл раствора с массовой долей углекислого аммония 10%, перемешивают, кипятят раствор 5 минут и оставляют на 30 минут на горячей водяной бане. Затем раствор охлаждают и отфильтровывают осадок через беззольный фильтр с белой лентой. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 500 мл, осадок промывают 8—10 раз холодной прокипяченой дистиллированной водой, собирая промывные воды в ту же колбу; осадок отбрасывают. Раствор в мерной колбе доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор наливают в сухой стаканчик вместимостью 25 мл и определяют калий на пламенном фотометре. Одновременно проводят контрольный анализ.

Обработка результатов

Расчет валового фосфора. Для расчета валового фосфора в почве строят градуировочные графики. При построении графика по оси ординат откладывают величины измеренных оптических плотностей в растворах сравнения, приготовленных по пунктам «Приготовление серии растворов сравнения для определения фосфора по молибденофосфорной сини» и «Приготовление серии растворов сравнения для определения фосфора молибденованадатным методом», а по оси абсцисс — соответствующие массовые концентрации пятиокиси фосфора: для определения по молибденофосфорной сини — 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 мкг/мл; для определения молибденованадатным методом — 1,0; 2,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0 мкг/мл. Градуировочные графики строят в день анализа так, чтобы усредняющая линия проходила как можно ближе к точкам, полученным в результате единичного измерения растворов сравнения. По графику находят массовые концентрации пятиокиси фосфора во взятом для анализа растворе и вычисляют валовый фосфор в почве (P_2O_5) в процентах по формуле:

$$P_2O_5 = \frac{c \cdot V_1 \cdot 100 \cdot V_3}{1000000 \cdot V_2 \cdot m} = \frac{c \cdot V_1 \cdot V_3}{10000 \cdot V_2 \cdot m},$$ где:

c — массовая концентрация пятиокиси фосфора, найденная по графику, мкг/мл;
V_1 — объем раствора после разложения почвы, мл;
V_2 — объем раствора, взятый на анализ, мл;
V_3 — вместимость мерной колбы, мл;
m — масса сухой почвы, г;
100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы;
1000000 — коэффициент пересчета микрограммов в граммы.

Из полученного результата вычитают результат контрольного анализа.

Расчет валового калия. Для расчета валового калия в почве строят градуировочный график. При построении графика по оси абсцисс откладывают массовые концентрации калия в растворах сравнения, приготовленных по пункту «Приготовление серии растворов сравнения для определения калия методом фотометрии пламени»: 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 мкг/мл, а по оси ординат — соответствующие им показания фотометра в микроамперах. Градуировочный график строят в день анализа. По графику находят массовую концентрацию калия в мкг/мл, анализируемого раствора и вычисляют валовый калий в почве (K_2O) в процентах по формуле:

$$K_2O = \frac{c \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot 100 \cdot 1{,}203}{V_2 \cdot m \cdot 1000000} = \frac{c \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot 1{,}203}{V_2 \cdot m \cdot 10000},$$ где:

c — массовая концентрация калия, найденная по графику, мкг/мл;
V_1 — объем раствора после разложения почвы, мл;
V_3 — вместимость мерной колбы, мл;
V_2 — объем раствора после разложения почвы, мл;
m — масса сухой почвы, г;
100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы;
1000000 — коэффициент пересчета микрограммов в граммы;
1,203 — коэффициент пересчета на окись калия.

Из полученного результата вычитают результат контрольного анализа.

Массу сухой почвы (m) в граммах вычисляют по формуле:

$$m = \frac{m_1}{1 + 0{,}01 \cdot W_r}$$, где:

m_1 — масса воздушно-сухой почвы, г;
W_r — гигроскопическая влага, %.

За окончательный результат анализа принимают единичные определения. Допускаемые расхождения между результатами двух анализов при оперативном контроле воспроизводимости измерений в одной пробе, выполненных в одной лаборатории (d) и разных лабораториях (D) с доверительной вероятностью P = 0,95, не должны превышать значений;

$$d = 0{,}005 + 0{,}1\,x$$
$$D = 0{,}007 + 0{,}14\,x$$ для P_2O_5

$$d = 0{,}08 + 0{,}17\,x$$
$$D = 0{,}05 + 0{,}13x$$ для K_2O,

где x — среднее арифметическое значение сравниваемых результатов измерений, %.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА (подвижные формы) В ПОЧВЕ*

Co, атомн. масса 58,93, металл, обладает магнитными свойствами, температура плавления 1495°, температура кипения 2375°, легко растворим в разбавленной азотной кислоте и в царской водке. На холоде серная кислота не действует на кобальт. Кобальт и его соединения токсичны, действуют на желудочно-кишечный тракт, на кожу.

Предельно допустимая концентрация кобальта 5,0 мг/кг почвы.

---

* — Санитарные нормы допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в почве СанПиН 42-128-4433-87 от 30 октября 1987 г., МЗ СССР.

Принцип анализа

Определение осиовано на извлечении кобальта из почвы ацетатно-натриевым буферным раствором с последующим образованием комплексного соединения при взаимодействии кобальта с нитрозо-Р-солью.

Нижний предел определения 0,08 мг/кг. Измеряемые концентрации от 0,08 до 20,0 мг/кг почвы. Точность измерения $\pm$ 25%. Метод избирателен.

Аппаратура

Фотоколориметр со светофильтром с максимумом светопоглощения при длине волны 536 нм и кюветой шириной рабочей грани 2 см.

Посуда стеклянная по ГОСТ 1770-74, 20292-74, 10394-72.

Почвенный бур или лопата.

Реактивы

Азотная кислота, пл. 1,4; ГОСТ 4461-77.

Уксусиая кислота ледяная, х.ч., ГОСТ 61-75.

Натрий лимоннокислый (трехзамещенный), ГОСТ 22280-76, ч.д.а., 20% раствор.

Натрий уксуснокислый, ГОСТ 199-78, ч.д.а., 40% раствор.

Натрий уксуснокислый перед приготовлением раствора предварительно отмывают от примесей цинка раствором дитизона в четыреххлористом углероде.

Нитрозо-Р-соль, ГОСТ 10553-75, 0, 05% *водный раствор.*

Кобальт сернокислый ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$), ГОСТ 4462-78, ч.д.а.

Ортофосфорная кислота по ГОСТ 6552-80, ч.д.а., 85%.

Смесь ортофосфорной и азотной кислот 5:2.

Перекись водорода, ГОСТ 10929-76.

Ацетатно-натриевые буферные растворы с pH 4,7 и 3,5.

Исходными растворами являются: 1) 1 н. раствор уксусной кислоты, который готовят разбавлением 60 мл CH_3COOH дистиллированной водой до 1 л; 2) 1 н. раствор уксуснокислого натрия получают растворением 82 г безводной или 136 г водной соли.

Приготовление буферного раствора с pH 4,7: берут 500 мл 1 н. раствора CH_3COOH и смешивают с 500 мл 1 н. раствора уксуснокислого натрия.

Приготовление буферного раствора с pH 3,5: берут 925 мл 1 н. раствора CH_3COOH и смешивают с 75 мл 1 н. раствора уксуснокислого натрия.

Ацетатио-аммонийный буферный раствор с pH 4,8: для приготовления 1 л буфериого раствора 108 мл 98% уксусной кислоты разбавляют бидистиллированной водой до 800—900 мл, приливают 75 мл 25% водного раствора аммиака, перемешивают, измеряют pH и, если необходимо, доводят его до 4,8, добавляя кислоту или аммиак, и после этого раствор доводят до 1 л бидистиллированиой водой.

Серная кислота пл. 1,84, ГОСТ 4204-72.

Исходный стандартный раствор кобальта с содержанием 100 мкг/мл готовят в мерной колбе емкостью 100 мл. Для чего 0,0477 г сульфата кобальта растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды, добавляя 1 мл серной кислоты (пл. 1,84). Объем раствора в колбе доводят водой до метки.

Рабочие стандартные растворы кобальта с содержанием 10 и 1 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора бидистиллированной водой.

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика в ряд колб вносят рабочие стандартные растворы кобальта с содержанием 0; 1,0; 5,0; 10,0; 15,0; 25,0; 30,0; 40,0 мкг, объем доводят до 60 мл буферным ацетатно-натриевым раствором. Содержимое колб перемешивают, переносят в стаканы, прибавляют по 1 мл концентрированной азотной кислоты и перекиси водорода. Смесь выпаривают до кристаллизации солей. Операцию повторяют дважды и далее обрабатывают в условиях анализа пробы. Окрашенные растворы стандартов фотометрируют при длине волны 536 нм. По полученным средним результатам из пяти определений каждого стандарта строят график зависимости оптической плотности от количества кобальта.

Отбор проб

Отбор проб почвы проводят в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа».

Ход анализа

30 г воздушно-сухой почвы помещают в колбу емкостью 0,5 л, прибавляют 150 мл буферного ацетатно-натриевого раствора и периодически взбалтывают круговыми движениями в течение 10 минут до разрушения основной массы карбонатов, затем колбу устанавливают на ротаторе, встряхивают в течение 30 минут и по истечении этого времени раствор фильтруют через фильтр «синяя лента».

60 мл фильтрата переносят в стакан, прибавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты, 1 мл перекиси водорода и выпаривают до кристаллизации солей. Операцию повторяют дважды.

Остаток растворяют в 10 мл воды, добавляют 5 капель концентрированной азотной кислоты и нагревают до кипения. Затем приливают 1 мл 20% раствора лимоннокислого натрия, 1 мл 40% уксуснокислого натрия и кипятят 1 мин., pH раствора должен быть равен 5,5. При необходимости pH до 5,5 доводят добавлением раствора уксуснокислого натрия. К анализируемому раствору добавляют 1 мл 0,05% раствора нитрозо-Р-соли и доводят до кипения. Если окраска раствора становится желто-красной, то еще приливают 1 мл раствора нитрозо-Р-соли, 5 мл воды и доводят до кипе-

ния. Раствор переносят в пробирку и доводят водой до 10 мл (если объем раствора меньше 10 мл) или до 20 мл (если объем раствора более 10 мл) и фотометрируют при 536 нм по отношению к бидистиллированной воде. Содержание кобальта в пробе определяют с использованием калибровочного графика.

Концентрацию кобальта в почве (С мг/кг) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{V \cdot a}{V_1 \cdot в}, \text{ где:}$$

V — общий объем раствора пробы в пересчете на всю навеску почвы, мл;

V_1 — объем раствора, используемый для анализа, мл;

в — количество кобальта, найденное по калибровочному графику, мкг;

b — навеска воздушно-сухой почвы, г.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА (подвижные формы) В ПОЧВЕ* (фотометрический метод)

Определение подвижных форм фтора основано на извлечении фторидов из почвы 0,006 н раствором хлороводородной кислоты (для почв с pH $\leqslant$ 6,5) или 0,03 н раствором сульфата калия (для почв с pH $>$ 6,5) и последующим анализом кремнефтористоводородной кислоты по реакции с ализаринкомплексоном и нитратом церия с образованием окрашенного соединения.

Нижний предел измерения 5 мкг в анализируемом объеме раствора.

Точность измерения $\pm$ 9,1%. Измеряемые концентрации от 3,0 до 30 мг/кг почвы. Определению мешают хлориды, влияние которых устраняют добавлением сульфата серебра на 1 мг Cl^- 4,5 мг Ag_2SO_4.

Аппаратура

Фотоколориметр со светофильтром с максимумом поглощения при длине волны 615 нм и кюветой с рабочей гранью 5 см.

Прибор для отгонки кремнефтористоводородной кислоты.

Посуда стеклянная мерная, ГОСТ 1770-74 и 20292-74.

Аппарат для встряхивания, ТУ 64-1-2451-78.

Реактивы

Калия сульфат (K_2SO_4), ГОСТ 4174-74, х.ч., 0,03 н раствора (не содержащий фторидов).

---

* — Санитарные нормы допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в почве СанПиН 42-128-4433-87 от 30 октября 1987 г., МЗ СССР

Хлороводородная кислота, пл. 1,19, ГОСТ 3118-77 (не содержащая фторидов) 0,1 н и 0,006 н растворы.

Серная кислота, пл. 1,84, ГОСТ 4204-77, х.ч., не содержащая фторидов. Для этого кислоту кипятят в течение часа.

Натрия гидрооксид, х.ч., ГОСТ 4328-77, 0,1 н раствор.

Серебра сульфат, х.ч., ТУ 6-09-4547-77 насыщенный раствор, 1 г сульфата серебра растворяют в 100 мл воды. Раствор фильтруют.

Ализарин-комплексон, ч.д.а., ТУ 6-09-4547-77, 0,0005 М раствор. 0,1927 г ализарин-комплексона растворяют в 50—100 мл воды в мерной колбе емкостью 1 л, добавляют небольшое колнчество 0,1 н раствора гидрооксида натрия и разбавляют до 500 мл водой (приблизнтельно), перемешнвают, прнбавляют 0,25 г ацетата натрия и приливают по каплям 0,1 н раствор хлороводородной кислоты до pH = 5,0 (красная окраска переходит в желтую). Раствор доводят до метки водой.

Церия нитрат (III), $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ч., ТУ 6-09-4081-75, 0,0005 М раствор. 217,1 мг растворяют в воде в мерной колбе емкостью 1 л.

Ацетатный буферный раствор с pH = 4,6. 105 г ацетата натрия растворяют в небольшом количестве воды в мерной колбе емкостью 1 л, приливают 100 мл ледяной уксусной кислоты и доводят водой до метки.

Натрия ацетат, ч.д.а., ГОСТ 199-78.

Уксусная кислота ледяная, х.ч., ГОСТ 61-75.

Натрия фторнд, ГОСТ 4463-76.

Исходный стандартный раствор с содержанием фтора 0,1 мг/мл готовят растворением 0,2211 г фторида натрия в воде в мерной колбе емкостью 1 л.

Рабочий стандартный раствор с содержанием фтора 0,01 мг/мл готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора водой.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика в ряд колб емкостью 50 мл вносят 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 мл рабочего стандартного раствора, что соответствует содержанию 0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 50,0 мкг фтора. Прнлнвают по 1 мл ацетатного буферного раствора, по 5 мл раствора нитрата церия. Объемы до метки доводят водой, перемешнвают н оставляют на час в темном месте. Затем измеряют велнчину оптической плотности окрашенных растворов при длине волны 615 нм по отношению к контрольной пробе. По средним результатам из 3—5-ти определений строят график зависимости оптической плотности от колнчества фтора (мкг).

Отбор проб

Пробы почвы отбирают по ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовкн проб для химического, бак-

териологического, гельминтологического анализа». Для анализа отбирают смешанную пробу в количестве 1 кг; помещают в склянку с пришлифованной крышкой. Допускается хранение проб не более суток в холодильнике при температуре 0—5°С, но лучше приступать к анализу непосредственно после поступления проб в лабораторию.

Ход анализа

20—30 г средней пробы свежей почвы помещают в коническую колбу, прилнвают пятикратное количество 0,006 н раствора хлороводородной кислоты или 0,03 н раствора сульфата калия. Одновременно отбирают пробу почвы для анализа на содержание влаги. Колбу закрывают пробкой, встряхивают на аппарате в течение 3 мин и оставляют на 18 часов. Затем перемешивают содержимое колбы вращательным движением и фильтруют через складчатый фнльтр в коническую колбу. 50 мл фильтрата вносят в дистилляционную колбу, приливают 50 мл серной кислоты и насыщенный раствор сульфата серебра. Колбу подсоединяют к парообразователю н ведут перегонку при 125—135°С, пропуская пар. Собирают 200 мл дистиллята, в мерную колбу емкостью 50 мл вносят 10—35 мл дистиллята (в зависимости от содержания фторндов), приливают 5 мл раствора ализарин-комплексона, 1 мл ацетатного буферного раствора, 5 мл нитрата церия, перемешнвают, доводят до метки водой и оставляют на 1 час в темном месте. Затем нзмеряют оптическую плотность раствора при длиие волны 615 нм по отношению к контрольной пробе. Содержание фторидов в пробе определяют с использованнем калибровочного графнка.

Расчет

Коицентрацию фтора в почве (С мг/кг) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot V \cdot V_2}{V_1 \cdot b \cdot V_3}, \text{ где:}$$

a — количество фтора, найденное по графнку, мкг:
V — общий объем дистнллята, мл;
V_1 — объем дистнллята, используемый для анализа, мл;
b — вес исследуемой почвы, г;
V_2 — объем экстрагента (HCl илн K_2SO_4), мл;
V_3 — объем экстрагента, взятый для дистиллята, мл.

МЕТОДИКА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА В ПОЧВЕ*

Принцип и характеристика метода

Методика основана на способности иона Cr^{+6} восстанавливаться на ртутном капельном электроде. Метод позволяет определнть 0,5 мкг хрома в пробе. Определению не мешают все катионы, образующие со щелочью осадки гидроокисей, не растворимые в воде. Мешает определению Mn^{+7}, если его концентрация превышает концентрацию хрома в 20 раз.

Аппаратура и посуда

Полярографы постоянного тока: LP-7 или LP-60, ПЭ-312 и др.
Полярографическая ячейка (комплект), анод-насыщенный каломельный электрод.
Баллон со сжатым газом: аргон или азот (осч).
Муфельная печь.
Водяная баня.
Яшмовая ступка.
Платиновые тигли.
Фарфоровые чашки.
Колбы мерные на 100 мл и на 1000 мл.
Воронки стеклянные диаметром 7 см.

Реактивы и растворы

Гидроокись калия или лития (KOH или LiOH) — насыщенный раствор.
Калий углекислый (K_2CO_3) — ч.д.а.
Соляная кислота (HCl) — уд. вес 1,19.
Соляная кислота — 1% раствор.
Бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$).
Стандартный раствор хрома готовят растворением 0,2826 г (перекристаллизованного и высушенного при 150°С) бихромата калия в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л. Затем 10 мл этого раствора переносят (с помощью пипетки на 10 мл) в мерную колбу на 100 мл, доводят дистиллированной водой до метки. В 1 мл этого раствора содержится 10 мкг хрома.

Отбор проб

Отбор проб лучше проводить 2 раза в год: весной после освобождения земли от снега и осенью после уборки урожая. Для определения точек отбора проб почвы применяется азимутальный метод.

---

* Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве № 1968-79 от 21 февраля 1979 г., МЗ СССР.

Пробы отбираются вокруг источника загрязнения по 4 или 8 румбам. Сначала выбирается начальный румб, направление которого совпадает с направлением преобладающего ветра в годовой розе ветров. Расстояние точек отбора проб почвы от источника загрязнения (от забора предприятия) составляет 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 50,0 км и на участке, не подверженном его влиянию. Количество точек отбора проб и их расстояние от источника загрязнения определяется целями исследования и дальностью распространения загрязнения. Положение точек отбора проб сначала отмечается на карте. Отмеченные точки служат опорными пунктами при выборе места отбора проб. Около предварительно фиксированных точек выбирается площадка размером примерно 2 га (200×100 м). Площадка должна быть однородной по почвенному покрову и растительности. Не следует брать пробы в местах, где поверхность почвы или растительность явно отличаются от основного фона площадки. С выбранной площадки отбирается смешанный образец почвы, состоящий из пяти проб, взятых по методу конверта (по углам площадки и в центре). Пробы отбираются лопатой или буром на глубину пахотного слоя (до 20—25 см). Почву отрезают лопатой отвесно в виде прямоугольной пластины, следят за тем, чтобы в каждый образец попало примерно такое количество почвы верхнего и нижнего ее слоев, которое пропорционально их мощности. Взятый образец тщательно перемешивают на листе фанеры или на куске брезента, полиэтиленовой пленки. Затем для составления смешанной пробы из него отбирают какой-нибудь меркой (например, стакан, банка) небольшой объем почвы и высыпают в чистый мешочек. Из всех отдельных образцов в смешанную среднюю пробу должно попасть приблизительно одинаковое количество почвы. Все пять проб ссыпают вместе, освобождают от камней, корней и других включений и тщательно перемешивают. После перемешивания из общей массы методом квартования (деление на четыре части и взятие одной или двух из них) отбирается 1,0—1,5 кг почвы, которая ссыпается в хлопчатобумажный или полиэтиленовый мешочек. Проба упаковывается и маркируется. Заполняется сопроводительный талон, вместе с которым проба отсылается в лабораторию для анализа.

Для изучения распределения концентраций металлов в почвах по глубине пробы отбираются из почвенных разрезов, сделанных до глубины 1 м по слоям 0—25 и 75—100 см. (В случае более углубленного изучения миграции металлов по профилю почвы пробы целесообразно отбирать до глубины 1,5—2,0 м по генетическим горизонтам). Отобранные по слоям пробы почвы обрабатываются так же, как и поверхностные пробы.

Ход анализа

10 г воздушно-сухой почвы, растертой в яшмовой ступке до состояния пудры, помещают в платиновый тигель, прибавляют 50,0 г плавня (K_2CO_3) и тщательно перемешивают с почвой. Тигель по-

мещают в холодную муфельную печь и нагревают. Сплавление производят при 800—1000°С. Сплав выщелачивают из тигля следующим образом: приливают 200 мл HCl, разбавленной в соотношении 1:1 и выпаривают досуха. Затем осадок смачивают несколькими каплями HCl и выпаривают. Такую обработку нужно провести два раза. Для осаждения кремниевой кислоты к высушенному осадку добавляют по каплям концентрированную соляную кислоту до равномерного смачивания осадка и оставляют на 3—5 минут. После этого приливают 500 мл горячей дистиллированной воды, перемешивают, закрывают стеклом (чтобы не было испарения раствора), ставят на водяную баню на 10—20 минут до полного растворения солей. Затем раствор фильтруют через фильтр с белой лентой диаметром 9—11 см. Осадок в чашке промывают 2—3 раза горячим 1% раствором HCl. Промывая осадок декантацией, его постепенно переносят на фильтр. Фильтрат собирают и выпаривают до объема 3—4 мл с последующим перенесением в мерную пробирку на 10,0 мл и доводят 1% HCl до объема 5 мл. К 5 мл фильтрата прибавляют 5 мл насыщенного раствора щелочи (КОН). Аморфный осадок отфильтровывают через крупнопористый фильтр, 5 мл фильтрата помещают в полярографическую ячейку, продувают инертным газом 15 минут и оставляют на 3 минуты. Снимают полярограмму в интервале потенциалов —0,4 — —1,6 вольт, при чувствительности полярографа (марки Р-7) 0,2—1,0, компенсации емкостного тока 0,1—0,7, показателя демпфирования 2 или 3, скорости наложения потенциалов 100—400 мв/мин. Измеряют высоту волны, имеющей E1/2 = —1,0 В.

Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика готовят стандартные образцы. Для этого в пробирки вносят стандартный раствор хрома: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,85; 1,0 мл. Объем раствора в пробирках доводят до 10 мл насыщенным раствором КОН. Это соответствует содержанию хрома в стандартах 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8,5; 10 мкг. Полярографируют каждый стандарт в отдельности, измеряют высоту волны (при E = —1,1 — —1,15 В), строят калибровочный график. Прямолинейность графика сохраняется в интервале концентраций 0,05—1,0 мкг/мл. Калибровочный график проверяется ежедневно до начала работы.

Расчет анализа

Измеряют высоту пика испытуемого раствора и затем по калибровочному графику определяют концентрацию хрома в ячейке (мкг/мл). Концентрацию хрома в почве определяют по формуле:

$$C = a \times Y,$$ где:

a — концентрация Cr^{+6} в ячейке (мкг/мл), найденная с помощью калибровочного графика;

Y — коэффициент, учитывающий общий объем пробы и навеску почвы, взятой для анализа Y = 1.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА (подвижные формы) В ПОЧВЕ*

(атомно-абсорбционный метод)

Принцип анализа

Определение основано на извлечении хрома из почвы и измерении величины атомного поглощения хрома при использовании ламп с полным катодом и силе тока 15 МА на длине волны 357,9 нм.

Нижний предел измерения 0,2 мкг/мл раствора. Точность измерения ± 25%. Измеряемые концентрации от 2,0 до 200 мг/кг почвы. Определению не мешают тяжелые металлы.

Аппаратура

Спектрофотометр атомно-абсорбционный.

Сита капроновые с диаметром ячеек 1 мм.

Колбы мерные, пипетки, воронки, пробирки по ГОСТ 1770-74, 20292-74, 8613-75 и 10515-74.

Фильтры бумажные «синяя лента», МРТУ 6-09-2411-65.

Реактивы

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Вода бидистиллированная, используют для приготовления растворов и стандартных образцов.

Уксусная кислота, ГОСТ 62-75, х.ч., о.с.ч.

Аммиак водный, ГОСТ 3765-72, 25% раствор.

Калия бихромат $K_2Cr_2O_7$, ГОСТ 4220-75.

Основной стандартный раствор с содержанием хрома 100 мкг/мл готовят растворением 0,2827 г бихромата калия в колбе емкостью 1 л в бидистиллированной воде.

Рабочие стандартные растворы с содержанием хрома 0,2; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 20,0 мкг/мл готовят в день анализа разбавлением основного стандартного раствора бидистиллированной водой.

Ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,8. Для приготовления 1 л буферного раствора 108 мл 98% уксусной кислоты разбавляют бидистиллированной водой до 800—900 мл, приливают 75 мл 25% водного раствора аммиака, перемешивают, измеряют pH и, если необходимо, доводят его до 4,8, добавляя кислоту или аммиак, и после этого раствор доводят до 1 л бидистиллированной водой.

Ацетилен в баллонах с редуктором.

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика в пробирки вносят по 10 мл рабочих стандартных растворов с содержанием хрома 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 20,0 мкг/мл и анализируют в условиях определения

---

* — Санитарные нормы допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в почве СанПиН 42-128-4433-87 от 30 октября 1987 г., МЗ СССР.

пробы. По полученным результатам строят график в координатах «показания прибора (ед.) — концентрация хрома (мкг/мл)». График строят в день анализа пробы.

Отбор и подготовка проб почвы

Отбор и подготовку проб проводят по ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа».

Ход анализа

5 г воздушно-сухой почвы помещают в колбу емкостью 100 мл, прнливают 50 мл буферного раствора с pH 4,8. Суспензию взбалтывают 1 час или оставляют в течение суток. Вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают, в последующих определяют хром.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр готовят к работе в соответствии с инструкцией и анализируют пробу в следующих условиях:

длина аналитической линии — 357,9 нм;
давление горючего газа (ацетилена) — 0,75 атм;
давление газа-окислителя (воздуха) — 1,5 атм;
тип пламени — окислительный.

Для анализа в пробирку вносят 10 мл пробы, в которую опускают свободный конец распылителя спектрофотометра и измеряют интенсивность атомной абсорбции.

Колнчество хрома в пробе определяют по калибровочному графику.

Расчет

Концентрацию хрома (подвижная форма) в почве (С мг/кг) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot V}{b}, \text{ где}$$

a — концентрация хрома, найденная по графнку, мкг/мл;
V — общий объем экстракта, мл;
b — вес исследуемой почвы, г.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА (водорастворимые подвижные формы) В ПОЧВЕ* (неселективный метод)

Методнка распространяется на все типы почв, антропогенно загрязняемых фторидами.

Предельно допустимая концентрация водорастворимых соединений фтора 10 мг/кг почвы.

---

* — Санитарные нормы допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в почве СанПиН 42-128-4433-87 от 30 октября 1987 г., МЗ СССР

Принцип анализа

Определение содержания водорастворимых форм фтора основано на использовании электродной системы, состоящей из фторселективного электрода и вспомогательного хлор-серебрянного электрода, измерение разности электродных потенциалов в которой проводят высокоомным pH-метром-милливольтметром, иономером универсальным ЭВ-74.

Нижний предел измерения водорастворимых фторидов — 0,75 мг/кг почвы. Точность измерения — ± 25%. Измеряемые концентрации от 2 до 200 мг/кг почвы. Мешающее влияние ионов железа (III) и алюминия (III) устраняется путем маскирования трилоном Б и ионами ацетатов.

Определению фтора мешают катионы, образующие прочные фторидные комплексы (тория$^{4+}$, циркония$^{4+}$, церия $^{4+}$ и лантана$^{3+}$).

Аппаратура

Высокоомный pH-метр-милливольтметр типа pH-340, типа pH-121, или иономер ЭВ-74 (соответствует ГОСТ 22261-76, 2 группа).

Вольтметр универсальный цифровой 137-27А, ТУ-2710.00533.

Электрод вспомогательный лабораторный ЭВЛ-1М3. ТУ 25.05.2234-77.

Электрод фторидный ЭГ-У1, ТУ 48-1301-61-75.

Электроды стеклянные лабораторные, ТУ 25.05.2234-74.

Центрифуга.

Ступка агатовая.

Набор сит Кноппа.

Пипетки, ГОСТ 20292-74.

Банки полиэтиленовые.

Фильтры «синяя лента», ТУ 6-09-1678-77.

Реактивы

Натрия фторид, ГОСТ 4463-76, х.ч. или ч.д.а.

Исходный стандартный 0,1 М раствор фторида натрия готовят растворением 4,1990 г фторида натрия, высушенного до постоянного веса при 105°, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1000 мл. Величина pF = 1 (концентрация фторида 1,9 г/л). Раствор хранят в полиэтиленовой емкости, устойчив в течение 6 месяцев.

Рабочие стандартные растворы фторида натрия: 0,01 М pF = 2 (концентрация 190 мг/л) готовят из исходного стандартного раствора разбавлением в 10 раз; 0,001 М pF = 3 (концентрация 19 мг/л); 0,0001 М pF=4 (концентрация 1,9 мг/л); 0,00001 М pF=5 (концентрация 0,19 мг/л) готовят последовательным разбавлением каждого из рабочих стандартных растворов фторида натрия в 10 раз водой. Растворы устойчивы в течение 1—2 недель при хранении в закрытых полиэтиленовых емкостях.

Лантана нитрат, ч.д.а., ТУ 6-09-4676-78, 0,01 М раствор. 3,2490 г безводной его соли растворяют в 500 мл воды в мерной колбе вместимостью 1 л, перемешивают и доводят объем раствора до метки водой.

Уксусная кислота, ч.д.а., ледяная, ГОСТ 61-75.

Хлороводородная кислота, ч.д.а., ГОСТ 3118-77.

Азотная кислота, х.ч., ГОСТ 4461-77.

Трилон Б (соль динатриевая этилендиамин — N, N, N′, N′, — тетрауксусной кислоты 2-водная), ГОСТ 10652-73.

Аммония карбонат, х.ч., ГОСТ 3770-75.

Натрия хлорид, х.ч., ГОСТ 4233-77.

Буферный раствор (фоновый).

В стакан вместимостью 1 л вносят 1 г трилона Б, 58 г хлорида натрия, 57 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют приблизительно до 700 мл водой. Затем раствор нейтрализуют 50% раствором гидрооксида натрия до pH 5,8 ± 0,1, прибавляют 10 мл 0,01 М раствора нитрата лантана и 3 мл 0,01 М раствора фторида натрия. Смесь переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят до метки водой. При хранении в закрытой полиэтиленовой емкости раствор устойчив в течение 2 месяцев.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Натрия гидрооксид, х.ч. или ч.д.а., ГОСТ 4328-77 и 50% раствор.

Подготовка к работе фторидного электрода по ГОСТ 4386-81.

Новый фторидный электрод выдерживают погружением в 0,001 М раствор фтористого натрия в течение суток, а затем тщательно промывают дистиллированной водой. Когда работа с электродом проводится ежедневно, его хранят, погрузив в 0,0001 М раствор фторида натрия. При длительных перерывах в работе электрод хранят в сухом состоянии.

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят стандартные растворы с концентрацией фторидов $2 \cdot 10^{-5}$М, $4 \cdot 10^{-5}$М, $6 \cdot 10^{-5}$М, $8 \cdot 10^{-5}$М, $2 \cdot 10^{-4}$М, $4 \cdot 10^{-4}$М, $6 \cdot 10^{-4}$ и $8 \cdot 10^{-4}$М путем последовательного разбавления водой растворов фторидов с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ М и $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Для приготовления $2 \cdot 10^{-5}$ М раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл отмеривают 20 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора фторида, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Для приготовления $4 \cdot 10^{-5}$М раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл отмеривают 40 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора фторида, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Для приготовления $6 \cdot 10^{-5}$ М раствора фторида в мерную колбу вместимостью 100 мл отмеривают 6 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора фторидов, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Для приготовления $8 \cdot 10^{-5}$ М раствора фторидов в мерную колбу вместимостью 100 мл отмеривают 8 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора фторида, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Для приготовления $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора фторидов в мерную колбу вместимостью 100 мл отмеривают 2 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора фторида, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Для приготовления $4 \cdot 10^{-4}$ М раствора фторидов в мерную колбу вместимостью 100 мл отмернвают 4 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора фторида, разбавляют водой до метки и перемешнвают.

Для приготовления $6 \cdot 10^{-4}$ М раствора фторида в мерную колбу вместимостью 100 мл отмеривают 6 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора фторида, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Для пригтовления $8 \cdot 10^{-4}$ М раствора фторида в мерную колбу вместнмостью 100 мл отмернвают 8 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора фторида натрия, разбавляют водой до метки н перемешивают.

Все стандартные растворы хранят в закрытых полиэтиленовых емкостях, они устойчивы в течение 1—2 недель.

Включают иономер в сеть переменного тока, дают прибору прогреться в течение 30 мннут, в гнездо электрода сравнения подключают вспомогательный электрод, а в гнездо стеклянного электрода подключают индикаторный фторидселективный элекрод. Измерения разности электродных потенцналов производят в полиэтиленовых стаканчиках вместнмостью около 50 мл куда помещается магнит в полиэтиленовой оправе. Стаканчик помещается на магнитную мешалку. В стаканчнк вносят 10 мл фонового (буферного) раствора и 10 мл дистиллированной воды, погружают электроды, включают магнитную мешалку и секундомер и, спустя 1 минуту, записывают показания разностн электродных потенцналов, которые соответствуют начальной точке на градунрованной кривой. После измерения содержимое стаканчика выливают, стаканчик и элекрод ополаскивают днстиллированной водой и приступают к следующим измерениям.

В стаканчнк вносят 10 мл фонового (буферного) раствора, затем 10 мл $1 \cdot 10^{-5}$М раствора фторидов, перемешивают и измеряют разность электродных потенциалов после установления постоянного значения (0,5—1 мин) и записывают в таблнцу (см. таблнцу).

Аналогично производят измерения всех остальных стандартных растворов. По средним результатам строят калибровочные графики завнсимостн разности потенциалов (мВ) от количества фторидов (мкг).

Калнбровочную кривую следует проверять каждый раз по двум—трем точкам. По результатам измерений строят калибровочный график в координатах, откладывают по оси абсцисс величину pF стандартных растворов, а по оси ординат соответствующие им значения разностн электродных потенциалов в милливольтах.

Если прн изменении концентраций растворов в десять раз, при котором pF нзменяется на единицу, разность электродных потенциалов не изменяется на велнчину 56 ± 3 мВ, то фторидный электрод следует регенерировать вымачиванием в 0,001 М растворе фтористого натрия в течение суток, а затем тщательно отмыть дистиллнрованной водой.

Стандартный раствор, фторида, 10 мл	Содержание фторида в 10 мл, мкг	Разность электродных потенциалов, мВ
$1 \cdot 10^{-5}$ М	1,9	264
$2 \cdot 10^{-5}$ М	3,8	259
$4 \cdot 10^{-5}$ М	7,6	249
$6 \cdot 10^{-5}$ М	11,4	243
$8 \cdot 10^{-5}$ М	15,2	239
$1 \cdot 10^{-4}$ М	19,0	233
$2 \cdot 10^{-4}$ М	38,0	224
$4 \cdot 10^{-4}$ М	76,0	208
$6 \cdot 10^{-4}$ М	114,0	196
$8 \cdot 10^{-4}$ М	152,0	190
$1 \cdot 10^{-3}$ М	190,0	183
10 мл буферного раствора и 10 мл воды	0	272

Отбор проб

Отбор проб почвы и подготовку ее к анализу проводят по ГОСТ 17.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа».

Ход анализа

Почву высушивают до воздушно-сухого состояния, просеивают через сито Кноппа с ячейками 1 мм и растирают в агатовой ступке до состояния пудры. 10 г почвы помещают в полиэтиленовый стакан, добавляют 50 мл воды. Содержимое стаканчика встряхивают в течение 15 мин и оставляют стоять на ночь. Затем перемешивают содержимое стаканчика круговым движением, центрифугируют, отбирают 10 мл аликвоты в полиэтиленовый стакан, добавляют 10 мл буферного раствора и анализируют фториды, как описано выше.

Иономер подготавливают к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Измерения проводят на шкале диапазонов $-1 + 4$ и на шкале «мВ».

Концентрацию водорастворимых форм фторидов в почве (С мг/кг) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot V}{b}, \text{ где:}$$

a — содержание водорастворимых фторидов, найденное по графику, мкг/10 мл;
V — объем раствора пробы, мл;
b — вес исследуемой почвы, г.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ О-М-П-КСИЛОЛОВ (орто-, мета-, пара-ксилолы) В ПОЧВЕ*

Принцип анализа

Определение основано на извлечении ксилолов из почвы органическими растворителями, концентрировании и газохроматографическом анализе на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Предел измерения 0,005 мкг. Точность измерения ± 23%. Измеряемые концентрации от 0,05 до 0,5мг/кг почвы. Определению не мешают стирол, изопропилбензол, толуол, метилстирол, бензол.

Аппаратура

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка из нержавеющей стали длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм.

Почвенный бур.

Аппарат для встряхивания, ТУ 64-1-2451-78.

Прибор для перегонки жидкостей или ротационный вакуумный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-74 или др.

Вакуумный водоструйный насос, ГОСТ 10696-75.

Баня водяная.

Микрошприц на 10 мкл типа МШ-10.

Лупа измерительная, ГОСТ 8309-75.

Секундомер, ГОСТ 5072-67.

Фильтры бумажные.

Посуда мерная стеклянная (колбы, пипетки), ГОСТ 1770-74, 20292-80.

Пробирки центрифужные, объемом 10 мл с ценой деления 0,1 мл.

Реактивы

Пара-ксилол, перегнанный при 138,4°, ТУ 6-09-3780-76.

Мета-ксилол, перегнанный при 139,1°, ТУ 6-09-2438-77.

Орто-ксилол, перегнанный при 144,4°, ТУ 6-09-915-76.

Спирт этиловый 96°, ГОСТ 18300-72.

Петролейный эфир фракции 29—52°, перегнанный.

Диэтиловый эфир, ГОСТ 6265-74.

Натрия сульфат, ГОСТ 4171-76, х.ч., безводный.

Хроматон N—AW, зернением 0,20—0,25 мм, силанизированный DMCS, инертный носитель.

Полиэтиленгликоль 20000 (ПЭГ) (неподвижная жидкая фаза).

Хлороформ, х.ч., ГОСТ 3160-77.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Газообразные водород, ГОСТ 3022-80; азот, ГОСТ 9293-74; воздух, ГОСТ 11882-73 в баллонах с редукторами.

Исходные стандартные растворы пара-мета-орто-ксилола с концентрацией 1 мг/мл готовят растворением веществ в этиловом

---

* — Санитарные нормы допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в почве СанПиН 42-128-4433-87 от 30 октября 1987 г., МЗ СССР.

спирте в мерных колбах емкостью 100 мл.

Рабочие стандартные растворы ксилолов с содержанием 10 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением исходных стандартных растворов дистиллированной водой.

Насадка для заполнения хроматографической колонки состоит из ПЭГ 20000, нанесенного в количестве 15% от веса носителя на хроматон.

Полиэтилеигликоль растворяют в хлороформе и в полученный раствор вносят твердый носитель. Раствора должно быть достаточно, чтобы полностью смочить носитель. Смесь осторожно встряхнвают нли слегка перемешивают до улетучивания основного количества растворителя. Остатки растворителя удаляют выпариванием на водяной бане.

Сухой насадкой заполняют хроматографическую колонку. Заполненную колоику с обоих концов закрывают стеклянной ватой, помещают в рабочем состоянии в термостат хроматографа, не присоединяя к детектору, и кондиционируют первые 2 часа при 50°, затем 2 часа пр 100° и 7 часов при 170° в токе газоносителя. После этого колонку подсоединяют к детектору и тренируют при рабочем режиме прибора, записывают «нулевую линию». Прн отсутствии мешающих влияний на хроматограмме колонка готова к работе.

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят образцы стандартов. В ряд колб емкостью 250 мл вносят по 100 г контрольной почвы, в которую вносят стандартный раствор и дистиллированную воду в соответствии с таблицей.

Шкала стандартов для определения о-, м-, п-ксилолов

Реактивы	Номера стандартов										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Стандартный раствор с содержанием 10 мкг/мл ксилюла	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Дистиллированная вода, мл	10	9,5	9	8,5	8	7,5	7	6,5	6	5,5	5
Содержание ксилола в стандартном образце почвы, мкг	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50

Колбы после внесения стандартных растворов закрывают пробками, встряхивают для перемешивания почвы с растворами, оставляют на 3—4 часа и анализируют аналогично пробам. В испаритель прибора вводят по 1 мкл эфирных экстрактов и хроматографируют. На хроматограмме вычисляют площади пиков путем умножения высоты на основание, измеренное на половине высоты. По полученным средним данным из пяти определений каждого стандарта строят графики зависимости площади пика ($мм^2$) от количества ксилола (мкг).

Отбор проб

Пробу отбирают почвенным буром или лопатой с различных глубин в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84. Среднюю пробу почвы на одной глубине составляют из 5 стаканов бура, взятых по типу конверта со сторонами 1 м. Отобранные пробы помещают в герметичную емкость из стекла, пластмассы. Пробы анализируют в день отбора, хранение возможно в течение 1—2 суток при температуре не выше 2—3°.

Ход анализа

Навеску почвы 100 г* помещают в колбу с притертой пробкой, заливают 50 мл петролейного или диэтилового эфира и устанавливают на аппарат для встряхивания в течение 10 минут. Затем экстракт сливают в другую колбу, профильтровывая через бумажный пористый фильтр с 5 г безводного сульфата натрия (для осушки от влаги). Пробы еще 2 раза обрабатывают в течение 5 минут с 50 мл эфира. Объединенные экстракты концентрируют в приборе для перегонки с дефлегматором при температуре не выше 50°. Отгон избытка растворителя ведут под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом, до объема 6—8 мл. Затем переносят в центрифужную пробирку и упаривают под тягой до 1 мл.

Хроматограф включают в соответствии с инструкцией и выводят на рабочий режим:

температура термостата колонок	100°С;
температура испарителя	150°С;
скорость газа-носителя (азота)	20 мл/мин;
скорость водорода	25 мл/мин;
скорость воздуха	200 мл/мин;
скорость диаграммной ленты	240 мм/час.

Время удерживания пара-мета-ксилола 5 мин, орто-ксилола — 5 мин. 50с, время выхода петролейного эфира 2 мин. 10 с.

Пробу в количестве 1 мкл вводят микрошприцем через испаритель в хроматографическую колонку. На полученной хроматограмме измеряют площади пиков анализируемых веществ и по калибровочным графикам находят содержание о-, м-, п-ксилолов в пробе.

---

* — одновременно берут пробу для определения влажности почвы

Расчет

Концентрацию о,- м-, п-ксилолов в почве (С мг/кг) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot V_1 \cdot K}{V \cdot b}, \text{ где:}$$

a — количество о-, м-, п-ксилолов, найденное по графику, мкг;
V — объем эфирного экстракта, использованного для анализа, мл;
V_1 — общий объем эфирного экстракта, мл;
K — коэффициент для пересчета на абсолютно сухую почву;
b — навеска исследуемой почвы, г.

МЕТОДИКА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ПОЧВЕ*

Принцип и характеристика метода

Метод основан на отгонке ртути в трубках типа Пемфильда с последующим растворением ее в азотной кислоте и количественным определением с дитизоном. Метод позволяет определить $1 \cdot 10^{-5}$% ртути в пробе. Метод специфичен.

Аппаратура и посуда

Спектрофотометр СФ-4А.

Трубка Пемфильда (трубка Саукова) (одна трубка на определение).

Делительные воронки на 50—100 мл.

Воронка с длинным концом (длина 30 см, диаметр 0,4—0,5 см) для перенесения почвы в нижний шарик трубки.

Газовая или бензиновая горелка.

Колбы мерные на 100 мл.

Реактивы и растворы

Двуокись свинца, ч.д.а.

Азотная кислота, х.ч., концентрированная, уд. вес 1,40.

Калий марганцовокислый, ч.д.а., 0,1 н раствор.

Серная кислота, х.ч., 1 н раствор.

Перекись водорода, ч.д.а., 3% раствор.

Азотная кислота, х.ч. 1 н раствор.

Трилон Б — 1% раствор.

Натрий сернистокислый, ч.д.а., 20% раствор.

Хлороформ марки «Для наркоза» (без фосгена).

Дитизон 0,001% раствор в хлороформе (запасной раствор, сохраняется в холодильнике при температуре + 5°С , не изменяет титр в течение нескольких месяцев).

---

* Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве № 1968-79 от 21 февраля 1979 г., МЗ СССР

Дитизон, 0,0005% раствор в хлороформе (готовится из запасного раствора). Сохраняется в холодильнике при температуре + 5°С. Все растворы, содержащие хлороформ, следует защищать от действия света.

Основной стандартный раствор ртути. 0,018 г желтой окиси ртути растворяют в небольшом количестве 1 н раствором серной кислоты (окись ртути растворяется медленно) в мерной колбе на 100 мл. После растворения окиси ртути раствор доводят до метки 1 н раствором серной кислоты. Полученный раствор содержит 100 мкг ртути в 1 мл. Он устойчив несколько месяцев.

Рабочий раствор ртути с содержанием ртути 1 мкг в мл. Отбирают в мерную колбу на 100 мл 1 мл основного раствора и доводят до метки 1 н раствором азотной кислоты. Этот раствор устойчив только одни сутки.

Отбор проб

Точки отбора почвы выбираются в каждом конкретном случае *с учетом характера и мощности* ртутных выбросов в окружающую среду и определяются местными органами Государственного санитарного надзора. Отбор проб почвы в каждой точке осуществляется на глубину пахотного слоя (20—25 см) буром или лопатой по методу конверта (в 5-ти точках по 0,5—1,0 кг почвы на площади 100 м^2). Из 5 отобранных проб готовится средняя проба весом до 1 кг и доставляется в лабораторию для исследования.

Ход анализа

Навеску воздушно-сухой почвы в 1 г смешивают с 0,25 г двуокиси свинца и через воронку переносят в нижний шарик трубки Пемфильда. Пробу нагревают сначала на коптящем пламени, затем в окислительном пламени газовой или бензиновой горелки до красного накаливания в положении 10—15° к горизонтальной плоскости. Время отгонки 5—6 мин. После этого нижний шарик трубки отплавляется (с помощью горелки) и выбрасывается, а в оставшуюся запаянную с конца трубку наливают 1 мл концентрированной азотной кислоты. Дают постоять несколько минут для растворения отогнанной ртути. Раствор ртути сливают в делительную воронку, трубку обмывают несколько раз таким количеством воды, чтобы получить в воронке среду 1 н по азотной кислоте (около 18 мл). К раствору добавляют по каплям 0,1 н раствор марганцевокислого калия до появления розовой окраски, которую устраняют каплей 3% раствора перекиси водорода. К раствору в делительной воронке приливают 1 мл 1% раствора трилона Б и 4 мл 20% раствора сернистокислого натрия. Экстрагируют ртуть в течение 1 мин. 4 мл 0,0005% раствора дитизона в хлороформе. Тщательно протирают носик делительной воронки фильтром. Затем измеряют величину оптической плотности дитизонатов ртути при длине волны 490 ммк в сравнении с холостой пробой, приготовленной аналогичным образом. Количество ртути определяется по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов. В делительные воронки вносят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл рабочего раствора ртути. Доводят объем жидкости в каждой делительной воронке до 18 мл 1 н раствором азотной кислоты. Последовательно приливают все реактивы как указано выше. Экстрагируют ртуть 4 мл 0,0005% раствора дитизона в хлороформе и колориметрируют аналогично пробе.

Расчет анализа

Измеряют оптическую плотность раствора и затем по калибровочному графику определяют концентрацию ртути в кювете (в мкг на 4 мл).

Концентрацию ртути в почве определяют по формуле:

$$C = \frac{a}{b} \text{ мг/кг, где:}$$

C — концентрация ртути в почве, мг/кг;
a — количество ртути в пробе, найденное по калибровочному графику, мкг;
b — навеска почвы, г.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ПОЧВЕ*

(атомно-абсорбционный метод)

Определение основано на восстановлении ртути до элементарного состояния Hg^0 с селективным поглощением монохроматографического излучения с длиной волны 253,7 нм холодным атомным паром.

Нижний предел измерения 0,001 мкг. Точность измерения ± 25%. Измеряемые концентрации от 0,006 до 6,0 мг/кг почвы. Метод избирателен.

Аппаратура

Спектрофотометр атомно-абсорбционный типа С-302 иди другой марки.

Плитка электрическая.

Колбы мерные, пипетки по ГОСТ 1770-74.

Реактивы

Азотная кислота, пл. 1,4 ГОСТ 4461-77 и разбавленная 1:4.

Хлороводородная кислота, пл. 1,19, х.ч., ГОСТ 3118-77, разбавленная 1:1.

Натрия гидроксид, ч.д.а., ГОСТ 4328-77.

---

* — Санитарные нормы допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в почве СанПиН 42-128-4433-87 от 30 октября 1987 г., МЗ СССР

Ртуть хлорная ($HgCl_2$), х.ч., МРТУ 6-09-5322-68.

Исходный стандартный раствор ртути с содержанием 100 мкг/мл готовят в мерной колбе емкостью 100 мл растворением 13,5 мг хлорной ртути в растворе азотной кислоты.

Олово двухлористое ($SnCl_2$), ч.д.а., ГОСТ 36-78 и 10% раствор. В 20 мл разбавленной хлороводородной кислоты растворяют 10 г двухлористого олова, нагревают на плитке до полного растворения. Объем раствора доводят до 100 мл дистиллированной водой.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят рабочие стандартные растворы с содержанием ртути 1,0; 0,1; 0,01; 0,001 мкг/мл соответствующим последовательным разбавлением исходного стандартного раствора ртути раствором азотной кислоты 1:4. По 1 мл каждого стандарта вносят в анализатор, прибавляют по 4 мл дистиллированной воды и по 1 мл 10% раствора двухлористого олова, перемешивают и анализируют в условиях определения пробы. По результатам анализа строят графики для малых и больших концентраций ртути, откладывая на оси ординат $\lg \frac{J_0}{J}$, где J_0 — исходное показание потенциометра, а J — высота зарегистрированного пика, а по оси абсцисс — содержание металла, мкг.

Ход анализа

Навеску почвы помещают в колбу емкостью 50—100 мл, приливают концентрированной азотной кислоты из расчета 5 мл на 1 г почвы. Колбу закрывают часовым стеклом, нагревают на электроплитке (160—185°) в течение 20 мин. до полного растворения материала. После охлаждения объем минерализата сливают в пробирку и доводят объем до 5 мл азотной кислотой, перемешивают и анализируют.

Одновременно готовят «холостую пробу».

1 мл минерализата вносят в анализатор, добавляют 4 мл дистиллированной воды, 1 мл 10% раствора двухлористого олова и включают микрокомпрессор. Пары ртути вместе с потоком воздуха подаются через осушитель с NaOH в кварцевую кювету, в которой происходит поглощение монохроматического излучения $\lambda = 253{,}7$ нм от ртутной лампы. После записи пика систему продувают током воздуха пока сигнал не спадет до нуля. Количество ртути в пробе находят по графику.

Расчет

Концентрацию ртути в почве (С мг/кг) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot V_1}{V_2 \cdot b}, \text{ где:}$$

a — количество ртути, найденное по графику, мкг;
V_1 — общее количество минерализата, мл;
V_2 — количество минерализата, взятого для анализа, мл;
b — вес исследуемой почвы, г.

Техника безопасности

При использовании в анализах сулемы и концентрированной азотной кислоты необходимо придерживаться общепринятых правил работы с ядовитыми и вредными веществами в лабораторных условиях.

МЕТОДИКА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА В ПОЧВЕ*

Принцип и характеристика метода

Методика основана на способности ионов свинца (Pb^{++}) восстанавливаться на ртутном капельном электроде. Метод позволяет определить 0,5 мкг свинца в пробе. Анализу мешают ионы кадмия (Cd^{++}) и меди (Cu^{++}), если их концентрация превышает концентрацию определяемых ионов свинца (Pb) в 100 раз; остальные примеси анализу не мешают.

Аппаратура и посуда

Полярограф.
Полярографическая ячейка (комплект), анод-насыщенный каломельный электрод, капилляр, имеющий $t > 5{,}0$ сек.
Баллон с сжатым газом: аргон или азот «осч».
Песчаная баня.
Муфельная печь.
Эксикатор.
Тигли фарфоровые или кварцевые.
Воронки для фильтрования ∅ 3—5 см.
Мерные цилиндры или градуированные пробирки на 10 мл.
Ступка яшмовая.
Фильтры беззольные.
Колбы мерные на 100 мл и на 1000 мл.

Реактивы и растворы

Свинец металлический, ч.д.а.
Соляная кислота, х.ч., концентрированная, уд. вес 1,19 и 20% раствор.
Азотная кислота, х.ч., разбавленная (3:2).
Серная кислота, х.ч., концентрированная, уд. вес 1,84.
Стандартный раствор, содержащий 10 мкг свинца на мл. Навеску 0,1 г свинца помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и

* — Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве № 1968-79 от 21 февраля 1979 г., МЗ СССР

приливают 20 мл разбавленной (3:2) азотной кислоты. По растворении навески раствор упаривают до небольшого объема (3—5 мл), приливают 15 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19) и вновь осторожно упаривают до 3—5 мл. Эту операцию повторяют еще 2—3 раза, после чего приливают 20 мл 20%-ой соляной кислоты, нагревают до получения прозрачного раствора хлорида свинца; раствор переносят количественно в мерную колбу емкостью 1 л, неоднократно ополаскивая колбу 20% соляной кислотой и добавляют к основному раствору. Доводят раствор до метки 20% соляной кислотой и тщательно перемешивают. Затем 10 мл этого раствора переносят пипеткой в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученный раствор содержит 10 мкг на мл или 10 мг на л свинца.

Отбор проб

Отбор проб почвы лучше производить 2 раза в год: весной, после освобождения земли от снега и осенью, после уборки урожая. Для определения точек отбора проб почвы применяется азимутальный метод. Пробы отбираются вокруг источника загрязнения по 4 или 8 румбам. Сначала выбирается начальный румб, направление которого совпадает с направлением преобладающего ветра в годовой розе ветров. Расстояние точек отбора проб почвы от источника загрязнения (от забора промпредприятия) составляет 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 30; 50 км и на участке, не подверженном его влиянию. Количество точек отбора проб и их расстояние от источника загрязнения определяется целями исследования и дальностью распространения загрязнения. Положение точек отбора проб сначала отмечается на карте. Отмеченные точки служат опорными пунктами при выборе места отбора проб. Около предварительно фиксированных точек выбирается площадка размером примерно 2 га (200×100 м). Площадка должна быть однородной по почвенному покрову и растительности. Не следует брать пробы в местах, где поверхность почвы или растительность явно отличаются от основного фона площадки. С выбранной площадки отбирается смешанный образец почвы, состоящий из пяти проб, взятых по методу конверта (по углам площадки и в центре). Пробы отбираются лопатой или буром на глубину пахотного слоя (до 20—25 см). Почву отрезают лопатой отвесно в виде прямоугольной пластины, следят за тем, чтобы в каждый образец попало примерно такое количество почвы верхнего и нижнего ее слоя, которое пропорционально их мощности. Взятый образец тщательно перемешивают на листе фанеры или на куске брезента, полиэтиленовой пленки. Затем для составления смешанной пробы из него отбирают какой-нибудь меркой (например, стакан, банка) небольшой объем почвы и высыпают в чистый мешочек. Из всех отдельных образцов в смешанную среднюю пробу должно попасть приблизительно одинаковое количество почвы. Все пять проб ссыпают вместе, освобождают от камней, корней и других включений и тщательно перемешивают. После перемешивания из общей массы методом квартования

(деление на четыре части и взятие одной или двух из них) отбирается 1,0—1,5 кг почвы, которая ссыпается в хлопчатобумажный или полиэтиленовый мешочек. Проба упаковывается и маркируется. Заполняется сопроводительный талон, вместе с которым проба отсылается в лабораторию на анализ.

Для изучения распределения концентраций металлов в почвах по глубине пробы отбираются из почвенных разрезов, сделанных до глубины 1 м по слоям 0—25 и 75—100 см. (В случае более углубленного изучения миграции металлов по профилю почвы пробы целесообразно отбирать до глубины 1,5—2,0 м по генетическим горизонтам). Отобранные по слоям пробы почвы обрабатываются так же, как и поверхностные пробы.

Ход анализа

Поступившие в лабораторию пробы почвы высушивают до воздушно-сухого состояния на бумаге в тени. После высушивания проба почвы перетирается в большой фарфоровой ступке (без особых усилий) и просеивается через алюминиевое или капроновое сито с размером отверстий 1—2 мм. Непросеянные комки почвы растираются и вновь просеиваются, и так несколько раз. Из измельченной таким образом пробы методом квартования берется средняя проба примерно 200—300 г. Отобранную пробу почвы растирают в ступке, просеивают через капроновое сито с размером отверстий 0,25 мм и из нее отбирают примерно 10—20 г почвы. Эту пробу растирают в агатовой или яшмовой (холцедоновой) ступке до состояния пудры. Навеску в 1 г средней пробы почвы помещают в фарфоровый или кварцевый тигель, смачивают 10—15 каплями концентрированной серной кислоты и оставляют стоять 15—20 часов, затем ставят на песчаную баню до удаления паров SO_3 и прокаливают в муфеле при температуре 450—500°С, но не выше 700°С в течение часа. Прокаленную почву охлаждают в эксикаторе, растворяют в 2—3 приема в 10 мл 20% соляной кислоты при нагревании и фильтруют в мерный цилиндр или градуированную пробирку. Объем фильтрата доводят до 100 мл и тщательно перемешивают. Берут 5 мл полученного фильтрата и помещают в ячейку для полярографирования, пропускают инертный газ, в течение 10—15 мин и оставляют раствор на 3 мин., затем снимают дифференциальную полярограмму в следующем режиме: начальное напряжение — 0,4 В, амплитуда развертки 0,9; диапазон тока 0,2—0,5 мкА, скорость наложения потенциала 0,5—1,0; задержка 3,5—4,0 сек.

Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика готовят стандартные образцы. Для этого в пробирки вносят стандартный раствор свинца: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,85; 1,0; 1,5; 2,0 мл. Объем раствора в пробирках доводят до 10 мл раствором 20% соляной кислоты. Это соответствует содержанию свинца в стандартах: 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8,5; 10; 15; 20 мкг. Полярографируют каждый стандарт в отдельности. По полученным данным строят калибровочный график в

координатах «высота пика — концентрация свинца» в растворе. Калибровочный график сохраняет прямолинейность в интервале концентраций 0,05—2,0 мкг в мл раствора. Калибровочный графнк проверяют ежедневно до начала работы.

Расчет анализа

Измеряют высоту пика (Ер = —0,65в) и затем по калибровочному графику определяют концентрацию свиица в ячейке (в мкг на мл). Концентрацию свинца в почве определяют по формуле:

$$C = \frac{a}{в} \cdot V \text{ мг/кг, где:}$$

С — концентрация свинца в почве, мг/кг;
а — концентрация свинца в полярографической ячейке, определенная по калибровочному графику, мкг/мл;
в — вес почвы, взятый для анализа, г;
V — общий объем пробы, мл.

*МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА В ПОЧВЕ**

(атомно-абсорбционный метод)

Определение основано на селективном поглощении световой энергии свободными невозбужденными атомами свинца в пропано-воздушном пламени в графитовом испарителе.

Нижний предел измерения 0,004 мкг/мл. Точность измерения ±25%. Измеряемые концентрации от 12 до 1200 мг/кг почвы. Определению не мешают тяжелые металлы.

Аппаратура

Спектрофотометр типа «Спектр-1».
Электрическая плитка.
Пробирки и колбы мерные по ГОСТ 1770-74 и 20292-74.

Реактивы

Азотная кислота, пл. 1,4; ГОСТ 4461-77 и разбавленная 1:4.
Свинец уксуснокислый $Pb(C_2O_2H_3)_2$, ч.д.а., ГОСТ 1027-67.

Исходиый стандартный раствор свиица с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 14,35 мг уксуснокислого свинца в мерной колбе емкостью 100 мл в азотной кислоте.

Рабочие стандартные растворы с содержанием 1,0; 0,1; 0,01; 0,001 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора свинца раствором азотной кислоты 1:4.

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика рабочие стандартные растворы по 1 мл вносят в атомизатор, добавляют 5 мл воды и ана-

* — Санитарные нормы допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в почве СанПиН 42-128-4433-87 от 30 октября 1987 г., МЗ СССР.

лизируют в условиях исследования пробы. По полученным результатам строят два графика для концентрации свинца от 0,001 до 0,01 мкг/мл и от 0,01 до 0,1 мкг/мл в координатах по оси ординат $\lg \frac{J_0}{J}$ (где: J_0 — исходное показание потенциометра и J — высота зарегистрированного пика), по оси абсцисс — содержание металла, мкг.

Отбор проб

Отбор проб почвы и подготовку их к анализу проводят по ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа».

Ход анализа

Навеску почвы помещают в колбу емкостью 50—100 мл, приливают концентрированной азотной кислоты из расчета 5 мл на 1 г почвы. Колбу закрывают часовым стеклом, смесь нагревают на электроплитке до полного растворения. После охлаждения минерализат сливают в пробирку. Объем доводят до 6 мл азотной кислотой, перемешивают и анализируют в следующих условиях:

аналитическая линия свинца	— 283,3 нм
напряжение, подаваемое на лодочку	— 10 В
температура нагрева лодочки	— 1300°С.

0,5 мл минерализата вносят в графитовую лодочку и помещают в пламя, включают нагрев и фиксируют поглощение до полного испарения пробы. Одновременно проводят анализ холостой пробы. Количество свинца в пробе определяют с использованием калибровочного графика.

Расчет

Концентрацию свинца в почве (С мг/кг) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot V_1}{V_2 \cdot в}, \text{ где:}$$

а — количество свинца, найденное по графику, мкг;
V_1 — общее количество минерализата, мл;
V_2 — количество минерализата, используемое для анализа, мл;
в — вес исследуемой почвы, г.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТ-ИОНА В ПОЧВЕ*

Серная кислота, сера, сероводород, попадая в почву, превращаются в сульфаты. Предельно допустимая концентрация сульфат-иона 160 мг/кг почвы.

Принцип анализа

Определение основано на осаждении сульфат-иона хлоридом бария в солянокислом растворе с последующим определением сульфата бария весовым способом.

Нижний предел измерения 1,0 мг/кг почвы. Точность измерения ± 25%. Измеряемые концентрации от 1,0 до 1000 мг/кг почвы.

Определению мешает присутствие больших количеств кальция, ион трехвалентного железа, анион азотной кислоты. Для разложения карбонатов образцы карбонатной почвы нагревают до 900°С.

Аппаратура

Муфельная печь с терморегулятором.
Встряхиватель, ТУ 64-1-2451-78.
Тигли фарфоровые, ГОСТ 9147-73.
Фильтры «синяя лента», ТУ 6-09-1678-77.
Воронки стеклянные, ГОСТ 8613-75.
Посуда стеклянная лабораторная, ГОСТ 20292-74 и 1770-74.

Реактивы

Хлороводородная кислота, пл. 1,19, ГОСТ 3118-77 и 10% раствор в бидистиллированной воде.

Бария хлорид ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$), ГОСТ 4108-72, 10% раствор в бидистиллированной воде.

Метиловый красный (индикатор), ГОСТ 5853-51 и 0,2% раствор в 60% растворе этилового спирта.

Изменение окраски в интервале pH от 4,4 до 6,2: окраска кислотной формы индикатора — красная, щелочной — желтая.

Этиловый спирт, ГОСТ 5962-67 и 60% раствор.

Отбор проб

Отбор и подготовку проб почвы для анализа проводят по ГОСТ 17.4.4.02-84.

Ход анализа

Почву анализируют в свежем состоянии. 100 г почвы помещают в круглодонную колбу емкостью 1000 мл, приливают 500 мл бидистиллированной воды, закрывают резиновой пробкой и взбалты-

* — Санитарные нормы допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в почве СанПиН 42-128-4433-87 от 30 октября 1987 г., МЗ СССР.

вают в течение 3 минут. Вытяжку фильтруют через складчатый фильтр «синяя лента», под который подкладывается еще один фильтр меньшего диаметра. 5—50 мл фильтрата переносят в химический стакан, подкисляют 10% раствором хлороводородной кислоты до розовой окраски по метиловому красному.

Раствор нагревают до кипения и приливают к нему по каплям 10 мл горячего 10% раствора хлорида бария, тщательно размешивая палочкой каждую каплю.

Избытка HCl следует избегать, т.к. растворимость $BaSO_4$ в сильно кислом растворе значительно увеличивается.

Для определения SO_4^{-2} следует брать такое количество вытяжки, чтобы вес осадка $BaSO_4$ был не больше 0,2 г и не меньше 50 мг. Если для анализа берут 5—10 мл вытяжки, взятый объем разбавляют водой до 100 мл, чтобы провести осаждение $BaSO_4$ в разбавленном растворе, когда же берут 25 мл вытяжки, ее разбавляют до 50 мл.

В опалесцирующих вытяжках при нагревании подкисленного раствора выпадает небольшой хлопьевидный осадок скоагулировавшихся коллоидов. Осадок отфильтровывают через маленький плотный фильтр, промывают горячей дистиллированной водой, подкисленной HCl, и только после этого приступают к осаждению сульфат-иона.

Колбу покрывают часовым стеклом и кипятят 10 минут. Затем колбу ставят на кипящую водяную баню на 2 ч для отстаивания осадка и фильтруют через фильтр «синяя лента». Предварительно в воронку с фильтром наливают доверху горячей бидистиллированной воды, чтобы уменьшить поры фильтра. Если в фильтрате появится частично осадок сульфата бария, то фильтрат снова фильтруют через тот же фильтр. Осадок промывают 10 мл холодной бидистиллированной водой, подкисленной 0,5 мл 10%-ым раствором хлороводородной кислоты. Фильтр с осадком подсушивают на воронке, помещают в тигель, доведенный до постоянного веса и ставят в холодную муфельную печь, постепенно нагревая до 750°С. При этой температуре пробу выдерживают в течение 60 минут. Пробу доводят до постоянного веса и по разности весов тигля с пробой и тигля вычисляют вес сульфата бария.

Во второй пробе образца почвы определяют содержание влаги, которую учитывают при пересчете результатов на абсолютно сухую почву.

Расчет

Концентрацию сульфатов в почве (С мг/кг) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot 0{,}137}{в}, \text{ где:}$$

а — вес сульфата бария, мг;
в — вес исследуемой почвы, кг;
0,137 — коэффициент пересчета сульфата бария в серу.

Полученные результаты содержания сульфатов могут быть пересчитаны на различные формы серы:

1 мг	H_2S, мг	S, мг	SO_3^{2-}, мг	SO_4^{2-}, мг
H_2S	1	0,941	2,349	2,819
S	1,063	1,0	2,497	2,995
SO_3^{2-}	0,427	0,400	1	1,20
SO_4^{2-}	0,357	0,334	0,833	1

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В ПОЧВЕ*

H_2S. мол. масса 34,09. Газ, плотность по отношению к воздуху 1,19, температура кипения — 60,8°. Сероводород растворим в воде и в органических растворителях. Является сильным восстановителем. Водный раствор сероводорода имеет кислую реакцию и является слабой двуосновной кислотой.

Сероводород раздражает слизистые оболочки глаз, дыхательных путей, вызывая жжение, светобоязнь. При действии больших концентраций вызывает судороги.

Предельно допустимая концентрация 0,4 мг/кг почвы.

Методика предназначена для исследования почв на содержание сероводорода в местах, где постоянно имеется загрязнение нефтепродуктами, в прибрежной почве рек и других водоемов, куда сбрасываются сточные воды, загрязненные нефтепродуктами.

Принцип анализа

Определение основано на окислении сероводорода йодом, выделившимся при взаимодействии йодида калия с перманганатом калия в кислой среде.

Нижний предел измерения 0,34 мг/кг почвы. Точность измерения ± 25%. Измеряемые концентрации от 0,34 до 2000 мг/кг.

---

* — Санитарные нормы допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в почве СанПиН 42-128-4433-87 от 30 октября 1987 г., МЗ СССР.

Аппаратура

Аппарат для встряхивания, ТУ 64-1-2451-78.

Бумага фильтровальная.

Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 20292-74, ГОСТ 1770-74, ГОСТ 8613-75.

Реактивы

Калия перманганат ($KMnO_4$), ГОСТ 20490-75, х.ч., 0,01 М раствор.

Натрия тиосульфат ($Na_2S_2O_3$), ТУ 6-09-2540, 0,005 М раствор. Готовят растворением 0,79 г $Na_2S_2O_3$ в колбе емкостью 1 л в бидистиллированной воде.

Серная кислота, пл. 1,84, ГОСТ 4204-77, разбавленная 1:3.

Калия йодид, ГОСТ 4232-74, х.ч., 10% раствор.

Крахмал растворимый, ГОСТ 10168-76, 1% раствор.

Растворы готовят на бидистиллированной воде.

Отбор проб

Отбор проб почвы проводится по ГОСТ 17.4.4.02-84. Проба может сохраняться не более 6 часов в герметично закрытой скляике.

Ход анализа

100 г почвы помещают в коническую колбу, приливают 200 мл бидистиллированной воды, колбу закрывают и встряхивают в течение 3-х минут. Затем вытяжку фильтруют через складчатый фильтр. 100 мл фильтрата вносят в коническую колбу, подкисляют несколькими каплями раствора серной кислоты, приливают 1 мл 10% раствора йодида калия, взбалтывают и приливают из бюретки 0,01 н раствор перманганата калия до появления желтого окрашивания. Избыток йода оттитровывают 0,01 н раствором тиосульфата натрия, прибавляя к концу титрования несколько капель 1% раствора крахмала. Разность между количеством прилитого 0,01 и раствора перманганата калия и раствором тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, соответствует количеству 0,01 и раствора йода, пошедшего на окисление сероводорода в 100 мл фильтрата, 1 мл 0,01 н раствора йода соответствует 0,17 мг сероводорода.

Пример расчета

Например, разность между количеством 0,01 н раствора перманганата калия и раствором тиосульфата натрия, пошедших на титрование равно 3 мл. Следовательно. количество сероводорода составляет 0,17 мг $H_2S \cdot$ 3 мл = 0,51 мг H_2S, содержащегося в 100 мл фильтрата. В 200 мл фильтрата или в 100 г почвы содержится 1,02 мг H_2S. Отсюда концентрация сероводорода в почве (С мг/кг) составляет:

$$C = \frac{1000 \cdot 1{,}02}{100} = 10{,}2 \text{ мг/кг}$$

Примечание

Одновременно с анализом из образца почвы отбирают пробу и определяют в ней содержание влаги для пересчета результата на абсолютно сухую почву.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТИРОЛА (винилбензол, фенилэтилен) В ПОЧВЕ*

$C_6H_5CH = CH_2$. Мол. масса 104,15. Жидкость, температура кипения 145,2°, температура плавления 30,63°, плотность 0,906 при 20°. Хорошо растворим в четыреххлористом углероде, ацетоне, этиловом, метиловом спиртах, в бензоле, в 100 г воды растворяется при 20° 0,125 г стирола. Под действием солнечного света и кислорода воздуха стирол полимеризуется в полистирол. Реакция полимеризации ускоряется с повышением температуры.

Стирол обладает наркотическими свойствами и действует на кроветворные органы и на слизистые оболочки.

Предельно допустимая концентрация 0,1 мг/кг почвы.

Принцип анализа

Определение основано на извлечении стирола из почвы органическими растворителями, концентрировании, газохроматографическом анализе на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Нижний предел измерения 0,005 мкг. Измеряемые концентрации от 0,05 до 0,5 мг/кг почвы. Точность измерения ± 25%.

Определению не мешают бензол, толуол, изопропилбензол, α-метилстирол, о,- м-, п-ксилолы.

Аппаратура

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка из нержавеющей стали длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм.

Почвенный бур.

Аппарат для встряхивания.

Прибор для перегонки жидкостей или ротационный вакуумный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-74.

Вакуумный водоструйный насос, ГОСТ 10696-75.

Баня водяная.

Микрошприц МШ-10.

Лупа измерительная, ГОСТ 8309-75.

Секундомер, ГОСТ 5072-67.

Фильтры бумажные.

Посуда лабораторная стеклянная, ГОСТ 1779-74, 20292-80.

Пробирки центрифужные, объемом 10 мл с ценой деления 0,1 мл.

---

* — Санитарные нормы допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в почве СанПиН 42-128-4433-87 от 30 октября 1987 г., МЗ СССР.

Реактивы

Стирол, ГОСТ 10003-76, перегнанный при 145,2°С.

Спирт этиловый 96°, ГОСТ 5963-67.

Петролейный эфир фракции 29-52°С, перегнанный.

Диэтиловый эфир, ГОСТ 6265-52.

Сульфат натрия по ГОСТ 4166-76, х.ч., безводный.

Хроматон N—AW, зернением 0,20-0,25 мм, силанизированный ДМСS, инертный носитель.

Полиэтилегликоль 20000(ПЭГ) — неподвижная жидкая фаза.

Хлороформ, х.ч., по ГОСТ 3160-54.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Газообразные: водород по ГОСТ 3022-70, азот по ГОСТ 9293-74, воздух по ГОСТ 11882-74 в баллонах с редукторами.

Исходный стандартный раствор стирола с концентрацией 1 мг/мл готовят растворением навески в этиловом спирте в мерных колбах емкостью 50 мл.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 10 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора стирола дистиллированной водой.

Насадка для заполнения хроматографической колонки состоит из ПЭГ 20000, нанесенного в количестве 15% от веса носителя на хроматон N—AW.

Полиэтиленгликоль растворяют в хлороформе и в полученный раствор вносят твердый носитель. Раствора должно быть достаточно, чтобы полностью смочить носитель. Смесь осторожно встряхивают или слегка перемешивают до улетучивания основного количества растворителя. Остатки растворителя удаляют выпариванием на водяной бане.

Сухой насадкой заполняют хроматографическую колонку, которую предварительно промывают хромовой смесью, водой, спиртом, бензолом, высушивают и продувают сухим воздухом или азотом. Заполнение колонки проводят под вакуумом. Заполненную колонку с обоих концов закрывают стеклянной ватой, помещают в термостат хроматографа, не присоединяя к детектору, и кондиционируют первые 2 часа при 50°С, затем 2 часа при 100°С и 7 часов при 170°С в токе газа-носителя. После этого колонку подсоединяют к детектору, тренируют при рабочем режиме прибора, записывают «нулевую линию». При отсутствии мешающих влияний на хроматограмме колонка готова для анализа проб.

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартных образцов. Для чего в ряд колб емкостью 250 мл вносят по 100 г контрольной почвы, на которую наносят стандартный раствор в соответствии с таблицей и дистиллированную воду, постепенно пропитывая почву.

Шкала стандартов для определения стирола

Реактивы	Номера стандартов										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Стандартный раствор с содержанием 10 мкг/мл стирола, мл	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Дистиллированная вода, мл	5	9,5	9	8,5	8	7,5	7	6,5	6	5,5	5
Содержание стирола в стандартном образце, мкг	0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0

Колбы закрывают пробками и встряхивают для перемешивания почвы со стандартным раствором и оставляют на 3—4 часа. Затем контрольные пробы анализируют аналогично пробам. По 1 мкл экстракта из каждого стандартного образца вводят в испаритель и хроматографируют в условиях анализа пробы. По полученным средним данным из 5 определений для каждого образца строят калибровочный график зависимости площади пика от количества стирола.

Отбор проб

Отбор проб почвы проводят по ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почва. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа». Пробу почвы в количестве 1 кг помещают в герметичную емкость из стекла или пластмассы. Пробу анализируют в день отбора, хранение возможно в течение 1-2 суток при температуре не выше 2—3°С.

Ход анализа

100 г почвы помещают в колбу с притертой пробкой, заливают 50 мл петролейного или диэтилового эфира и устанавливают на аппарат для встряхивания в течение 10 минут. Затем экстракт сливают в другую колбу, профильтровывая через бумажный пористый фильтр с 5 г безводного сульфата натрия (для осушки от влаги). Пробы еще 2 раза экстрагируют по 5 минут с 30 мл эфира. Объединенные экстракты концентрируют в приборе для перегонки жидкостей с дефлегматором при температуре не выше 50°С. Отгон избытка растворителя ведут под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом, до объема 6—8 мл. Затем переносят в центрифужную пробирку и упаривают под тягой до 1 мл. Перед анализом включают хроматограф в соответствии с инструкцией и выводят на рабочий режим:

температура термостата — 100°С;
температура испарителя — 150°С;
скорость газа-носителя (азота) — 20 мл/мин;
скорость водорода — 25 мл/мин;
скорость воздуха — 200 мл/мин;
скорость диаграммной ленты — 240 мм/час.

Время удерживания стирола 6 мин. 20 с. Время выхода петролейного эфира — 2 мин. 10 с.

Пробу в количестве 1 мкл вводят микрошприцем через испаритель в хроматографическую колонку. На полученной хроматограмме измеряют площади пиков анализируемых веществ и по калибровочному графику находят содержание стирола в пробе.

Расчет

Концентрацию стирола в почве (С мг/кг) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot V}{в \cdot V_1} \cdot \frac{100}{100-e}$$, где:

а — количество стирола в пробе. мкг;
V — объем экстракта, мл;
V_1 — объем экстракта, вводимого в прибор для анализа, мл;
е — влажность почвы, %;
в — навеска исследумой почвы, г;
$\frac{100}{100-e}$ — коэффициент пересчета на абсолютно сухую почву.

Определение влажности почвы*

При исследовании почвы на содержание вредных примесей возникает необходимость определения ее влажности. В этом случае 1,5—50 г почвы помещают в стаканчики, доведенные до постоянного веса и закрывают крышками. Для глинистых, высокогумусных почв с высокой влажностью достаточна навеска массой 15—20 г, для легких почв с невысокой влажностью — 40—50 г. Масса навесок органогенных почв варьирует в широких пределах от 15 до 50 г в зависимости от влажности почвы. Определение выполняют в двухкратной повторности. Взвешивание выполняют с погрешностью не более 0,1 г. Стаканчик с пробой открывают и вместе с крышкой помещают в сушильный шкаф. Нагревают при температуре 105 ± 2°С. Загипсованные почвы нагревают при 80 ± 2°С в течение 8 часов. При 105 ± 2°С песчаные почвы высушивают в течение 3-х часов, остальные в течение 5 часов. Последующее высушивание проводят в течение 1 часа для песчаных почв и 2 часов для остальных почв.

После каждого высушивания стаканчики с почвой закрывают крышками, охлаждают в эксикаторе с хлористым кальцием и взве-

* — Санитарные нормы допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в почве СанПиН 42-128-4433-87 от 30 октября 1987 г., МЗ СССР.

шивают с погрешностью не более 0,1 г. Высушивания и взвешивания прекращают, если разность между повторными взвешиваниями не превышает 0,2 г.

Влажность почвы W в процентах вычисляют по формуле:

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0 - m} \cdot 100\%, \text{ где:}$$

m_1 — масса влажной почвы со стаканчнком и крышкой, г;
m_0 — масса высушенной почвы со стаканчиком и крышкой, г;
m — масса пустого стаканчика с крышкой, г.

Вычисление W производят точностью 0,1%. Допустимые расхождения двух параллельных определений 10% от среднего арифметического повторных определений. При расхождении результатов двух параллельных более, чем на 10%, следует увеличить количество определений до трех и более, обратив повышенное внимание на соблюдение правил отбора средней пробы.

При необходимости проведения пересчета с воздушно-сухой почвы на абсолютно-сухую определение гигроскопической влажности проводят также как описано выше.

МЕТОДИКА УСКОРЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ (ВОДАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ПОЧВАХ) МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ*

Сущность метода. Сущность метода заключается в экстракцин эмульгированных, растворенных и сорбированных нефтепродуктов четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении нефтепродуктов от других классов органических соединений на колонке, заполненной окисью алюминия; количественном определении нефтепродуктов методом инфракрасной спектрофотометрии на ИК-фотометре аппаратуры типа АН-1, АНВП-79 или аналогичного прибора.

Принятая терминология. Нефтепродукты, согласно принятому в анализе вод определению — это сумма неполярных и малополярных соединений, извлекаемых экстракцией различными растворителями и отделяемыми хроматографически от полярных соединений, то есть по существу это сумма углеводородов (алифатических, алициклических, ароматическнх).

Экстракция — процесс извлечения органических соединений путем перемешивания среды с экстрагентом, при этом и нефтепродукты и полярные вещества растворяются в используемом растворителе.

---

* — Методы определения нефтепродуктов в почвах, временно «Согласовано» зам. Главного государственного санитарного врача Российской Федерации Подуновой Л.Г. № 10РЦ-167 от 12 февраля 1993 г.

Экстрагент — растворитель, при помощи которого происходит извлечение органических соединений из среды. В данной методике используется четыреххлористый углерод (CCl_4).

Экстракт — раствор нефтепродуктов и полярных соединений в экстрагенте, получившийся в результате экстракции.

Элюат — раствор, пропущенный через хроматографическую колонку с окисью алюминия и не содержащий полярных соединений, то есть согласно принятой терминологии — раствор нефтепродуктов.

Отбор и хранение проб

Отбор и хранение проб воды по ГОСТ 17.1.4.01-80.

Отбор и хранение проб почвы по ГОСТ 17.4.3.01-83.

Отбор и хранение проб донных отложений согласно «Методическим указаниям по определению загрязняющих веществ в морских донных отложениях». Выпуск 43.

Москва, Московское отделение гидрометеоиздат, 1979.

Аппаратура, материалы, реактивы

— Спектрофотометр инфракрасный с областью измерения 2500—3500 $см^{-1}$ с кварцевыми кюветами общим объемом 30 мл от спектрофотометров СФ-4а, СФ-16. Допускается применять анализатор содержания нефтепродуктов в сточных водах переносной типа АНВП-79 при условии построения градуировочного графика в соответствии с требованиями стандарта, а также его модифицированный вариант — анализатор АН-1;

— весы аналитические;

— мензурки 250, 500 и 1000 по ГОСТ 1770-74;

— цилиндры 2—5, 2—25, 2—50, 2—250, 2—1000 по ГОСТ 1770-74;

— колбы 2—5—2, 2—25—2, 2—50—2 и 2—100-2 по ГОСТ 1770-74;

— пипетки 5—2—2, 6—2-10 по ГОСТ 20292-74;

— воронки ВД-1-250 ХС, ВД-3-2000 ХС, ВД-1-1000 ХС или ВД-3-100 ХС по ГОСТ 25336-82;

— пробирки вместимостью 15—20 мл;

— фарфоровые ступки с пестиком;

— сито — 1 мм;

— углерод четыреххлористый по ГОСТ 202288-74.

«х.ч» или «ч.д.а.» Проверку спектральной чистоты CCl_4 проводят на фотометре, выставив нулевое показание по пустой кювете. Затем заполняют кювету четыреххлористым углеродом. Его спектр не должен иметь полосы поглощения в области 2700—3100 $см^{-1}$. Если показание на шкале превышает 20 делений, то CCl_4 очищают, пропуская через колонку с окисью алюминия, подготовленную по пункту 4.2.

— Алюминий окись, «ч.д.а». Перед употреблением прокаливают при температуре 600°С в течение 4 часов, после чего добавляют

дистиллированную воду в количестве 3% масс и выдерживают в течение суток.

— Уголь активный типа БАУ.

— Кислота серная по ГОСТ-4204-77 концентрированная, разбавленная 1:10 по объему.

— Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166-76, «х.ч.» или «ч.д.а.».

— Бензол по ГОСТ 5955-75

— Цетан эталонный по ГОСТ 5.3.94-70

— Цетан эталонный по ГОСТ 12525-67

— Изооктан эталонный по ГОСТ 5.3.94-70

— Волокно стеклянное по ГОСТ 10727-73.

Подготовка к анализу

Калибровка фотометра.

Для калибровки фотометра используют трехкомпонентную смесь углеводородов (в % мас.) изооктана — 37,5, цетана — 37,5 и бензола — 25.

Раствор I, содержащий 50 г углеводородов в 1 л CCl_4, готовят в мерной колбе вместимостью 100 мл, внося пипетками 2,7 мл изооктана; 2,4 мл цетана и 1,4 мл бензола и добавляя четыреххлористый углерод до метки.

Раствор II, концентрация 1 г/л готовят в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавлением 2 мл раствора четыреххлористым углеродом до метки.

Серию растворов для калибровки фотометра готовят разбавлением 2,5; 5,0; 7,5; 10 мл раствора II четыреххлористым углеродом в мерных колбах вместимостью 100 мл. В полученных растворах концентрация углеводородов составляет 25, 50, 75, 100 мг/л.

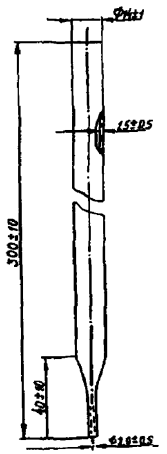
Исходный четыреххлористый углерод заливают в кювету и выставляют нулевое показание. Затем заливают в кювету раствор углеводородов 100 мг/л и выставляют показание 100. После этого последовательно заливают в кювету растворы 25, 50 и 75 мг/л и проводят измерения. Если отклонения от расчетных значений не превышают $\pm$ 4 мг/л, при анализе используют показания прибора. В противном случае строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию растворов в мг/л, а на оси ординат показания прибора.

Допускается использовать при калибровке прибора растворы топлив, масел и других углеводородов, содержащихся в анализируемых пробах.

Подготовка хроматографической колонки

В нижнюю часть хроматографической колонки (см. рис.) помещают слоем в 0,5 см стекловолокно или вату, предварительно промытые в четыреххлористом углероде и высушенные. Через воронку в колонку засыпают 2 г окиси алюминия.

Окись алюминия в колонке используют от 1 до 5 раз в зависимости от степени загрязнения образцов.



Колонка для хроматографического разделения нефтепродуктов

Все работы с четыреххлористым углеродом должны проводиться в вытяжном шкафу. При этом необходимо выполнять общие правила техники безопасности работы с органическими растворителями.

Работу на аппаратуре АН-1, АНВП-79 следует проводить в соответствии с инструкцией, прилагаемой к анализатору.

Проведение анализа вод

Пробу воды заливают в экстрактор, при этом для диапазона 0—1,0 мг/л используют экстрактор вместимостью 2,5 л, для других диапазонов используют экстрактор меньшего объема. Доза воды для диапазона содержаний 0—10 мг/л составляет 200—500 мл, а для диапазона 0—1,0 мг/л — 2000 мл. При высоких содержаниях нефтепродуктов посуда из-под пробы промывается дозированным объемом четыреххлористого углерода. Для низких концентраций допускается отмерять дозу воды, наливая отобранные пробы после перемешивания из бутылей в мерные цилиндры без промывания посуды четыреххлористым углеродом.

Затем заливают в экстрактор серную кислоту в количестве, указанном в таблице. Операция ввода кислоты может быть исключена, если в процессе экстракции четыреххлористым углеродом не образуется стойких эмульсий.

После этого с помощью цилиндра вводят в экстрактор экстрагент в количестве указанном в таблице.

Включают экстрактор на 6 минут, затем отстаивают в течение 10 мин. Нижний слой экстракта в количестве 10—12 мл сливают в пробирку или стаканчик, не допуская попадания капель воды. Экстракт затем заливают в кювету, проводят измерения и определяют показания фотометра на соответствующем диапазоне. Экс-

тракт из кюветы, а также остатки экстракта, слитые из экстрактора, заливают в хроматографическую колонку с окисью алюминия. Полученный элюат заливают в кювету и измеряют показания фотометра. Если экстракт поглощает более 80% инфракрасного излучения, его разбавляют чистым четыреххлористым углеродом.

Условия анализа вод

Диапазон, мг/л	Объем пробы, мл	Объем кислоты, мл	Объем экстрагента, мл
0—1000	5	0,2	50
0—100	20	0,2	20
0—10,0	200	2	20
0—1,5	2000	20	20

При работе на аппарате АН-1 содержание нефтепродуктов в мг/л на световой шкале, при работе с АНВП-79 рассчитывается по формуле:

$$C = \frac{n \cdot V_{CCl_4}}{K \cdot V_{H_2O}}, \text{ где:}$$

n — показания фотометра;
V_{CCl_4} — объем экстрагента, мл;
V_{H_2O} — объем пробы воды, мл;

$K = 0{,}92$ при $\frac{V_{CCl_4}}{V_{H_2O}} < 0{,}1$;

$K = 1{,}95$ при $\frac{V_{CCl_4}}{V_{H_2O}} > 0{,}1$.

Проведение анализа грунтов и почв. Влажные грунты и почвы высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Измельчают в фарфоровой чашке со ступкой или на специальном истирателе. Просеивают через сито 1 мм.

Для анализа грунтов используют экстрактор на 0,25 л. Определенную навеску грунта всыпают в снятый со стойки экстрактора стакан, туда заливают требуемый объем четыреххлористого углерода. Рекомендованные навески грунта P и объемы четыреххлористого углерода V при различных содержаниях нефтепродуктов C приведены в таблице.

Условия анализа грунтов

С, % масс	Р, г	мл
0,025	10	25
0,02—0,25	1	25
0,2—2,5	0,2	50
2—10	0,1	100

Стакан закрепляют на стойке и включают на 5 мин экстрактор. После 10-минутного отстаивания стакан снимают со стойки и сливают сверху экстракт через бумажный или стеклянный фильтр № 1 в пробирку. Затем заливают экстракт в кювету и определяют показания фотометра — суммарное содержание экстрагированных органических соединений, т.е. полярных и нефтепродуктов находят по формуле:

$$C_c = \frac{n_c \cdot V}{P} \cdot 10^{-4} \% \text{ масс, где:}$$

n_c — показание фотометра;
V — объем CCl_4 при анализе, мл;
P — навеска грунта, г.

Экстракт из кюветы и остатки экстракта пропускают через хроматографическую колонку с окисью алюминия. Затем заполняют кювету и определяют показания фотометра $n_н$ и рассчитывают содержание нефтепродуктов по формуле:

$$C_н = \frac{n_н \cdot V}{P} 10^{-4} \% \text{ масс.}$$

Характеристика метода. В соответствии с ОСТ 38.01.378-85 «Охраиа природы. Гидросфера. Метод определения содержания нефтепродуктов в сточных водах». Метрологические характеристики метода должны соответствовать с доверительной вероятностью 0,95 величинам, представленным в таблице

Метрологические параметры

	Диапазон измерений, мг/л	Сходимость метода, %	Воспроизводимость метода, %
dr = 40 мм	0—1,0	60	80
	0—10	50	60
	0—100	30	40

За нормирующее значение принимается среднеарифметический результат измерений.

Чувствительность анализа для вод составляет $3 \cdot 10^{-2}$ мг/л, для грунтов $5 \cdot 10^{-4}$ % масс.

Методы определения токсичных веществ в почвах

Определяемое вещество	Метод определения	Нижняя граница определяемых концентраций, мг/кг	Литература
Свинец	полярографический	10,0	1
	атомно-абсорбционный	12,0	5
Хром (IY)	полярографический	0,1	1
	атомно-абсорбционный	2,0	5
Ртуть	беспламенный атомно-абсорбционный	0,015	10
	атомно-абсорбционный (холодным атомным паром)	0,006	5
	спектрофотометрический	$1 \cdot 10^{-5}$ % в пробе	1
Марганец	фотометрический	166,0	3 и 11
Ванадий	фотометрический		3
Мышьяк	бумажная хроматография	0,001	2 и 5
Сурьма	спектральный	0,0001%	4
Кобальт (подвижные формы)	фотометрический	0,08	5, 11
Медь	атомно-абсорбционный	2,0	4
	фотометрический	2,5	11
Никель	атомно-абсорбционный	3,36	4

Определяемое вещество	Метод определения	Нижняя граница определяемых концентраций, мг/кг	Литература
Цинк	атомно-абсорбционный	18,4	4
Фтор (подвижные формы)	фотометрический нонселективный	3,0 2,0	5 5
Фосфор (общий)	фотометрический	25,0	3 и 9
Сульфат-ион Нитраты	весовой ионселективный фотометрический	1,0 2,0 25,0	5 4 4
Сероводород	*титрометрический*	0,34	5
Формальдегид	колориметрический	0,05	2 и 5
Ацетальдегид	титрометрический	0,25	4
Бензол	газовая хроматография	0,01	4
Толуол	газовая хроматография	0,01	4
Изопропилбензол	газовая хроматография	0,01	3
-метилстирол	газовая хроматография	0,01	3
Стирол (виниlбензол, фенилэтилен)	газовая хроматография	0,05	5
О,-м,-п-ксилолы	газовая хроматография	0,05	5

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве, Москва, 1979 г., утв. Минздравом СССР № 1968-79 от 21.02.79 г.

2. Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК), Москва, 1980 г., утв. Минздравом СССР № 2264-80 от 30.10.80 г.

3. Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК), Москва, 1982 г., утв. Минздравом СССР № 2543-82 от 30.04.82 г.

4. Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК), Москва, 1985 г., утв. Минздравом СССР № 3210-85 от 01.02.85 г.

5. Санитарные нормы допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в почве, Москва, 1988 г., утв. Минздравом СССР № 4433-87 от 30.10.87, СанПиН 42-128-4433-87.

6. Методические указания по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами, Москва, 1987 г., утв. Минздравом СССР № 4266-87 от 13.03.87 г.

7. ГОСТ 17.4.1.03-84 «Охрана природы. Почвы. Термины и определения химического загрязнения».

8. ГОСТ 17.4.3.01-83 (СТ СЭВ 3847-82) «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб».

9. ГОСТ 26261-84 «Почвы. Методы определения валового фосфора и валового калия».

10. Методические указания по определению массовой концентрации ртути в воде водоемов для культурно-бытового и хозяйственно-питьевого назначения, в сточных водах, в атмосферном воздухе, в воздухе рабочей зоны, в почве, Москва, 1986 г., утв. Минздравом СССР № 4242-87 от 08.01.87 г.

11. Методические рекомендации по гигиенической оценке дефицита микроэлементов (кобальта, меди и марганца) в различных типах почв и оптимизации их содержания в объектах окружающей среды, Москва, 1976 г., утв. Минздравом СССР № 1403-76.

12. Методические указания по определению низких концентраций токсичных и особо токсичных веществ в различных средах и степени миграции (в различных формах) этих веществ в окружающей среде, Москва, 1986 г., утв. Минздравом СССР № 3901-85 от 06.06.85 г.

13. Руководство по санитарной охране почвы, под общей редакцией Н.Д.Лоранского, М., «Медицина», 1972 г.

14. Методы гигиенических исследований. А.А.Минх, «Медицина», 1971 г.

15. Методика ускоренного определения содержания нефтепродуктов в различных средах (водах, донных отложениях, почвах) методом инфракрасной спектрофотометрии, Москва, 1993 г., временно согласованна зам. Главного государственного санитарного врача Российской Федерации Л.Г.Подуновой № 10РЦ-167 от 12.02.93 г.

СОДЕРЖАНИЕ

стр.

Введение 3
Термины и определения химического загрязнения 4
Классификация химических веществ для контроля загрязнения 9
Общие требования к отбору проб почвы 10
Оценка степени опасности загрязнения почвы химическими веществами 11
Гигиеническая оценка почв, используемых для выращивания сельскохозяйственных растений 13
Гигиеническая оценка почв населенных пунктов 19
Методы определения химических веществ в почве 24
Методика определения мышьяка в почве 24
Методика определения формальдегида в почве 28
Методика определения марганца в почве 31
Методика определения ванадия в почве 35
Методика определения изопропилбензола и альфаметилстирола в почве 39
Методика определения ацетальдегида в почве 42
Методика определения бензола и толуола в почве 45
Методика определения сурьмы в почве (валовое содержание) 48
Методика определения меди, никеля, цинка (подвижные формы) в почве 51
Методика определения микроэлементов в почвах 55
Методические указания по определению массовой концентрации ртути в воде водоемов для культурно-бытового и хозяйственно-питьевого назначения, в сточных водах, в атмосферном воздухе, в воздухе рабочей зоны, в почве 61
Методические указания по измерению массовой концентрации ртути в почве . . 62
Методика определения нитратов в почве (ионселективный метод) 65
Методика определения жидких комплексных удобрений (ЖКУ) с добавками марганца в почве 67
Методика определения комплексных гранулированных азотно-калийных минеральных удобрений (КГУ) в почве 70
Методика определения нитратов в почве (фотоколориметрический метод) 71
Методика определения фосфора (общего) в почве 74
Методы определения валового фосфора и валового калия 77
Методика определения кобальта (подвижные формы) в почве 86
Методика определения фтора (подвижные формы) в почве (фотометрический метод) 89
Методика полярографического определения хрома в почве 92
Методика определения хрома (подвижные формы) в почве (атомно-абсорбционный метод) 95
Методика определения фтора (водорастворимые подвижные формы) в почве (ионселективный метод) 96
Методика определения о—м—п-ксилолов (орто-, мета-, пара-ксилолы) в почве 101
Методика спектрофотометрического определения ртути в почве 104
Методика определения ртути в почве (атомно-абсорбционный метод) 106
Методика полярографического определения свинца в почве 108
Методика определения свинца в почве (атомно-абсорбционный метод) 111
Методика определения сульфат-иона в почве 113
Методика определения сероводорода в почве 115
Методика определения стирола (винилбензол, фенилэтилен) в почве 117
Методика ускоренного определения содержания нефтепродуктов в различных природных средах (водах, донных отложениях, почвах) методом инфракрасной спектрофотометрии 121
Методы определения токсичных веществ в почвах 127
Список литературы 129

Заказ 202 Тираж 1000 экз.
gost.e-ecolog.ru
...тано в типографии ЦНИИ "Электроника"