МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ХИМИЗАЦИИ С ГОСХИМКОМИССИЕЙ МСХ РФ

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АГРОХИМИЧЕСКОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
(ЦИНАО)

УТВЕРЖДАЮ

Зам. министра сельского
хозяйства Российской Федерации
_____А.Г.Ефремов

"26" февраля 1993 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ В ПОЧВАХ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Москва - 1993

gost.e-ecolog.ru

Методические указания разработаны по заказу Главного управления химизации с Госхимкомиссией МСХ РФ сотрудниками Центрального научно-исследовательского института агрохимического обслуживания сельского хозяйства (ЦИНАО) канд.биол.наук Н.А.Чеботаревой и Г.В.Нестеровой.

Методические указания предназначены для проектно-изыскательских станций химизации и центров агрохимической службы Российской Федерации при проведении работ по экологическому мониторингу почв.

Отзывы и замечания просим высылать по адресу: 127550, Москва, ул. Прянишникова,31, корп. 2, ЦИНАО.

©Центральный научно-исследовательский институт агрохимического обслуживания сельского хозяйства (ЦИНАО), 1993 г.

ВВЕДЕНИЕ

Никель относится к классу опасных загрязняющих веществ, содержание которых в окружающей среде, в том числе в почвах, подлежит контролю.

В соответствии с существующими требованиями [1] методы определения загрязняющих веществ должны обеспечивать количественное определение концентрации загрязняющего вещества на порядок ниже предельно допустимой. Прямой атомно-абсорбционный метод с пламенной атомизацией, рекомендованный для определения подвижных соединений никеля в почвах [2], позволяет определять подвижный никель на уровне предельно допустимой концентрации (ПДК). Определение этого показателя при концентрациях на порядок ниже, а тем более на фоновом уровне, прямым методом невозможно из-за недостаточной чувствительности.

В настоящих методических указаниях наряду с прямым атомно-абсорбционным методом предлагается метод экстракционно-атомно-абсорбционного определения подвижного никеля, основанный на образовании комплекса никеля с диэтилдитиокарбаматом, экстракции его эфиром и определении непосредственно в органическом экстракте. Применение экстракционного концентрирования позволяет повысить чувствительность анализа в 30 раз, что обеспечивает возможность определения никеля при фоновом уровне содержания с достаточной точностью.

Извлечение подвижных соединений никеля из почв предлагается проводить, используя не индивидуальный [2], а групповой экстрагент - ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,8, применяемый для извлечения подвижных соединений цинка, меди, кобальта, кадмия, свинца и других элементов. Унификация процедуры извлечения, а также экстракционного концентрирования никеля и других тяжелых металлов позволяет значительно повысить производительность аналитических работ при экологическом обследовании почв.

Количества никеля, извлекаемые из почв групповым и индивидуальным экстрагентами, связаны уравнением линейной регрессии и тесно коррелируют ($r \approx 0{,}99$). Благодаря этому результаты анализа, полученные с применением группового экстрагента, после соответствующего пересчета можно сравнивать с ПДК, разработанной для индивидуального экстрагента [2].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ В ПОЧВЕ

1. Сущность метода

Подвижные соединения никеля извлекают из почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4,8. Отношение почвы к раствору 1:10 для минеральных и 1:20 для органогенных (торфяных) почв. Время взаимодействия – 1 ч при взбалтывании на ротаторе. В вытяжке никель определяют методом атомно-абсорбционной спектроскопии. При повышенном уровне содержания и загрязнения почвы этим элементом определение проводят прямым методом, при фоновом уровне содержания применяют предварительное экстракционное концентрирование. Способ концентрирования основан на образовании комплекса никеля с диэтилдитиокарбаматом при исходном pH вытяжки и экстракции его изо-амилацетатом или бутилацетатом. Определяют никель непосредственно в органическом экстракте.

Влияние неселективного поглощения света при прямом определении устраняют с помощью корректора фонового поглощения или учитывают по непоглощаемой линии.

2. Аппаратура, материалы, реактивы

Сушилка почвенных проб СП-1М.

Пробоизмельчитель почвенный ПИ-2 или ступка фарфоровая с пестиком.

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

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

Ротатор с оборотом на 360^0 и частотой вращения 30–40 $мин^{-1}$ или взбалтыватель с возвратно-поступательным движением и частотой колебаний не менее 75 $мин^{-1}$.

Кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов, или колбы конические вместимостью 250 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Установки фильтровальные десятипозиционные или воронки стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336.

pH-метр с погрешностью измерения не более 0,1 pH.

Дозатор с погрешностью дозирования не более 2%, выполненный из материалов, устойчивых к действию применяемого реактива и не загрязняющих его никелем, или цилиндр мерный вместимостью 250 $см^3$ по ГОСТ 1770 для дозирования 150 $см^3$ экстрагирующего раствора.

Атомно-абсорбционный спектрометр.

Лампа с полым катодом для определения никеля.

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

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

Колбы мерные с притертыми пробками вместимостью 100, 250 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770.

Воронки делительные вместимостью 250 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Пробирки со шлифом вместимостью 5 или 10 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Дозатор с погрешностью дозирования не более 1%, выполненный из материалов, устойчивых к действию применяемого реактива и не загрязняющих его никелем, или цилиндр мерный вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 1770 для отмеривания 100 $см^3$ вытяжки.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1%, выполненные из материалов, устойчивых к действию применяемых реактивов и не загрязняющих их никелем, или бюретки с краном 2-го класса точности вместимостью 50 $см^3$ по ГОСТ 20292 для дозирования реактивов в объеме 10 $см^3$.

Пипетки 2-го класса точности вместимостью 2, 10 $см^3$ и бюретка с краном 2-го класса точности вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 20292 для отмеривания стандартных растворов.

Фильтры обеззоленные "белая лента" диаметром 15 см или бумага фильтровальная лабораторная марки ФНС по ГОСТ 12026. Фильтры, загрязненные никелем, промывают горячей соляной кислотой, разбавленной дистиллированной водой 1+100, дважды заполняя ею фильтры, вложенные в воронки. Затем фильтры промывают от кислоты бидистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге и высушивают на воздухе или в сушильном шкафу при температуре не выше 95°С.

Бумага индикаторная универсальная для определения pH 1-10.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч., разбавленная дистиллированной водой 1+100 по объему.

Кислота уксусная по ГОСТ 18270, ос.ч. или кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61, х.ч.

Аммиак водный по ГОСТ 24147, ос.ч. или по ГОСТ 3760, х.ч.

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

Изо-амиловый эфир уксусной кислоты (изо-пентилацетат) по ТУ 6-09-1240, ч. или бутиловый эфир уксусной кислоты по ГОСТ 22300, ч.

Никель сернокислый 7-водный по ГОСТ 4465, х.ч.

Кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Вода бидистиллированная.

Примечание. Для проведения анализа пригоден комплект оборудования для определения микроэлементов в почвах КОМИ-П.

3. Подготовка к анализу

3.1. Подготовка почвы к анализу

Образцы почвы, поступающие на анализ, доводят до воздушно-сухого состояния в сушилке почвенных проб с подогревом воздуха не выше 40°С или в хорошо вентилируемом помещении при комнатной температуре. Высушенные образцы измельчают на почвенном пробоизмельчителе или в ступке и просеивают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1-2 мм. Подготовленные почвенные образцы хранят в коробках.

3.2. Приготовление экстрагирующего раствора - ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 4,8.

Раствор готовят из уксусной кислоты и аммиака из расчета 108 $см^3$ раствора уксусной кислоты с массовой долей 98% и 75 $см^3$ раствора аммиака с массовой долей 25% на 1000 $см^3$ получаемого раствора. Измеряют ареометром плотности имеющихся реактивов и по справочным таблицам находят массовые доли уксусной кислоты и аммиака в весовых процентах. Если найденные значения массовых долей отличаются от вышеуказанных, объемы реактивов, необходимые для приготовления буферного раствора, вычисляют по формуле:

$$V_2 = V_1 \frac{C_1 \cdot d_1}{C_2 \cdot d_2},$$

где V_2 - искомый объем реактива, $см^3$;

V_1 – заданный объем реактива, $см^3$;

C_1 – заданная массовая доля вещества, %;

d_1 – плотность, соответствующая заданной массовой доле вещества, $г/см^3$;

C_2 – найденная массовая доля вещества, %;

d_2 – плотность, соответствующая найденной массовой доле вещества, $г/см^3$.

Найденные объемы уксусной кислоты и аммиака приливают к 500–600 $см^3$ бидистиллированной воды и доводят объем раствора бидистиллированной водой до 1000 $см^3$.

Проверяют pH полученного раствора и в случае отклонения от 4,8 доводят до этого значения добавлением уксусной кислоты или аммиака.

3.3. Приготовление раствора с массовой долей диэтилдитиокарбамата натрия 0,5%

(0,5±0,1) г диэтилдитиокарбамата натрия растворяют в 100 $см^3$ бидистиллированной воды. Раствор готовят в день проведения анализа.

3.4. Приготовление раствора с массовой концентрацией никеля 1 $мг/см^3$

(4,785±0,001) г 7-водного сернокислого никеля растворяют в воде, содержащей 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты, и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 $см^3$ в мерной колбе. Раствор хранят не более 1 года.

3.5. Приготовление раствора с массовой концентрацией никеля 20 $мкг/см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 2 $см^3$ раствора с массовой концентрацией никеля 1 $мг/см^3$ и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор хранят не более недели.

3.6. Приготовление раствора с массовой концентрацией никеля 2 $мкг/см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 10 $см^3$ раствора с массовой концентрацией никеля 20 $мкг/см^3$ и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор готовят в день проведения анализа.

3.7. Приготовление серии растворов сравнения для прямого определения никеля

В мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ из бюретки вместимостью

10 см³ наливают указанные в табл. 1 объемы раствора с массовой концентрацией никеля 20 мкг/см³ и доливают до метки экстрагирующим раствором. Растворы готовят в день проведения анализа.

Таблица 1

Номер раствора сравнения	Объем раствора с концентрацией никеля 20 мкг/см³, см³	Массовая концентрация никеля в растворе сравнения, мкг/см³	Массовая доля никеля в почве (млн⁻¹) при отношении почвы к раствору	
			1:10	1:20
1	0	0	0	0
2	1,0	0,2	2	4
3	2,5	0,5	5	10
4	5,0	1,0	10	20
5	7,5	1,5	15	30
6	10	2,0	20	40

3.8. Приготовление серии растворов сравнения для определения никеля с предварительным экстракционным концентрированием

В мерные колбы вместимостью 100 см³ из бюретки вместимостью 10 см³ наливают указанные в табл. 2 объемы раствора с массовой концентрацией никеля 2 мкг/см³ и доливают до метки экстрагирующим раствором. Растворы готовят в день проведения анализа.

Таблица 2

Номер раствора сравнения	Объем раствора с концентрацией никеля 2 мкг/см³, см³	Массовая концентрация никеля в растворе сравнения, мкг/см³	Массовая доля никеля в почве (млн⁻¹) при отношении почвы к раствору	
			1:10	1:20
1	0	0	0	0
2	1,0	0,02	0,2	0,4
3	2,5	0,05	0,5	1,0
4	5,0	0,10	1,0	2,0
5	7,5	0,15	1,5	3,0
6	10	0,20	2,0	4,0

4. Проведение анализа

4.1. Приготовление вытяжки из почвы

Пробы минеральной почвы массой (15,0±0,1) г или органогенной почвы массой (7,5±0,1) г помещают в технологические емкости и приливают к ним дозатором или цилиндром по 150 см^3 экстрагирующего раствора. Температура экстрагирующего раствора должна быть (20±1)°С. Почву с раствором перемешивают на ротаторе или взбалтывателе в течение 1 ч. "Кипящие" суспензии карбонатных почв предварительно, не закрывая кассеты крышками, периодически взбалтывают от руки круговым движением или палочками из органического стекла до прекращения бурного выделения газа. Для предупреждения контакта раствора с резиной под крышки кассет подкладывают полоски полиэтиленовой пленки. При использовании колб с резиновыми пробками пробки обертывают полиэтиленовой пленкой.

Суспензии фильтруют через бумажные фильтры.

Одновременно ставят в трех повторениях контрольный опыт, включающий все стадии анализа, кроме взятия пробы почвы.

4.2. Прямое атомно-абсорбционное определение никеля в вытяжке из почвы

Определение никеля проводят непосредственно в вытяжках из почвы по поглощению резонансной линии 232,0 нм, используя для атомизации проб воздушно-ацетиленовое или воздушно-пропан-бутановое пламя.

Спектрометр градуируют по растворам сравнения, приготовленным по п. 3.7, при положении наконечника горелки параллельном лучу лампы с полым катодом.

Градуировку прибора, позволяющего считывать результаты в единицах светопропускания или оптической плотности, проводят по серии растворов сравнения. При стабилизировавшемся режиме работы прибора в пламя вводят первый раствор сравнения, не содержащий никель, и устанавливают начало отсчета (нулевое значение оптической плотности или 100% светопропускания). Затем вводят в пламя шестой раствор сравнения с максимальной концентрацией никеля и с помощью соответствующих регулировок устанавливают размах шкалы, обеспечивающий наибольшую точность считывания результатов измерения. Снова вводят первый раствор сравнения, проверяют и, если это требуется, корректируют установку

начала отсчета. Затем вводят в пламя остальные растворы сравнения в порядке возрастания в них концентрации никеля и регистрируют соответствующие им показания измерительного прибора по шкале пропускания или равномерной шкале оптической плотности.

Приборы, имеющие цифровые преобразователи измеряемого сигнала в значение концентрации, градуируют по двум растворам сравнения: первому и шестому. Установив начало отсчета (нулевое значение концентрации) по первому раствору сравнения, в пламя вводят шестой раствор сравнения и добиваются положения, когда величина отсчета равна соответствующему этому раствору значению массовой доли никеля в почве. Попеременно вводя в пламя первый и шестой растворы сравнения, добиваются точной установки указанных значений.

Отградуировав прибор по растворам сравнения, в пламя вводят вытяжки из почв и регистрируют соответствующие показания измерительного прибора. Одновременно проводят контрольный опыт. Через каждые десять измерений в пламя вводят первый и шестой растворы сравнения для проверки градуировочной характеристики прибора. Если при проверке обнаруживаются отклонения показаний прибора, вызывающие погрешность измерений более чем на 3% отн., прибор градуируют вновь и анализ последних десяти вытяжек повторяют.

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

При определении низких концентраций никеля обязателен учет неселективного поглощения. Если используемый прибор не имеет корректора фонового поглощения, неселективное поглощение измеряют по непоглощаемой линии никеля 231,6 нм. В этом случае оптическая плотность анализируемого раствора должна быть измерена дважды: сначала по резонансной линии, затем в аналогичных условиях (напряжении на фотоумножителе, расходе газов) по непоглощаемой линии. Для расчета концентрации определяемого элемента используют разность оптических плотностей между первым и вторым измерением.

4.3. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение никеля в вытяжке из почвы

Из вытяжек и растворов сравнения, приготовленных по п.3.8, дозатором или цилиндром берут пробы по 100 $см^3$ и помещают в

делительные воронки или мерные колбы с пришлифованными пробками вместимостью 200-250 $см^3$. К пробам приливают дозатором или из бюретки по 10 $см^3$ раствора диэтилдитиокарбамата натрия, растворы перемешивают и дозатором или из бюретки приливают к ним по 10 $см^3$ изо-амилового или бутилового эфира уксусной кислоты. Емкости встряхивают в течение 1 мин. При использовании делительных воронок после разделения фаз нижний водный слой сливают и отбрасывают, а экстракты собирают в сухие прибирки с притертыми пробками. При проведении экстракции в мерных колбах в них приливают бидистиллированную воду в таком количестве, чтобы слой эфира поднялся почти до шлифа, и распыляют его в пламя прямо из колбы.

Все работы с эфиром проводят в вытяжном шкафу.

На рассеянном свету экстракты устойчивы в течение рабочего дня.

В полученных экстрактах никель определяют по поглощению резонансной линии 232,0 нм, используя для атомизации воздушно-ацетиленовое или воздушно-пропан-бутановое пламя. Расход горючего газа и воздуха регулируют таким образом, чтобы при распылении эфира пламя имело четко очерченный внутренний конус и не гасло при прекращении поступления эфира.

Градуируют спектрометр по экстрактам растворов сравнения и анализируют экстракты вытяжек так же, как это описано в п. 4.2 для водных растворов. Ноль устанавливают по чистому эфиру. Учитывать неселективное поглощение при анализе экстрактов не требуется.

5. Обработка результатов

При работе в режиме оптической плотности или пропускания по данным, полученным для растворов сравнения, строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают массовые доли элемента в почве в $млн^{-1}$, полученные умножением массовой концентрации никеля в растворе сравнения на величину отношения экстрагирующего раствора к почве, а по оси ординат - соответствующие им показания измерительного прибора. По градуировочному графику находят массовые доли никеля в почве и контрольном опыте в $млн^{-1}$.

При работе в режиме концентраций полученный отсчет равен

массовой доле никеля в почве или контрольном опыте в $млн^{-1}$.

Массовую долю подвижного никеля в почве (X) в $млн^{-1}$ вычисляют по формуле:

$$X = КС - C_I,$$

где К - коэффициент, учитывающий разбавление вытяжек (при анализе неразбавленных вытяжек К = I, разбавленных в 5 раз К = 5 и т.д.);

С - массовая доля никеля в почве, $млн^{-1}$;

C_I - среднее арифметическое значений, полученных в контрольном опыте, $млн^{-1}$.

Значение результата контрольного опыта не должно превышать I/3 массовой доли никеля в почве.

За окончательный результат анализа принимают результат единичного определения и выражают его в миллионных долях.

Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов двух повторных анализов, выполненных в одной лаборатории при выборочном контроле воспроизводимости, при доверительной вероятности Р = 0,95 составляют:

I2% при массовой доле никеля от 0,I до 0,3 $млн^{-1}$;

6% при массовой доле никеля свыше 0,3 $млн^{-1}$.

Для оценки уровня загрязнения почвы результат анализа умножают на коэффициент* I,I5 и сравнивают со значением ПДК, равным 4,0 $млн^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

I. ГОСТ I7.4.3.03 Охрана природы. Почвы. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ.

2. Методы определения химических веществ, предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК). М.: Изд. МЗ СССР. I985. С. 3-3I.

* Коэффициент характеризует переход от результатов анализа, полученных по данной методике с применением группового экстрагента, к результатам анализа, полученным с применением индивидуального экстрагента (ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 4,6), для которого разработана ПДК.

Подписано к печати 19.03.1993 г. Заказ 135
Объем 0,8 печ.л. Тираж 150 экз.
Типография РАСХН

gost.e-ecolog.ru