МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ АГРОХИМИЧЕСКОГО
ОБСЛУЖИВАНИЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА (ЦИНАО)

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ СЕЛЬХОЗУГОДИЙ И ПРОДУКЦИИ РАСТЕНИЕВОДСТВА

(издание 2-е, переработанное и дополненное)

МОСКВА—1992

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ АГРОХИМИЧЕСКОГО
ОБСЛУЖИВАНИЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА (ЦИНАО)

Утверждаю:
Зам. Министра сельского
хозяйства Российской Федерации
_____ А. Г. Ефремов
10 марта 1992 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ СЕЛЬХОЗУГОДИЙ И ПРОДУКЦИИ РАСТЕНИЕВОДСТВА

(издание 2-е, переработанное и дополненное)

МОСКВА—1992

В настоящих методических указаниях изложены методы отбора проб, подготовки их к анализам и определения тяжелых металлов (цинка, меди, свинца, кадмия и ртути) в пробах почв, продукции растениеводства и кормах.

Методические указания предназначены для использования в работе проектно-изыскательских станций химизации сельского хозяйства и их филиалов и других учреждений, определяющих содержание тяжелых металлов в указанных объектах.

При переработке методических указаний учтены замечания Калининградской, Красноярской, Сумской, Херсонской, Хабаровской областных и Эстонской республиканской станций химизации.

Методические указания подготовили: канд. хим. наук **А. В. Кузнецов,** канд. с.-х. наук **А. П. Фесюн,** канд. с.-х. наук **С. Г. Самохвалов** (ЦИНАО); канд. физ.-мат. наук **Э. П. Маконько** (НПО «Тайфун»).

Первая редакция методических указаний утверждена заместителем Председателя Госагропрома СССР Г. А. Романенко 16.01.89 г.

Редакционная коллегия: **А. М. Артюшин** (гл. редактор), **М. А. Флоринский** (зам. главного редактора), **М. И. Лунев, Е. Н. Ефремов, В. Г. Сычев, И. В. Колокольцева.**

© Центральный институт агрохимического обслуживания сельского хозяйства (ЦИНАО), 1992 г.

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. В последние годы уделяется особое внимание проблеме загрязнения окружающей природной среды тяжелыми металлами (ТМ) и другими токсичными элементами.

В связи с возрастающими масштабами техногенного загрязнения окружающей среды ряд тяжелых металлов и токсичных элементов включен в международные и отечественные списки загрязняющих веществ, подлежащих контролю.

По степени опасности химические элементы подразделяются на три класса (ГОСТ 17.4.1.02—83) [1]:

1 — вещества высокоопасные;

2 — вещества умереноопасные;

3 — вещества малоопасные.

Таблица 1

Отнесение химических веществ, попадающих в почву из выбросов, сбросов, отходов, к классам опасности

Класс опасности	Химическое вещество
1	Мышьяк, кадмий, ртуть, селен, свинец, цинк, фтор, бенз(а)пирен
2	Бор, кобальт, никель, молибден, медь, сурьма, хром
3	Барий, ванадий, вольфрам, марганец, стронций, ацетофенон

Класс опасности химических веществ устанавливается не менее чем по трем показателям в соответствии с приложением 1.

1.2. Специалисты агрохимической службы, научно-исследовательских институтов, проектно-изыскательских станций химизации сельского хозяйства и их филиалов, районных и межрайонных агрохимических лабораторий осуществляют систематический контроль за загрязнением почв сельскохозяйственных угодий и продукции растениеводства тяжелыми металлами в следующих случаях:

1.2.1. При использовании отходов промышленности и коммунального хозяйства в качестве средств химизации сельского хозяйства — известьсодержащие отходы, фосфогипс, осадки сточных вод, компосты из твердых бытовых отходов (ТБО);

1.2.2. При комплексной природоохранной оценке технологий использования средств химизации, в первую очередь при комплексном агрохимическом окультуривании полей;

1.2.3. При интенсивном загрязнении почв сельскохозяйственных угодий и продукции растениеводства выбросами промышленных отходов предприятий, определенном на основании данных инвентаризации источников загрязнения;

1.2.4. При использовании сточных вод, содержащих ТМ и другие токсичные примеси, для орошения сельскохозяйственных угодий.

1.3. Работы по контролю за использованием отходов сточных вод и загрязнением почв сельскохозяйственных угодий техногенными выбросами (п. 1.2.1.—1.2.3.) проводятся, как правило, по договорам с предприятиями, являющимися источниками загрязнения, а при проведении природоохранной оценки технологий использования средств химизации сельского хозяйства (п. 1. 2. 4.) — по договорам с областными (краевыми, АССР) агропромышленными объединениями.

2. ПЛАНИРОВАНИЕ РАБОТ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ УГОДИЙ, ПРОДУКЦИИ РАСТЕНИЕВОДСТВА И КОРМАХ

2.1. Работы по определению содержания ТМ в почвах, продукции растениеводства и кормах проводятся проектно-изыскательскими станциями химизации сельского хозяйства и их филиалами по программам, согласованным с республиканскими объединениями «Сельхозхимия», республиканскими и региональными научно-методическими центрами и област-

ными (республиканскими, краевыми) агропромышленными объединениями.

Работа включается в производственно-финансовый план станции химизации и оплачивается в соответствии с утвержденными нормами выработки и расценками.

2.2. Для обоснованного планирования работ по выявлению и предотвращению накопления ТМ и других токсичных элементов в почве сельскохозяйственных угодий, продукции растениеводства и кормах с целью безопасного и высокопроизводительного ведения сельскохозяйственного производства в условиях техногенного загрязнения проектно-изыскательские станции химизации должны располагать полной информацией о предприятиях — источниках загрязнения и используемых и планируемых к использованию в качестве средств химизации отходах.

2.3. В первую очередь обращается внимание на известь и гипссодержащие отходы (их смеси), отходы промышленности и коммунального хозяйства, используемые в качестве органических удобрений, отходы, применяемые как макро- и микроудобрения. При этом учитывается значимость каждого вида отхода для использования в условиях области (АССР, края, зоны обслуживания).

Проводится максимально возможный сбор информации о физических свойствах, химическом составе отходов, наличии токсичных элементов.

2.4. Планирование работ по изучению загрязнения почв сельскохозяйственных угодий и продукции растениеводства токсичными выбросами предприятий осуществляется на основании следующих показателей:

— зарегистрированных фактов загрязнения почв сельскохозяйственных угодий, продукции растениеводства и кормов;

— снижения урожайности и ухудшения качества урожая сельскохозяйственных культур;

— изменения роста и развития растений;

— негативного влияния выбросов на состояние почвенного плодородия (физико-химические свойства почвы, воздействие на почвенную микрофлору и фауну и др.).

С этой целью проводится сбор информации о выбросах промышленных предприятий. Материалы по запросу областного (краевого, АССР) агропромышленного объединения получают на предприятиях-источниках загрязнения, областных (районных) санитарно-эпидемиологических станциях.

Возможно использование материалов областных (краевых, АССР) территориальных схем охраны природы (ТЕРСКОП), которые в настоящее время составлены для многих областей (материалы имеются в облисполкомах, санэпидемстанциях).

2.5. Проводится оценка существующих условий воздушного переноса промышленных выбросов за длительный период, для чего по данным местных метеостанций строится «роза ветров», а также за период вегетации растений.

Особое внимание уделяется предприятиям цветной и черной металлургии, энергетики, горнодобывающей и химической промышленности.

3. ОТБОР ПРОБ ПОЧВЫ И РАСТЕНИЙ ПРИ ОБЩИХ И ЛОКАЛЬНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЯХ

3.1. Общие положения

Термины и определения, используемые в методических указаниях, и их пояснения приведены в приложении 2.

Отбор проб почвы и растений проводится в районах воздействия промышленных, сельскохозяйственных, хозяйственно-бытовых и транспортных источников загрязнения при контроле санитарно-гигиенического состояния с.-х. угодий и растительной продукции.

3.2. Аппаратура, материалы, реактивы:

— лопаты по ГОСТ 19596—74;

— ножи почвенные по ГОСТ 23707—79;

— ножи из полиэтилена или полистирола;

— буры почвенные;

— сита почвенные с диаметром отверстий 2 мм по ГОСТ 3584—73;

— ступки и пестики фарфоровые по ГОСТ 9147—80;

— банки стеклянные широкогорлые с притертыми пробками вместимостью 500, 800, 1000 см^1;

— банки или коробки из пищевого полиэтилена, полистирола;

— шпатели металлические по ГОСТ 19126—79;

— шпатели пластмассовые по ГОСТ 19126—79;

— совки;

— бумага оберточная по ГОСТ 8273—75;

— клеенка медицинская;

— калька по ГОСТ 892—70;
— мешочки матерчатые;
— пакеты или пленка полиэтиленовая;
— коробки картонные;
— сушильный шкаф, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима 40—150°С с погрешностью ±5°С;
— вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Инструменты, используемые при отборе проб, должны быть тщательно очищены от ржавчины. Не следует употреблять оцинкованные ведра, медные изделия, эмалированные тазы, окрашенные инструменты, содержащие тяжелые металлы.

Особого внимания заслуживает правильный выбор упаковочного материала для предотвращения загрязнения тяжелыми металлами проб, взятых в поле. Пробы почв помещают в мешочки из отбеленной хлопчатобумажной ткани. Мокрые пробы отбирают в полиэтиленовые мешочки и после доставки с поля незамедлительно сушат в проветриваемом помещении.

3.3. Отбор проб почвы.

3.3.1. Отбор проб почвы проводится в соответствии с требованиями к отбору проб почв при общих и локальных загрязнениях, изложенными в ГОСТ 17.4.3.01—83 [3], ГОСТ 17.4.4.02—84 [10], ГОСТ 28168—89 [46], а также в «Методических указаниях по агрохимическому обследованию почв сельскохозяйственных угодий» [5] и «Методических указаниях по проведению полевых и лабораторных исследований при контроле загрязнения окружающей среды металлами» [6].

3.3.2. Образцы почв отбираются два раза в год: весной — после схода снега и осенью — во время уборки урожая. Для контроля загрязнения ТМ отбор проб почв проводят не менее 1 раза в 3 года.

3.3.3. В каждом хозяйстве обследуется 3—5 полей занятых основными культурами. Размер пробной площадки при однородном почвенном покрове колеблется от 1 до 5 га, а при неоднородном почвенном покрове — от 0,5 до 1 га. С каждой из этих площадок отбирается не менее 1 объединенной пробы.

3.3.4. На пахотных почвах точечные пробы отбирают на глубину пахотного слоя, на сенокосах и пастбищах — на глубину до 25 см через интервалы 0—5, 5—10, 10—20(25) см. Для контроля загрязнения легкомигрирующими веществами точечные пробы отбирают по генетическим горизонтам на всю глубину почвенного профиля [3]. При отборе проб под

зерновыми и пропашными культурами, а также под виноградниками необходимо в равной мере захватить рядки и междурядья. В садах пробы отбирают примерно в 1 м от ствола дерева.

3.3.5. При отборе проб почвы сельскохозяйственных угодий с локальным загрязнением применяют систему концентрических окружностей, расположенных на определенных расстояниях от источника загрязнения в зависимости от площади загрязнения, указывая номера окружностей и азимут места отбора проб.

В направлении основного распространения загрязняющих веществ в соответствии с «розой ветров» систему концентрических окружностей продолжают в виде сегмента, размер которого зависит от степени распространения загрязнения.

Независимо от ветрового режима пробы почвы пахотного и подпахотного горизонтов отбирают по четырем румбам в следующих точках: 1 — на ближайших от источников загрязнения сельхозугодьях (0,5—1,5 км);

2 — в 2—3 км от источника загрязнения;

3 — в 5—6 км от источника загрязнения.

При загрязнении обширной территории проводится отбор проб почв на расстоянии 5—30 км от источника загрязнения по оси переноса, обратной «розе ветров» (по доминирующему направлению разноса выброса): пробы отбирают на расстоянии 10, 20, 30 км от источника загрязнения.

Почвенные пробы необходимо брать на расстоянии 150—200 м от крупных автомагистралей и 50 м от проселочных дорог.

Объединенная проба составляется не менее чем из 5 точечных проб, взятых с пробной площадки, которая закладывается на расстоянии не менее 100 м от края поля. С краевых участков также могут быть отобраны объединенные пробы, но они будут характеризовать загрязнение почвы только краевых участков.

3.3.6. При отборе почвы буром объединенная проба составляется из 20—40 уколов, произведенных через равные промежутки по диагонали участка. При длине маршрутного хода более 500 м для ориентировки используются вешки.

При отборе проб почвы лопатой точки отбора располагаются по «конверту» (четыре точки в углах площадки и одна в центре). Вокруг каждой из пяти точек делается еще по четыре прикопки. Таким образом, объединенная проба составляется из 25 точечных проб.

3.3.7. Пробы почвы ссыпаются на крафт-бумагу или полиэтиленовую пленку, тщательно перемешиваются, квартуются 3—4 раза (измельченная вручную почва разравнивается на бумаге в виде квадрата, делится на четыре части, две противоположные части отбрасываются, две оставшиеся части перемешиваются).

Оставшаяся после квартования почва разравнивается на бумаге, условно делится на 6 квадратов, из центра которых берется примерно одинаковое количество почвы в полотняный (полиэтиленовый) мешочек или крафт-бумагу. Масса пробы должна быть около 1 кг. На каждую пробу должен быть заполнен «Паспорт обследуемого участка» в соответствии с приложением 3. Данный паспорт является этикеткой пробы. Отобранные пробы в лаборатории 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 хранят в коробках или пакетах, куда помещают ранее заполненную этикетку.

3.4. Отбор проб продукции растениеводства и кормов.

Пробы растений отбирают на тех же участках, что и пробы почвы. Для получения объединенной пробы растений массой 0,5—1 кг натуральной влажности рекомендуется отбирать не менее 8—10 точечных проб.

Наземную часть травяного покрова срезают острым ножом или ножницами, не засоряя почвой, укладывают в полиэтиленовую пленку или крафт-бумагу, вкладывают этикетку (приложение 4).

Если нижняя часть растения загрязнена почвой, то нужно срезать растения на 3—5 см выше поверхности почвы.

Объединенную пробу составляют из точечных проб, взятых из надземной части растений или раздельно — стеблей и листьев, плодов зерна, корнеплодов, клубнеплодов.

3.4.1. Отбор проб зерна.

Отбор точечных проб насыпного зерна из автомобилей проводится механическим пробоотборником или вручную щупом по ГОСТ 13586.3—83 [7].

Из автомобилей с длиной кузова до 3,5 м точечные пробы отбирают в 4-х точках по схеме А; с длиной кузова от 3,5 до 4,5 м — в 6-и точках по схеме Б; с длиной кузова от 4,5 м и более — в 8-и точках по схеме В. По всем схемам точечные

пробы отбирают на расстоянии от 0,5 до 1 м от переднего и заднего бортов и на расстоянии 0,5 м от боковых бортов:

Схема А		Схема Б			Схема В			
х	х	х	х	х	х	х	х	х
х	х	х	х	х	х	х	х	х

Механическим пробоотборником точечные пробы отбирают из насыпи зерна по всей ее глубине. Ручным щупом точечные пробы отбирают из верхнего и нижнего слоев, касаясь щупом дна. В автопоездах точечные пробы отбирают из каждого кузова (прицепа).

Общая масса точечных проб при отборе по схеме А должна быть не менее 1 кг, по схеме Б — не менее 1,5 кг, по схеме В — не менее 2 кг. Если общая масса будет больше указанной, то отбирают дополнительно точечные пробы в тех же точках в среднем слое насыпи.

Точечные пробы при погрузке (выгрузке) зерна в вагоны, суда, склады элеватора отбирают из струи перемещаемого зерна в местах перепада механическим пробоотборником или специальным ковшом путем пересечения струи через равные промежутки времени в течение всего периода перемещения партии. Периодичность отбора точечных проб устанавливают в зависимости от скорости перемещения, массы партии, а также состояния засоренности, с тем, чтобы обеспечить требования, указанные в таблице 2.

Таблица 2

Отбор точечных проб зерна из мешков

Количество мешков в партии, шт.	Объем выборки (количество мешков, из которых отбирают точечные пробы)
До 10 включительно	Из каждого второго мешка
От 11 до 100 включительно	Из 5 мешков плюс 5% от количества мешков в партии
Свыше 100	Из 10 мешков плюс 2,5% от количества мешков в партии

Масса одной точечной пробы должна быть не менее 100 г. Количество мешков, из которых должны быть отобраны точечные пробы, определяют в зависимости от величины партии.

Из зашитых мешков точечные пробы отбирают мешочным щупом в 3-х доступных точках мешка. Щуп вводят по направлению к средней части мешка желобком вниз, затем поворачивают его на 180° и вынимают. Образовавшееся отверстие заделывают крестообразными движениями острия щупа, сдвигая нити мешка. Общая масса точечных проб (объединенная проба) должна быть не менее 2 кг.

Объединенную пробу получают как совокупность точечных проб. Все точечные пробы ссыпают в чистую крепкую тару, исключающую изменение качества зерна. При использовании механического пробоотборника для отбора проб из автомобилей точечные пробы смешивают в процессе отбора проб и образуют объединенную пробу.

В тару с объединенной пробой зерна вкладывают этикетку с указанием:

— наименования хозяйства, района, области;
— наименования культуры;
— номера склада, вагона или названия судна;
— массы партии;
— даты отбора проб;
— массы пробы;
— подписи лица, отобравшего пробу.

При поступлении на элеватор нескольких однородных по качеству партий зерна, а также кукурузы в початках, из одного колхоза, совхоза в течение оперативных суток, формируют среднесуточную пробу путем выделения на делителе из объединенных проб, отобранных из каждого автомобиля (прицепа), части зерна из расчета 50 г на 1 т доставленного зерна.

Среднесуточную пробу формируют в чистой емкости, на которой должны быть указаны: наименование хозяйства, номер бригады, культура, сорт, дата.

Общая масса точечных проб, взятых из автомобиля, во всех случаях должна быть около 2 кг и полностью использоваться для формирования среднесуточной пробы.

Если масса объединенной или среднесуточной пробы превышает 2 кг, то выделение средней пробы из объединенной проводится на делителе, а при отсутствии делителя — вручную.

3.4.2. Отбор проб корнеплодов, клубнеплодов, картофеля.

Пробы клубнеплодов и корнеплодов отбирают из буртов, насыпей, куч, автомашин, прицепов, барж, хранилищ и т. д. [11].

Пробы отбираются от однородной партии. Однородная партия корма есть любое количество его одного сортотипа, заготовленного с одного поля, хранящегося в одинаковых условиях.

Точечные пробы отбирают по диагонали боковой поверхности бурта, насыпи, кучи, или средней линии кузова автомашины, прицепа, вагона, баржи и т. д. через равные расстояния на глубину 20—30 см. Клубнеплоды и корнеплоды берут в трех точках подряд. Каждая точечная проба должна иметь массу около 1 кг. Точечные пробы помещают на брезент, соединяют и получают объединенную пробу.

Среднюю пробу массой около 1 кг для анализа выделяют из объединенной. Для этого объединенную пробу сортируют по величине на три группы: крупные, средние, мелкие. От каждой группы отбирают 20% клубне- или корнеплодов, объединяют их, упаковывают и отправляют в лабораторию.

3.4.3. Отбор проб травы и зеленой массы сельскохозяйственных культур. Отбор проб травы и зеленой массы сельскохозяйственных культур проводится по ГОСТ 27262—87 [11]. Травы с пастбищ или сенокосных угодий отбирают на выделенных 8—10 учетных площадках размером 1 или 2 м^2, располагая их по диагонали участка. Травостой скашивают (срезают) на высоте 3—5 см.

От зеленой массы, доставленной на фермы для непосредственного скармливания животным или для приготовления силоса, сенажа, искусственно высушенных кормов, точечные пробы берут вручную не менее чем из 10 разных мест порциями по 400—500 г.

Отобранные точечные пробы зеленой массы собирают на брезент, тщательно перемешивают и расстилают ровным слоем, получая таким образом объединенную пробу.

Из объединенной пробы зеленой массы отбирают среднюю пробу для анализа. Для составления средней пробы, масса которой должна быть 1,5—2 кг, траву берут порциями по 150—200 г из 10 различных мест.

3.4.4. Отбор проб грубых кормов (сено, солома).

Отбор проб грубых кормов (сено, солома) проводят по ГОСТ 27262—87 [11].

Точечные пробы из партии сена или соломы, хранящихся в скирдах, стогах отбирают по периметру скирды, стога на равных расстояниях друг от друга на высоте 1,0—1,5 м от поверхности земли со всех доступных сторон с глубины не менее 0,5 м. Из точечных проб составляют объединенную про-

бу массой 2 кг. Для этого точечные пробы сена складывают тонким слоем (3—4 см) на брезенте или пленке и осторожно перемешивают, не допуская ломки растений и образования трухи [11].

Из объединенной пробы сена отбирают среднюю пробу для анализа. Для этого не менее чем из 10 различных мест по всей площади и толщине слоя отбирают пучки сена массой 60—120 г.

Отобранную пробу (среднюю) массой около 1 кг упаковывают в плотную бумагу, бумажный или полиэтиленовый пакет, туда же помещают этикетку.

3.4.5. Отбор проб другой продукции растениеводства.

Методы отбора всех видов круп, бобовых, семян и т. д. аналогичны методам отбора проб зерна; яблоки, помидоры, баклажаны и т. п. отбираются по методам отбора корнеплодов. Из небольших партий продуктов (ягоды, зеленые культуры и т. п.) точечные пробы берутся в 4—5 местах. Объединенная проба по массе или объему должна быть в 3 раза больше массы или объема, необходимого для подготовки к анализам.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ ПОЧВЫ

4.1. Сущность метода.

Определение тяжелых металлов в почве проводится методом атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенной и беспламенной атомизацией. В настоящее время для отдельных элементов, в том числе меди, цинка, ртути, свинца и др. разработаны ПДК (приложение 6).

В настоящих методических указаниях приводится также их фоновое содержание (приложение 7). Таким образом, при контроле содержания ТМ в почвах возможно сравнить уровень загрязнения почв с естественным фоном. Как правило, при необходимости контроля за техногенным загрязнением почв ТМ, принято определять валовое содержание металла. Однако валовое содержание не всегда может характеризовать степень опасности загрязнения почвы, поскольку почва способна связывать соединения металлов, переводя их в недоступные растениям состояния. Правильнее говорит о роли «подвижных» и «доступных» для растений форм. Определение содержания подвижных форм металлов желательно проводить в случае высоких их валовых количеств в почве, а так-

же, когда необходимо характеризовать миграцию металлов-загрязнителей из почвы в растения.

Подвижные формы металлов извлекаются различными экстрагентами в зависимости от типа исследуемых почв и свойств металла. В качестве экстрагентов используют кислоты, различные соли, буферные растворы, бидистиллированную воду.

В настоящих методических указаниях рекомендуется использовать 1М HNO_3 или 1М HCl и ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,8. Экстракцию проводят из отдельных навесок почв в двухкратной повторности.

4.2. Аппаратура, посуда, реактивы:

— атомно-абсорбционный спектрофотометр (ААС) с лампами полого катода типа С 115-1М (возможно использование других атомно-абсорбционных спектрофотометров, в т. ч. зарубежных);

— ацетилен технический по ГОСТ 5457—75 или пропан-бутан бытовой в баллоне;

— компрессор диафрагменный СИ-45;

— pH-метр или иономер с погрешностью измерений не более 0,5 pH марки pH-340 либо другой;

— встряхиватель механический;

— весы лабораторные 2-го класса точности с погрешностью взвешивания не более 0,01 г по ГОСТ 24104—80;

— весы лабораторные 3-го класса точности с погрешностью взвешивания не более 0,05 г по ГОСТ 24104—80;

— электроплитка с регулятором нагрева с закрытой спиралью типа ЭПШ 1—0,8/220 по ГОСТ 14919—83;

— бидистиллятор типа БД-2 по ТУ 25-11-1102-78;

— баня водяная;

— ротатор для перемешивания почвы с раствором;

— колбы мерные 2-го класса точности с пришлифованными пробками вместимостью 50, 100, 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770—74;

— воронки стеклянные диаметром 56, 75 $см^3$ по ГОСТ 25336—82;

— пипетки калиброванные с делениями по ГОСТ 20292—74 вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$;

— дозатор для отбора вытяжки 10 и 50 $см^3$ с погрешностью воспроизводимости не более 2% или бюретки 2-го класса точности вместимостью 10—25 $см^3$ по ГОСТ 20292—74;

— набор ареометров;

— банки стеклянные или пластмассовые вместимостью 300—500 см³ с плотно закрывающимися крышками;
— стекла часовые диаметром 5 и 9—12 см³;
— палочки стеклянные оплавленные;
— стаканы химические вместимостью 200, 250, 500 и 1000 см³ по ГОСТ 25336—82;
— фильтры обеззоленные «синяя или белая лента» диаметром 12,5 см;
— кислота азотная по ГОСТ 4461—77, х. ч., плотность 1,42 г/см³;
— кислота серная по ГОСТ 4204—77, х. ч., плотность 1,84 г/см³;
— кислота соляная по ГОСТ 3118—77, х. ч., плотность 1,19 г/см³;
— водорода перекись по ГОСТ 10929—76, х. ч.;
— государственный стандартный образец состава раствора солей металлов ГСОРМ—7, ГСО 3391—86;
— аммиак водный по ГОСТ 3760—79, ч. д. а., плотность 0,91 г/см³;
— медь азотнокислая 3-водная по ТУ 6—09—3757—74 х. ч.;
— медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165—78, х. ч.;
— цинк гранулированный по ГОСТ 989—75, х. ч.;
— цинк сернокислый по ГОСТ 4174—77, х. ч.;
— вода дистиллированная или бидистиллированная по ГОСТ 6709—72;
— кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61—75, х. ч.;
— кадмия окись по ГОСТ 11120—75, о. с. ч.;
— кадмий сернокислый, 8-водный по ГОСТ 4456—75, х. ч.; х. ч.;
— свинец металлический гранулированный по ТУ 6—09—3523—74 х. ч.;
— свинец азотнокислый по ГОСТ 4236—77, ч. д. а.;
— свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027—67 (СТ СЭВ 263—76) х. ч.;
— натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, х. ч.;
— фенолфталеин.

Допускается использовать аппаратуру, мерную посуду и другие мерные средства измерений, имеющие такие же или лучшие метрологические характеристики.

Допускается также применять импортное оборудование, посуду и реактивы с технологическими характеристиками не ниже отечественных аналогов.

4.3. Подготовка к выполнению анализа.

4.3.1. Приготовление растворов.

Приготовление растворов необходимо проводить в вытяжном шкафу.

4.3.1.1. Соляная кислота концентрации 1 моль/дм^3: 82,0 см^3 соляной кислоты плотностью 1,19 г/см^3 приливают в бидистиллированную воду и доводят объем до 1000 см^3. Концентрацию приготовленной кислоты проверяют титрованием раствора едкого натра в присутствии фенолфталеина. Для анализа допустима молярность кислоты от 0,99 до 1,0 моль/дм^3.

4.3.1.2. Буферный раствор с pH=4,8: для приготовления 1 дм^3 этого раствора берут 108 см^3 98%-ной уксусной кислоты (CH_3COOH) и 75 см^3 25%-ного раствора аммиака (NH_4OH), измеряют ареометром плотность уксусной кислоты и аммиака и по таблицам справочников находят их массовые доли в весовых процентах. Если найденные значения массовых долей отличаются от вышеуказанных, объемы реактивов, необходимые для приготовления буферных растворов, вычисляют по формуле

$$V_2 = V_3 \frac{c_1 \cdot d_1}{c_2 \cdot d_2},$$

где V_2 — искомый объем реактива, см^3;

V_1 — необходимый объем реактива, см^3;

c_1 — необходимая массовая доля вещества, вес., %;

c_2 — найденная массовая доля вещества, вес., %;

d_1 — плотность заданной массовой доли вещества, г/см^3;

d_2 — плотность, соответствующая найденной массовой доли вещества, г/см^3.

Найденные объемы уксусной кислоты и аммиака приливают к 500—600 см^3 бидистиллированной воды и доводят до метки [26].

4.3.1.3. Приготовление раствора 1М HNO_3: в коническую колбу из термостойкого стекла вместимостью 1000 см^3 наливают 900 см^3 бидистиллированной воды и приливают к ней 62 см^3 азотной кислоты плотностью 1,42 г/см^3, осторожно помешивая раствор, доводят до метки водой, а затем полученный раствор охлаждают до комнатной температуры. Раствор хранят не более года.

4.3.1.4. Приготовление раствора азотной кислоты концентрации 5 моль/дм^3: в коническую колбу из термостойкого стекла вместимостью 1000 см^3 наливают 600 см^3 бидистиллированной воды, к которой осторожно приливают 310 см^3 азотной кислоты плотностью 1,42 г/см^3 и перемешивают, до-

водят до метки бидистиллированной водой. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры. Срок хранения раствора 1 год.

4.3.1.5. Приготовление раствора азотной кислоты с массовой концентрацией 50%: в коническую колбу из термостойкого стекла вместимостью 1000 $см^3$ наливают 500 $см^3$ бидистиллированной воды. Затем осторожно добавляют 350 $см^3$ концентрированной азотной кислоты плотностью 1,42 $г/см^3$, перемешивая раствор. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры. Раствор хранят не более 1 года.

4.3.2. Приготовление растворов сравнения для проведения настройки прибора и построения градуировочного графика при экстракции тяжелых металлов растворами кислот.

4.3.2.1. Приготовление основного раствора цинка с массовой концентрацией цинка 1000 $мг/дм^3$: 1,000 г металлического цинка помещают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и растворяют ее в 20 $см^3$ 50%-ной азотной кислоты, и доводят до метки азотной кислотой концентрации с $(HNO_3) = 1$ $моль/дм^3$.

При приготовлении основного раствора из цинка сернокислого 7-водного на аналитических весах взвешивают 4,398 г соли, растворяют в 0,001 М серной кислоте и доводят объем раствора этой же кислотой до 1 $дм^3$. Растворы хранят в закрытой стеклянной или полиэтиленовой бутыли не более 1 года.

Из основного раствора цинка готовят рабочие растворы.

4.3.2.1.1. Приготовление рабочего раствора цинка с массовой концентрацией 100 $мг/дм^3$: в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ пипеткой отбирают 10 $см^3$ основного раствора цинка, добавляют цилиндром вместимостью 5 $см^3$ 0,5 $см^3$ 50%-ной азотной кислоты. Раствор доводят бидистиллированной водой до метки. Раствор используют в день приготовления.

4.3.2.1.2. Приготовление растворов сравнения цинка.

В таблице 3 приводятся объемы рабочего раствора цинка ($см^3$), из которых готовят растворы сравнения заданной концентрации.

В мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ приливают объемы рабочих растворов цинка, указанные в таблице 3. Затем в каждую колбу добавляют по 0,5 $см^3$ 50%-ной азотной кислоты и доводят до метки бидистиллированной водой. Растворы используют в день приготовления.

Таблица 3

Характеристика растворов	Объемы рабочего раствора цинка (100 мг/дм³), см						
Рабочий раствор	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0
Массовая концентрация раствора сравнения цинка, мг/дм³	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0

4.3.2.2. Приготовление основного раствора меди с массовой концентрацией 1000 мг/дм³:

3,929 г меди сернокислой ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в бидистиллированной воде, содержащей 1 см³ концентрированной серной кислоты, доводят объем раствора до 1 дм³ или 3,798 г нитрита меди ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³. Прибавляют 250 см³ бидистиллированной воды и, осторожно взбалтывая, растворяют навеску. Полученный раствор разбавляют азотной кислотой концентрации с (HNO_3) = 1 моль/дм³, доводя объем до 1 дм³.

Хранят растворы не более 1 года в закрытой полиэтиленовой (стеклянной) бутыли. Из основного раствора меди готовят рабочие и градуировочные растворы.

4.3.2.2.1. Приготовление рабочего раствора меди с концентрацией 100 мг/дм³: в мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой отбирают 10 см³ основного раствора меди, добавляют цилиндром вместимостью 5 см³ 0,5 см³ 50%-ной азотной кислоты и раствор доводят бидистиллированной водой до метки. Растворы используют в день приготовления.

4.3.2.2.2. Приготовление растворов сравнения меди. В таблице 4 приводятся объемы рабочего раствора меди (см³), из которых готовят растворы сравнения меди. В мерные колбы вместимостью 100 см³ приливают объемы рабочих растворов меди, указанные в таблице 4, затем в каждую колбу добавляют по 0,5 см³ 50%-ной азотной кислоты и доводят объемы до меток бидистиллированной водой. Растворы используют в день приготовления.

4.3.2.3. Приготовление основного раствора кадмия с массовой концентрацией 1000 мг/дм: 1,1423 г окиси кадмия (CdO) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³. Цилиндром вместимостью 50 см³ приливают 20 см³ 50%-ной азотной кислоты и растворяют в ней навеску, доводят объем

Таблица 4

Характеристика раствора	Объемы рабочего раствора меди (100 мг/дм³), см³					
Рабочий раствор	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0
Массовая концентрация сравнения меди, мг/дм³	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0

раствора до метки 1М HNO_3. Если основной раствор готовят из кадмия сернокислого, то 2,2810 г соли растворяют в воде, содержащей 0,5 см³ концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора бидистиллированной водой до 1 дм³. Хранят растворы в закрытой полиэтиленовой (стеклянной) бутыли не более 1 года.

4.3.2.3.1. Приготовление рабочего раствора кадмия (I) с концентрацией 100 мг/дм³: в мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой отбирают 10 см³ основного раствора кадмия, добавляют цилиндром вместимостью 5 см³ 0,5 см³ 50%-ной азотной кислоты и доводят объем до 100 см³ бидистиллированной водой. Раствор используют в день приготовления.

4.3.2.3.2. Приготовление рабочего раствора кадмия (II) с концентрацией 10 мг/дм³: в перную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой отбирают 10 см³ рабочего раствора кадмия (I). Цилиндром вместимостью 5 см³ добавляют 0,5 см³ 50%-ной азотной кислоты и доводят объем раствора до 100 см³ бидистиллированной водой. Раствор используют в день приготовления.

4.3.2.3.3. Приготовление растворов сравнения кадмия.

Таблица 5

Характеристика растворов	Объемы рабочего раствора кадмия (100 мг/дм³), см							
Рабочий раствор кадмия (II), см³	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0
Массовая концентрация раствора сравнения кадмия, мг/дм³	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0

Растворы сравнения кадмия готовят добавлением к указанным в таблице 5 объемам рабочего раствора, приготовленного по п. 4.3.2.3.2. по 0,5 см³ 50%-ной азотной кислоты и доводят объемы растворов до 100 см³ бидистиллированной водой. Растворы используют в день приготовления.

4.3.2.4. Приготовление основного раствора свинца с массовой концентрацией 1000 мг/дм³: 1,000 г металлического свинца помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, прибавляют к навеске 50 см³ азотной кислоты с концентрацией $HNO_3 = 1$ моль/дм³, растворяют в ней навеску и доводят бидистиллированной водой до метки.

При приготовлении основного раствора свинца из свинца азотнокислого предварительно соль высушивается до постоянной массы при температуре 100—105°С. После охлаждения 1,600 г соли растворяют в воде, содержащей 1 см³ концентрированной азотной кислоты, и доводят объем раствора водой до 1 дм³. Хранят растворы в закрытой полиэтиленовой (стеклянной) посуде.

4.3.2.4.1. Приготовление рабочего раствора свинца с концентрацией 100 мг/дм³: в мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой отбирают 10 см³ основного раствора свинца, добавляют цилиндром вместимостью 5 см³ 0,5 см³ 50%-ной азотной кислоты и доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор используют в день приготовления.

4.3.2.4.2. Приготовление растворов сравнения свинца.

Растворы сравнения свинца готовят добавлением к указанным в таблице 6 объемам рабочего раствора свинца по 0,5 см³ 50%-ной азотной кислоты и доводят объемы растворов до 100 см³ бидистиллированной водой. Раствор используют в день приготовления.

4.3.2.5. Приготовление растворов сравнения для определения подвижных форм тяжелых металлов с помощью ацетатно-аммонийного буфера с pH-4,8.

Таблица 6

Характеристика растворов	Объемы рабочего раствора свинца (100 мг/дм³), см					
Рабочий раствор, см³	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
Массовая концентрация раствора сравнения свинца, мг/дм³	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0

4.3.2.5.1. Приготовление основного раствора цинка с массовой концентрацией цинка 1000 мг/дм^3 (п. 4.3.2.1.).

4.3.2.5.2. Приготовление рабочего раствора цинка с массовой концентрацией цинка 100 мг/дм^3: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеткой отбирают 10 см^3 основного раствора цинка и доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор используют в день приготовления.

4.3.2.5.3. Приготовление раствора сравнения цинка.

Таблица 7

Характеристика раствора	Объемы рабочего раствора цинка (100 мг/дм^3), см^3						
Рабочий раствор, см^3 . .	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0
Массовая концентрация раствора сравнения, мг/дм^3	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0

В шесть мерных колб вместимостью 100 см^3 каждая приливают рабочий раствор цинка в количестве, указанном в таблице 7, и доводят объемы растворов до меток ацетатно-аммонийным буферным раствором. Раствор используют в день приготовления.

4.3.2.6. Приготовление основного раствора меди с массовой концентрацией меди 1000 мг/дм^3 (п. 4.3.2.2.).

4.3.2.6.1. Приготовление рабочего раствора меди с массовой концентрацией меди 100 мг/л: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеткой отбирают 10 см^3 основного раствора меди, доводят до метки ацетатно-аммонийным буферным раствором. Раствор используют в день приготовления.

4.3.2.6.2. Приготовление раствора сравнения меди. В шесть мерных колб вместимостью 100 см^3 каждая наливают указанные в таблице 8 объемы рабочего раствора меди и доводят объемы растворов до 100 см^3 ацетатно-аммонийным буферным раствором.

Растворы используют в день приготовления.

4.3.2.7. Приготовление основного раствора свинца с массовой концентрацией свинца 1000 мг/дм^3 по п. 4. 3. 2. 4. или можно использовать навеску 1,831 г уксуснокислого свинца $Pb(OH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, которую помещают в колбу с 250 см^3 бидистиллированной воды, содержащей 1 см^3 ледяной уксусной кислоты. Переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3.

Объем доводят бидистиллированной водой до метки. Хранить раствор не более 1 года в закрытой полиэтиленовой (стеклянной) посуде.

Таблица 8

Характеристика раствора	Объемы рабочего раствора меди (100 мг/дм³), см³					
Рабочий раствор, см³	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
Массовая концентрация раствора сравнения меди, мг³дм³	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0

4.3.2.7.1. Приготовление рабочего раствора свинца с массовой концентрацией свинца 100 мг/дм³: в мерную колбу вместимостью 100 см³ отобрать пипеткой 10 см³ основного раствора свинца, довести объем до 100 см³ ацетатно-аммонийным буферным раствором.

4.3.2.7.2. Приготовление растворов сравнения свинца.

В семь мерных колб вместимостью 100 см³ приливают объемы рабочего раствора свинца указанные в таблице 9. Доводят объемы растворов до 100 см³ экстрагирующим раствором. Растворы готовят в день проведения анализа.

Таблица 9

Характеристика раствора	Объемы рабочего раствора свинца (100 мг/дм³), см³					
Рабочий раствор, см³	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
Массовая концентрация раствора сравнения свинца, мг/дм³	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0

4.3.2.8. Приготовление основного раствора кадмия с массовой концентрацией кадмия 1000 мг/дм³ (п. 4.3.2.3.).

4.3.2.8.1. Приготовление рабочего раствора кадмия (I) с массовой концентрацией кадмия 100 мг/дм³: в мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой отбирают 10 см³ основного раствора кадмия и доводят объем до 100 см³ экстрагирующим раствором.

Раствор готовят в день проведения анализа.

4.3.2.8.2. Приготовление рабочего раствора кадмия (II) с массовой концентрацией кадмия 10 мг/дм³: в мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой отбирают 10 см³ рабочего раствора кадмия (I), доводят объем до метки экстрагирующим раствором.

4.3.2.8.3. Приготовление растворов сравнения кадмия.

В семь мерных колб вместимостью 100 см³ добавляют указанные в таблице 10 объемы рабочего раствора кадмия (II) и доводят объемы растворов до 100 см³ ацетатно-аммонийным буферным раствором.

Таблица 10

Характеристика раствора	Объемы рабочего раствора кадмия (П), (10 мг/дм³), см³					
Рабочий раствор кадмия (П), см³	0,2	0,5	1,0	0,2	5,0	10,0
Массовая концентрация раствора сравнения кадмия, мг/дм³ . . .	0,02	0,05	0,10	2,0	0,5	1,00

Рабочие растворы кадмия (I) и (II), а также растворы сравнения, готовят в день проведения анализа.

4.3.2.9. Приготовление группового стандартного раствора свинца, кадмия, меди и цинка в присутствии никеля, кобальта и марганца: для этой цели используют Государственный стандартный раствор солей (ГСОРМ-7). Раствор ГСОРМ-7 находится в запаянной ампуле объемом 6 см³.

Массовая концентрация элементов (мг/см³), входящих в ГСОРМ-7, указана в таблице 11.

Таблица 11

Индекс образца	Цинк	Медь	Свинец	Никель	Кобальт	Кадмий	Марганец
ГСОРМ-7	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,200	1,00

4.3.2.9.1. Вскрывают ампулу ГСОРМ-7, содержимое ампулы выливают в сухой химический стакан, отбирают аликвоту 5 см³ и помещают в мерную колбу объемом 500 см³, доводят до метки раствором азотной кислоты 1 моль/дм³ и тщательно перемешивают.

Массовая концентрация элементов в групповом стандартном растворе при этом составляет для Pb, Zn, Ni, Co, Mn, и Cu — 10 мг/дм^3, для Cd — 2 мг/дм^3.

4.3.2.9.2. Приготовление групповых рабочих стандартных растворов кадмия, свинца, меди, цинка.

В шесть мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают указанные в таблице 12 объемы группового раствора с массовой концентрацией Pb, Zn, Cu — 10 мг/дм^3, Cd — 2 мг/дм^3 (4.3.2.9.), доводят объемы до метки азотной кислотой (0,5 моль/дм^3) и перемешивают.

Растворы готовят в день проведения анализа и используют для градуировки прибора.

Таблица 12

Шкала групповых рабочих стандартных растворов, приготовленых на основе ГСОРМ-7

№ группового раствора	Объем группового стандартного раствора (см^3), приготовленного по п. 4.3.2.9.	Массовая концентрация металлов в групповом растворе, мг/дм^3			
		Pb	Cd	Zn	Cu
1	0	0	0	0	0
2	1	0,1	0,02	0,1	0,1
3	3	0,2	0,04	0,2	0,2
4	3	0,3	—	0,3	0,3
5	5	0,5	0,1	0,5	0,5
6	10	10	2,0	10	10

Государственный стандартный образец раствора металлов предназначен для градуировки аналитических приборов и контроля правильности результатов анализа на аттестованные элементы атомно-абсорбционными, спектрометрическими и другими методами.

4.4. Подготовка проб почвы к анализу.

Перед анализом почву из пакета высыпают на ровную поверхность, хорошо перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 см и отбирают пробу не менее чем из 5 мест.

С целью пересчета результата анализа воздушно-сухой пробы почвы на абсолютно сухую навеску, проводят определение влажности в исследуемой пробе при проведении метрологической оценки методик.

Аппаратура, материалы, реактивы:

— весы технические с погрешностью измерений до 0,1 г, пределом измерения не менее 100 г по ГОСТ 2461—81;

— сушильный шкаф с регулятором температуры от 20°С до 105°С с погрешностью регулирования до 2°С;

— щипцы тигельные;

— стаканчики весовые алюминиевые с крышками, ВС-1;

— эксикатор по ГОСТ 23932—79Е;

— кальций хлористый ч. д. а. по ГОСТ 4161—77;

— технический вазелин;

— электрическая плитка.

Установка и регулировка сушильного шкафа. Сушильный шкаф включают в электросеть и выдерживают в рабочем состоянии в течение 1—2 ч. Правильно отрегулированный шкаф поддерживает температуру с погрешностью не более± ±2°С.

Подготовка весовых стаканчиков. Чистые пронумированные весовые стаканчики сушат в шкафу при температуре 105°С в течение 1—2 ч, вынимают из шкафа, охлаждают, взвешивают с погрешностью не более 0,1 г.

Пробы почв массой 15—50 г помещают в предварительно пронумерованные, высушенные и взвешенные стаканчики.

Для глинистых высокогумусных почв с высокой влажностью достаточна навеска 15—20 г, для легких почв с невысокой влажностью — 40—50 г.

Стаканчики с почвой взвешивают с погрешностью не более 0,1 г. Стаканчики с почвой открывают и вместе с крышками помещают в сушильный шкаф. При температуре 105°С песчаные почвы высушивают в течение 3 ч, остальные — в течение 5 ч.

Последующее высушивание в течение 1 ч для песчаных почв и 2 ч — для остальных. Загипсованные почвы высушивают 8 ч. Последующее высушивание выполняют в течение 2 ч.

После каждого высушивания стаканчики с почвой закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе с хлористым кальцием и взвешивают с погрешностью не более 0,1 г. Высушивание и взвешивание прекращают, если разность между повторным взвешиванием не превышает 0,2 г. Почвы с высоким содержанием органического вещества могут при повторных взвешиваниях иметь большую массу, чем при предыдущих, из-за окисления органического вещества при высушивании. В этом случае для расчетов следует брать наименьшую массу.

Влажность почвы (W, %) определяют по формуле

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0 - m} \cdot 100\%,$$

где m_1 — масса влажной почвы со стаканчиком и крышкой, г;

m_0 — масса высушенной почвы со стаканчиком и крышкой, г;

m — масса пустого стаканчика с крышкой, г.

Вычисление производят с точностью 0,1%. Допустимые расхождения двух параллельных определений — 10% от среднего арифметического повторных определений.

4.5. Проведение анализа.

4.5.1. Химическое разложение проб почв при валовом определении тяжелых металлов. 10 г воздушно-сухой почвы, измельченной и пропущенной через сито с отверстиями 2 мм, взвешивают на технических весах, помещают навеску в химический стакан или коническую колбу вместимостью 200—250 см³ и приливают 50 см³ HNO_3 (1 : 1). При содержании в почве свыше 5% гумуса (по Тюрину) рекомендуется предварительное сухое озоление пробы при 575°С. Вращательным движением колбы осторожно перемешивают содержимое.

Стакан закрывают часовым стеклом и помещают на закрытую электрическую плиту, доводят до кипения и кипятят на медленном огне 10 мин.

Затем к пробе по каплям приливают 10 см³ концентрированной перекиси водорода при перемешивании и вновь помещают на электроплитку, доводя до кипения и кипятят еще 10 мин.

После охлаждения до комнатной температуры суспензию отфильтровывают через складчатый фильтр «синяя лента» в мерную колбу вместимостью 100 см³, фильтр с осадком помещают в стакан, в котором остался остаток почвы. Приливают в стакан 40 см³ 1М азотной кислоты и помещают его на плиту, нагревают и кипятят еще 30 мин.

После охлаждения до комнатной температуры жидкость в стакане отфильтровывают в ту же мерную колбу. Осадок на фильтре промывают горячей азотной кислотой концентрации с (HNO_3) = 1 моль/дм³ и после охлаждения доводят объем фильтрата в мерной колбе до метки бидистиллированной водой. Одновременно проводят «холостой» анализ, включая все его стадии, кроме взятия пробы почвы.

4.5.2. Экстракция подвижных форм тяжелых металлов из почв с помощью кислот.

Подвижные кислоторастворимые формы металлов (Cu, Zn, Ni, Co, Cd, Pb) определяют в вытяжках 1М HNO_3 или 1М HCl.

В последние годы эти экстрагенты успешно используют для анализов почв, подверженных техногенным воздействиям. Из сильно загрязненных почв 1М HNO_3 извлекает 90—95% тяжелых металлов от их валового содержания. Отношение почвы к раствору 1 : 10, для торфяных почв 1 : 20.

Пробу почвы массой 5 г (для торфяных почв 2,5 г) взвешивают с точностью ±0,1 г и помещают в коническую колбу вместимостью 200—300 $см^3$, к пробе добавляют 50 $см^3$ 1М HNO_3 (для извлечения Pb можно использовать 1М HCl). Навеску почвы необходимо увеличить до 10 г при определении тяжелых металлов на фоновом уровне. При этом соотношение почвы и раствора остается неизменным.

Взбалтывают суспензию на ротаторе в течение 1 ч или после 3-минутного встряхивания настаивают в течение суток. Колбу закрывают пробкой (если резиновая, то ее необходимо завернуть полиэтиленовой пленкой).

Вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр «белая лента», предварительно промытый 1М HNO_3. Перед фильтрованием вытяжка перемешивается и переносится на фильтр по возможности полностью. В фильтрате определяют тяжелые металлы на атомно-абсорбционном спектрофотометре в пламени ацетилен-воздух. Если фильтраты мутные, их возвращают на фильтры. Одновременно проводят холостой анализ, включая все стадии его определения, кроме взятия проб.

4.5.3. Извлечение подвижных форм тяжелых металлов ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH-4,8.

Подвижные формы соединений элементов в почвах извлекают ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH-4,8 (ААБ). Этот экстрагент принят агрохимической службой для извлечения доступных растениям микроэлементов и служит для оценки обеспеченности почв этими элементами.

Отношение почвы к раствору 1 : 10, время воздействия 1 ч при взбалтывании на ротаторе или настаивании в течение суток. Метод предложен Н. К. Крупским и А. М. Александровой [40] и пригоден для некарбонатных и карбонатных почв. При анализе торфяных почв отношение почв к раствору должно быть увеличено до 1 : 20.

Пробу почвы массой 10 г помещают в коническую колбу вместимостью 100—200 см³, приливают 50 см³ ацетатно-аммонийного буфера.

Суспензию взбалтывают 1 ч или настаивают в течение суток. Суспензии карбонатных почв, не закрывая емкости, периодически взбалтывают от руки до прекращения выделения углекислого газа. Вытяжки фильтруют через сухой складчатый фильтр «белая лента», по возможности не перенося почву на фильтр. К оставшейся в колбе почве приливают еще 50 см³ ацетатно-аммонийного буфера и экстрагирование повторяют. Повторное фильтрование производят в ту же колбу, перенося на фильтр максимальное количество почвы.

Одновременно проводят холостой анализ, включая все его стадии, кроме взятия проб почвы. В полученном фильтрате определяют элементы атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен-воздух.

4.6. Атомно-абсорбционное определение тяжелых металлов в почвенных вытяжках.

При определении ТМ в почвах, растительной продукции и других объектах окружающей среды атомно-абсорбционный метод занимает ведущее положение, особенно для таких металлов как Cu, Pb, Zn, Cd, Hg и др.

4.6.1. Сущность метода и принцип работы на атомно-абсорбционном спектрофотометре.

Атомно-абсорбционный анализ основан на способах свободных атомов, определяемых элементов, образующихся в пламени при введении в него анализируемых растворов, селективно поглощать резонансное излучение определенных для каждого элемента длин волн.

Наиболее универсальным, удобным и стабильным источником получения свободных атомов является пламя. В пламени происходит испарение растворителя, растворенные вещества превращаются в мелкие твердые частицы, которые далее плавятся и испаряются. Образующиеся пары содержат смесь свободных атомов, ионов и молекул различных химических соединений.

Степень атомизации различных элементов зависит от летучести, способности образовывать в пламени трудно диссоциирующие соединения, температуры пламени, химического состава проб, концентрация аэрозоля в пламени и крупности его частиц.

Для превращения раствора в аэрозоль и далее в атомный

Устанавливают длину волны и силу тока на лампу с полым катодом, соответствующую оптимальному режиму, указанному в паспорте; ширину щели, напряжение ФЭУ так, чтобы на регистрирующем гальванометре при минимальных значениях перечисленных параметров получилось максимальное отклонение стрелки прибора. Юстирование атомно-абсорбционного спектрофотометра производят согласно прилагаемой к прибору инструкции.

Прогревают прибор в течение 30 мин. Для зажигания пламени первым включают воздушный компрессор, устанавливают необходимое давление и расход сжатого воздуха и только после этого открывают баллон с горючим газом. Смесь зажигают и устанавливают режим горения пламени. В течение 5—10 мин распыляют в горелку дистиллированную воду или растворитель, после чего показания прибора приводят к нулю (оптическая плотность пламени). Распыляют раствор сравнения с максимальной концентрацией данного элемента, оптимизируют параметры определения для получения максимальной чувствительности, изменяя положение головки горелки, расход газовой смеси, ширину щели, режим усиления и т. д.

В настоящее время промышленность ряда стран выпускает значительное количество атомно-абсорбционных спектрофотометров разных типов и конструкций, которые успешно можно применять для контроля за загрязнением объектов окружающей среды тяжелыми металлами.

Просты по конструкции спектрометры типа С-115, АА-3 ГДР, а также спектрофотометры фирмы «Перкин-Эльмер», «Пай-Уникам».

Спектрофотометр С-115 предназначен для работы в атомно-абсорбционном и эмиссионном режимах. Набор горелок обеспечивает работу с различными видами пламени (пропан-бутан-воздух, ацетилен-воздух, ацетилен-закись азота).

4.6.3. Порядок выполнения измерений содержания тяжелых металлов в почвенных вытяжках на атомно-абсорбционном спектрофотометре.

Включение ААС проводят согласно инструкции по эксплуатации прибора, соответствующую определенному металлу лампу с полым катодом необходимо нагревать не менее 20 мин, установить монохроматор на соответствующую анализируемому элементу длину волны, провести юстировку лампы. Установить: наконечник горелки параллельно лучу лампы с полым катодом, оптимальное соотношение горючего и поддерживающего горение газа, и поджечь пламя.

пар применяют специальные горелки, состоящие из распылителя, смесительной камеры, наконечника.

От работы этого узла зависит чувствительность и точность анализа. Возникновение многих помех при анализе связано с недостаточно эффективной работой распылителя. Использование аэрозоля с очень мелкими частицами ослабляет или полностью устраняет химические помехи, поскольку в этом случае для перехода аэрозоля в атомный пар требуется меньше времени и энергии, т. е. атомизация будет более полной.

В качестве детектора излучения системы регистрации используют фотоэлектронные умножители(ФЭУ). Они должны обладать достаточной чувствительностью в широкой области спектра (табл. 13).

Таблица 13

Аналитическая линия чувствительности и оптическая область концентраций атомно-абсорбционного определения элемента

Элемент	Линия, нм	Газовая смесь	Чувствительность, мкг/см^3	Оптимальная область концентраций, мкг/см^3
Cu	324,7	Ацетилен—воздух	0,05	2—5
Zn	213,8	То же	0,01	0,4—1,5
Pb	217,0	»	0,1	5—20
Cd	228,8	»	0,01	0,1—5
Hg	253,7	Беспламенная атомизация	0,1—0,5	0,04—0,71

4.6.2. Подготовка прибора к работе.

При работе на приборе необходимо предварительно изучить инструкцию по его эксплуатации.

Установку, включение и выключение ААС осуществлять строго в соответствии с инструкцией.

Перед включением прибора в сеть необходимо проверить заземление прибора, высоковольтного выпрямителя, кожуха фотоумножителя; проверить прочность соединения шлангов, подводящих горючие газы и окислитель; проверить наличие воды в водных затворах, необходимо убедиться, что установлены: минимальный ток на лампе с полым катодом; напряжение ФЭУ; минимальная чувствительность гальванометра.

Устанавливают нужный источник света, необходимую для данного анализа лампу вставляют в держатель. Включают в сеть прибор и источник питания ламп и устанавливают рабочие параметры прибора.

Расход горючего газа и воздуха регулируют так, чтобы при распылении стандартных растворов и вытяжек, пламя имело четко очерченный внутренний конус и не гасло при прекращении поступления последующих растворов.

В колбу (пробирку) с бидистиллированной водой опускают свободный конец распылителя спектрофотометра и устанавливают нулевую линию прибора по дистиллированной воде. Таким же путем вводят в пламя стандартные растворы сравнения и проводят градуировку прибора. Отградуировав прибор по растворам сравнения, в пламя вводят исследуемые вытяжки и измеряют оптическую плотность. При введении экстракта в пламя необходимо следить за глубиной погружения капилляра в раствор. Не следует погружать капилляр до дна пробирки.

Одновременно с анализом изучаемых проб необходимо проводить холостой анализ на чистоту используемых реактивов, т. е. повторить все этапы работы, только без отбора проб, определить оптическую плотность полученного раствора A_0 и вычесть ее из А .

Значение результата холостого анализа не должно превышать 1/3 от массовой доли металла в почвенной пробе.

Для учета неселективного поглощения при определении кадмия и свинца рекомендуется использовать дейтериевую лампу для коррекции фона.

Результаты измерения массовой доли тяжелых металлов в пробах почвы регистрируют по форме, представленной в таблице 14.

Для проверки стабильной работы прибора через каждые 10 измерений в пламя вводят 1-й и 7-й растворы сравнения

Таблица 14

Дата	Номер пробы	Масса навески воздушно-сухой почвы, г	Объем кислотной вытяжки, см³	Оптическая плотность исследуемого раствора, А				Массовая доля металла в реактиве, мг/дм³				Массовая доля металла в пробах почвы, млн⁻¹ (мг/кг)			
				Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16

и регистрируют соответствующие им показания измерительного прибора. Если при проверке обнаруживается смещение начала отсчета или показания 7-го раствора более чем на 3% отн., кооректируют настройку прибора и последние 10 вытяжек анализируют снова.

Если показания прибора для почвенной вытяжки превышают показания для 7-го раствора сравнения, вытяжки разбавляют экстрагирующим раствором и повторяют измерение или весь анализ, взяв меньшую навеску почвы.

Использование пропан-бутана значительно упрощает технику работы, т. к. он не требует очистки, проще решаются вопросы обеспечения газом и требования техники безопасности. Ввиду более низкой температуры воздушно-пропан-бутанового пламени значительно возрастают помехи, связанные с образованием трудно диссоциирующих соединений, определяемых элементов. Стабильность горения этого пламени меньше, чем пламени ацетилен-воздух.

4.7. Градуировка прибора и построение градуировочного графика.

Градуировку прибора, выдающего результаты в единицах пропускания или оптической плотности, проводят по серии растворов сравнения.

При стабилизировавшемся режиме работы прибора в пламя вводят первые растворы сравнения контрольной пробы и устанавливают начало отсчета (нулевое значение оптической плотности или 100% пропускания). Затем вводят в пламя последний раствор сравнения с максимальной концентрацией изучаемых элементов и с помощью соответствующих регулировок устанавливают размах шкалы, обеспечивающий наибольшую точность считывания результатов измерения. Снова вводят 1-й раствор сравнения, проверяют и, если это требуется, корректируют установку начала отсчета.

Затем вводят в пламя остальные растворы сравнения в порядке возрастания в них концентрации элементов и регистрируют соответствующие им показатели измерительного прибора по шкале пропускания или равномерной шкале оптической плотности. Результаты измерения тяжелых металлов в почвенных вытяжках регистрируют по форме, представленной в таблице 15.

Если прибор работает в режиме «концентрация», его градуируют по 1-му и 8-му растворам сравнения: Установив начало отсчета (нулевое значение концентрации) по 1-му раствору сравнения, добиваются положения, когда величина от-

Таблица 15

Нормер колбы стандартного раствора	Концентрация стандартного раствора мг/дм³				Оптическая плотность при измерении стандартных растворов, A_1			
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd
1	2	3	4	5	6	7	8	9

счета равна соответствующей этому раствору концентрации элементов, мг/дм³ (мкг/см³).

Попеременно вводя в пламя 1-й и 7-й растворы сравнения, добиваются точной установки значений.

Градуировочный график строят в день анализа для каждого элемента. Для этого по оси абсцисс откладывают массовую концентрацию элемента в растворах сравнения, а по оси ординат — соответствующие им показания оптической плотности.

Используя показания градуировочного графика, по показанию прибора, полученному из вытяжек, найти массовую концентрацию элемента в вытяжке и пересчитать на массовую долю в воздушно-сухой почве в млн$^{-1}$ (мг/кг) по формуле (1) п. 4.8.1.

4.8. Расчет содержания тяжелых металлов в почвах и характеристика точности анализа.

4.8.1. Содержание металлов в исследуемых пробах почв рассчитывается по формуле

$$x = \frac{V \cdot (A_1 - A_0)}{m}, \qquad 1)$$

где x — массовая доля определяемого металла в воздушно-сухой пробе почвы, млн$^{-1}$ (мг/кг);

A_1 — концентрация металла в исследуемой кислотной (буферной) вытяжке почвы, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;

A_0 — концентрация металла в контрольной пробе, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;

V — объем исследуемого раствора, см³;

m — масса воздушно-сухой пробы почвы, г.

4.8.2. Анализы проводятся с двумя параллельными. Среднее арифметическое двух параллельных — результат определения одной пробы почвы. Результаты вычисляются до треть-

его десятичного знака и округляются до второго десятичного знака.

4.8.3. Допускается проведение анализа без параллельных при наличии стандартных образцов для контроля и достаточной точности контрольных анализов при проведении внешнего и внутрилабораторного контроля.

В этом случае выборочный контроль сходимости параллельных определений проводят в соответствии с утвержденными НТД на внутрилабораторный контроль [42].

Показатели точности измерений массовой доли тяжелых металлов в почве рассчитываются в соответствии с ГОСТ 8.505—84 [23] и МИ 858—85 [43].

5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ПОЧВЕ

5.1. Отбор проб почвы для определения ртути проводится согласно п. 3.3.

5.2. Сущность метода.

Метод основан на разложении ртути в почве смесью кислот с последующим восстановлением хлоридом олова и анализом беспламенным методом холодного пара на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Используется аналитическая линия ртути 2536,7 А (257,7 нм), соответствующая резонансному поглощению паров.

5.3. Аппаратура, материалы, реактивы

— установка для атомно-абсорбционного анализа: спектрофотометр, установка излучения (ртутная шариковая лампа), поглощающая ячейка, барбатер, фотоэлемент, усилитель, микроамперметр, насос для циркуляции воздуха со скоростью 1—1,5 л/мин и осушитель (заполнен стекловатой и перхлоратом магния). Поглощающая ячейка представляет стеклянную трубку с боковыми окошками из кварцевого стекла или фторопластовую трубку. Можно использовать атомно-абсорбционный анализатор проб АРП-1 (изготовитель: опытный завод ВИТР НПО «Геотехника» Мингео СССР);

— весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104—80;

— весы лабораторные 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104—80;

— электроплитка с закрытой спиралью и терморегулятором по ГОСТ 14919—83;

— шприц-дозатор для отбора 5 см³ раствора с погрешностью дозирования не более 1% или пипетка мерная — 5 см³ по ГОСТ 20292—74;

— колбы мерные вместимостью 100 см³ и 1000 см³ по ГОСТ 1770—74;

— колбы конические вместимостью 100 см³ по ГОСТ 1770—74;

— кислота серная по ГОСТ 4204—77 о. с. ч.

— кислота азотная по ГОСТ 11125—78, о. с. ч., плотность 1,142 г/см³;

— ртуть азотнокислая окисная по ГОСТ 4520—78 ($Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$);

— калий надсернокислый (калий персульфат) по ГОСТ 4146—74, ч. д. а.;

— калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, х. ч.

— кислота азотная по ГОСТ 11125—78, о. с. ч., плотность 1,19 г/см³;

— олово двухлористое 2-водное по ГОСТ 36—78, ч. д. а.;

— магний хлорнокислый, безводный (магния перхлорат), ТУ 6-09-3880-75;

— гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456—65, ч. д. а.;

— перекись водорода 30%-ная по ГОСТ 10929—76.

5.4. Подготовка к выполнению измерений.

5.4.1. Приготовление растворов.

Калий марганцовокислый 5%-ный раствор: 5 г реактива растворяют в бидистиллированной воде и доводят до 100 см³; 3%-ный раствор: 3 г реактива растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до 100 см³.

Перекись водорода 3%-ный раствор: 111 см³ 30%-го раствора перекиси водорода разбавляют бидистиллированной водой и доводят до метки в мерной колбе вместимостью 1000 см³, перемешивают.

Калий персульфат 5%-ный раствор: 5 г реактива растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 см³.

Гидроксиламин солянокислый 1,5%-ный раствор: 1,5 г гидроксиламина гидрохлорида растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до 100 см³.

Олово двухлористое 10%-ный раствор: 120 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 150 см³ HCl и разбавляют водой до 1000 см³.

Олово двухлористое 20%-ный раствор: 240 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 6М HCl и доводят дистиллированной водой до 1000 см³.

Кислота азотная 2%-ная (без окислов азота): готовится

по ГОСТ 4517—75. 70,37 см³ азотной кислоты плотностью 1,147 г/см³ (20%) небольшими порциями, помешивая, наливают в воду. После охлаждения доводят объем раствора водой до 1000 см³ и перемешивают. К раствору кислоты прибавляют по каплям при помешивании 3%-ный раствор марганцовокислого калия до интенсивной окраски, которую затем устраняют прибавлением по каплям 3%-ного раствора перекиси водорода.

Основной стандартный раствор ртути с концентрацией 1 мг/см³:

1,708 г ртути азотнокислой окисной ($Hg(NO_3) \cdot H_2O$) растворяют в 2%-ном растворе азотной кислоты (без окислов азота) и доводят объем раствора этой же кислотой до 1 дм³. Полученный раствор содержит ртути 1 мг/см³.

Промежуточный стандартный раствор с содержанием ртути 100 мкг/см³: в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ основного стандартного раствора ртути и доводят до метки 20%-ным раствором азотной кислоты.

Рабочий стандартный раствор с содержанием ртути 10 мкг/см³: 10 см³ промежуточного стандартного раствора ртути помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и разбавляют 2%-ным раствором азотной кислоты до метки. Промежуточный раствор содержит 10 мкг/см³ ртути.

5.4.2. Приготовление растворов сравнения ртути.

В восемь мерных колб вместимостью 100 см³ помещают указанные в таблице 16 объемы рабочего раствора ртути, добавляют в каждую колбу по 1 см³ концентрированной азотной кислоты и 1 см³ 5%-ного раствора перманганата калия и доводят до метки бидистиллированной водой.

Одновременно готовят в 3-кратной повторности холостой анализ: в колбу № 1 помещают все вышеназванные реактивы, кроме рабочего стандартного раствора.

Калибровочные растворы готовят в день проведения анализа.

Данный метод позволяет определить содержание ртути в почве, начиная с концентрации 10^{-1} (мг/кг).

5.5. Подготовка проб к анализу.

Учитывая повышенную летучесть некоторых соединений ртути (металлическая и органическая ртуть), подготовка проб к анализу на ртуть имеет свои особенности.

Отобранные пробы почв должны быть проанализированы возможно быстрее. В силу высокой летучести паров ртути и ее соединений возможна потеря ее даже при комнатной

Таблица 16

Характеристика растворов							
Рабочий стандартный раствор, см³	0,5	1	2	5	10	20	50
Массовая концентрация раствора сравнения, мкг мкг/см³	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0
Содержание ртути в почве, мг/кг	2,5	5	10	25	50	100	250

температуре во время сушки. При сушке в сушильном шкафу потери ртути возможны как из органических соединений, так и в виде металла. Поэтому рекомендуется после отбора проб почвы, если нет возможности консервации, высушивать ее на воздухе и обязательно в тени. Около 10 г высушенной почвы тщательно перетереть в ступке и поместить в полиэтиленовый пакетик, хранить в эксикаторе или в стеклянных закрытых банках.

5.6. Проведение анализа:

2 г почвы помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 5 см³ концентрированной азотной кислоты и оставляют после перемешивания на ночь. Утром в туже колбу приливают 5 см³ концентрированной азотной кислоты, содержимое перемешивают стеклянной палочкой и покрывают стеклом. Нагревают на плитке с закрытой спиралью при температуре 100—120°С до полного разложения органического вещества. Обработку почвы можно производить на бане при температуре 60—70°С в течение 2 ч или при комнатной температуре в течение 12—15 ч. При более высоких температурах реакция окисления протекает бурно и возможны потери ртути в результате улетучивания.

После охлаждения приливают 25 см³ раствора перманганата калия, осторожно перемешивают. После этого добавляют еще 5 см³ 50%-ного раствора персульфата калия для разложения органических соединений и оставляют стоять 18—20 ч, затем фильтруют отстой через фильтр «синяя лента», предварительно смоченный 4 М HCl в мерную колбу вместимостью 100 см³, а осадок промывают порциями бидистиллированной воды и через тот же фильтр переносят в колбу, доведя объем до метки 100 см³.

Содержимое колбы переносится в барбатер, затем прили-

вают 5—15 см³ 1,5%-ного раствора гидроксиламина. Гидроксиламин добавляют до полного обесцвечивания раствора в барбатере, затем приливают 5 см³ 10%-ного раствора двухлористого олова необходимо быстро закрыть барбатер и подключить к прибору. Колбу (барбатер) встряхивают, открывают кран, включают насос и прокачивают воздух, который захватывает пары ртути и несет их через осушитель в трубку — аналитическую ячейку анализатора, через которую проходит луч от спектральной ртутной лампы. При поступлении паров ртути в аналитическую ячейку (трубку) стрелка измерительного прибора начинает отклоняться. Максимальное отклонение стрелки покажет содержание ртути в данной пробе. Вся эта приборная система замкнутая, циркуляция паров ртути может продолжаться до тех пор, пока детектор прибора не покажет четкое максимальное отклонение величины абсорбции.

После окончания работы на приборе, систему продувают, удаляя пары ртути.

5.7. Построение градуировочного графика.

По результатам фотометрирования стандартных растворов сравнения строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержание ртути в мг/кг, соответствующее раствору сравнения, а на оси ординат — показания измерительного прибора. По градуировочному графику находят содержание ртути в почве и вычитают из него результат «контрольного» определения.

5.8. Расчет содержания ртути в исследуемых пробах почв, характеристики точности анализа.

Массовую долю подвижной ртути (х) в воздушно-сухой пробе в млн$^{-1}$ (мг/кг) находят по формуле

$$x = a \cdot (M - K),$$

где а — коэффициент, учитывающий разбавление вытяжки перед анализом;

М — массовая концентрация ртути в вытяжке в пересчете на массовую долю в почве, найденная по градуировочному графику, мг/кг (млн$^{-1}$);

К — среднее арифметическое значение массовой концентрации ртути в холостом опыте в пересчете на массовую долю в почве, найденных по градуировочному графику, мг/кг.

За окончательный результат анализа принимают резуль-

тат единичного определения и выражают его в мг/кг с точностью до одной десятой.

Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов двух повторных анализов, выполненных в одной лаборатории при выборочном контроле, при доверительной вероятности $P=0,95$ составляют (табл. 17):

Таблица 17

Массовая доля ртути, мг/кг	Допустимые относительные отклонения, %
От 07 до 2,0	21
От 2,0 до 5,0	13
Свыше 5,0	10

6. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ПРОБАХ

6.1. Отбор проб растений проводят согласно п.п. 3.4.—3.4.5.

6.2. Сущность метода.

Тяжелые металлы в растительных пробах определяют в их зольных растворах на атомно-абсорбционном спектрофотометре.

Используемые аналитические линии: для цинка — 213,8 нм, для меди — 324,7 нм, свинца — 217,0 нм, кадмия — 228,8 нм (табл. 11).

Для атомизации элементов используют воздушно-ацетиленовое пламя.

6.3. Аппаратура, материалы, реактивы:

— атомно-абсорбционный спектрофотометр типа С-115 1М, AAS-3 и другие;

— лампы с полым катодом для определения меди, цинка, кадмия, свинца;

— ацетилен технический по ГОСТ 5457—75;

— электроплитка с регулятором нагрева с закрытой спиралью типа ЭПШ-1-0,8/220 по ГОСТ 14919—83;

— кварцевые чашки или тигли вместимостью 50, 100, 250 $см^3$ по ГОСТ 19908—80;

— стекла часовые;

— палочки стеклянные оплавленные;

— колбы мерные 2-го класса точности с пришлифованными пробками вместимостью 50 см³, 100 см³, 1000 см³ по ГОСТ 1770—74;

— воронки стеклянные типа В диаметром 56 мм по ГОСТ 25336—82;

— дозатор для отбора агрессивных жидкостей вместимостью 10 см³ и 50 см³ с погрешностью воспроизводимости не более 2% или бюретки 2-го класса точности вместимостью 5 см³, 10 см³, 25 см³ по ГОСТ 20292—74;

— водяная баня;

— весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104—80;

— фильтры «белая лента» диаметром 7 см по ТУ 6-09-1678-77;

— кислота азотная по ГОСТ 4461—77 х. ч.;

— вода бидистиллированная по ГОСТ 6709—72.

6.4. Подготовка к анализу.

6.4.1. Приготовление раствора азотной кислоты (1 : 1).

Концентрированную азотную кислоту плотностью 1,42 г/см³ прилить к бидистиллированной воде в соотношении 1 : 1.

6.4.2. Приготовление растворов сравнения.

Приготовление основного раствора с массовой концентрацией цинка 1000 мг/дм³ (1 мг/см³) по п. 4.3.2.1.

Приготовление рабочего раствора цинка с массовой концентрацией цинка 100 мг/дм³ (100 мкг/см³) по п. 4.3.2.1.1.

Приготовление растворов сравнения цинка по п. 4.3.2.1.2.

Приготовление основного стандартного раствора меди с концентрацией меди 1000 мг/дм³ по п. 4.3.2.2.

Приготовление рабочего раствора с массовой концентрацией меди 100 мг/дм³ (100 мкг/см³) по п. 4.3.2.2.1.

Приготовление растворов сравнения меди по п. 4.3.2.2.2.

Приготовление раствора с массовой концентрацией кадмия 1000 мг/дм³ по п. 4.3.2.3.

Приготовление рабочего раствора (I) с массовой концентрацией кадмия 100 мг/дм³ (100 мкг/см³) по п. 4.3.2.3.1.

Приготовление рабочего раствора (II) с массовой концентрацией кадмия 10 мг/дм³ (10 мкг/см³) по п. 4.3.2.3.2.

Приготовление растворов сравнения кадмия по п. 4.3.2.3.3.

Приготовление основного раствора свинца с массовой концентрацией свинца 1000 мг/дм³ по п. 4.3.2.4.

Приготовление рабочего раствора с массовой концентрацией свинца 100 мкг/см³п о п. 4.3.2.4.1.

Приготовление растворов сравнения свинца по п. 4.3.2.4.2.

6.4.3. Подготовка растительного материала.

Объединенные пробы сена, силоса, сенажа, соломы или зеленых кормов измельчают на отрезки длиной 1—3 см. Корнеплоды и клубнеплоды измельчают на пластины (ломтики) толщиной до 0,8 см.

Из объединенной пробы методом квартования выделяют среднюю пробу, масса которой после высушивания должна быть не менее 100 г.

Пробы высушивают в сушильном шкафу при температуре 60—65°С до воздушно-сухого состояния [44]. Воздушно-сухую пробу измельчают на мельнице и просеивают через сито с отверстиями диаметром 2 мм. Остаток на сите после измельчения ножницами или в ступке добавляют к просеянной части и тщательно перемешивают.

Средние пробы комбикормов, зерна, жмыхов, шротов, гранул травяной или витаминной муки из древесной зелени размалывают без предварительного подсушивания и просеивают через сито.

Приготовленные пробы хранят в стеклянной банке с притертой пробкой (или пластмассовой банке с крышкой) в сухом месте и используют для анализа.

6.5. Проведение анализа.

6.5.1. Минерализация растительных проб.

Минерализацию проб растений проводят методом сухого озоления по ГОСТ 26657—85 [39].

Кварцевые чашки или тигли после мойки ополаскивают водопроводной, а затем дистиллированной водой.

Тигли прокаливают в печи при температуре 525±25°С в течение 2 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на весах 2-го класса точности. Этот процесс повторяют до достижения постоянной массы тигля. Прокаленный и доведенный до постоянной массы тигель хранят в эксикаторе над хлористым кальцием.

В тигель (кварцевую чашку) помещают 10—20 г испытуемой пробы, взвешенной с погрешностью ±0,1 г без уплотнения (для того, чтобы в ее нижние слои поступал кислород воздуха). Пробой заполняют не более половины тигля.

Тигель с пробой взвешивают на весах 2-го класса точности. Затем его помещают в холодную печь и повышают температуру до 200—250°С (до появления дыма) После прекращения выделения дыма температуру печи доводят до 525±25°С и ведут прокаливание в течение 3 ч. Отсутствие частичек угля указывает на полное озоление материала.

При наличии углистых частичек тигель с золой охлаждают на воздухе, золу смачивают дистиллированной водой или 3%-ным раствором перекиси водорода, или 2 см³ разбавленной азотной кислоты (1 : 1). Кислоту или перекись водорода приливают дозатором или пипеткой с резиновой грушей, тщательно перемешивают стеклянной палочкой, а приставшие к палочке частицы смывают в тигель дистиллированной водой. Воду выпаривают в сушильном шкафу, на электроплитке или другим способом, тигель помещают в печь и прокаливают при температуре 525±25°С в течение 1 ч. По окончании прокаливания тигель с золой охлаждают в выключенной печи, затем в эксикаторе и взвешивают. Далее тигель с золой прокаливают в течение 30 мин при температуре 525±25°С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание и взвешивание повторяют до достижения постоянной массы тигля с золой. Постоянство массы считается достигнутым, если разность результатов двух последовательных взвешиваний составит не более 0,001 г.

Озоление растений проводится, как правило, неодинаковое количество времени для разных видов растений (до 10 ч). При правильном озолении полученная зола имеет белый, кремоватый, розовый цвет, без обугленных частиц.

Минерализация пищевого сырья и продуктов, в том числе плодоовощных консервов, проводится по методике, изложенной в приложении 5 (ГОСТ 26929—86) [16].

6.5.2. Кислотная экстракция тяжелых металлов из золы.

Определение содержания Cu, Zn, Pb, Cd проводят в растворе золы после минерализации анализируемого материала.

Золу смачивают несколькими каплями бидистиллированной воды, затем дозатором или бюреткой к золе прибавляют по 10—15 см³ азотной кислоты разбавленной (1 : 1), покрывают тигель часовым стеклом и нагревают на электроплитке до кипения или выдерживают на кипящей водяной бане в течение 30 мин, не допуская разбрызгивания остатка.

Содержимое тигля фильтруют в мерную колбу вместимостью 50 см³ через маленький фильтр «белая лента». Фильтр предварительно тщательно промывают разбавленной HNO_3. Тигель и фильтр несколько раз споласкивают горячей бидистиллированной водой, доводя объем раствора до метки. Содержимое колбы перемешивают и оставляют до следующего дня для отстаивания. После отстаивания растворы используют для анализа.

Одновременно проводят контрольный опыт, включая все

стадии анализа, кроме взятия проб растительного материала.

6.6. Определение тяжелых металлов в растворах золы на атомно-абсорбционном спектрофотометре.

Сущность метода и принцип работы на ААС (по п. 4.6.1.).

Подготовку прибора к работе и выполнение измерений содержания ТМ на атомно-абсорбционном спектрофотометре проводить по п.п. 4.6.2.—4.6.3.

Градуировка прибора и построение градуировочного графика по п. 4.7.

6.7. Расчет содержания тяжелых металлов в растительных пробах.

6.7.1. Содержание металлов в исследуемых пробах растений рассчитывается по формуле

$$x = \frac{V \cdot (A_1 - A_0)}{m} \cdot K,$$

где x — массовая концентрация определяемого металла в растительной пробе, млн$^{-1}$;

V — объем исследуемого раствора золы, см^3;

A_1 — концентрация металла в растворе золы, мг/дм^3 (определена по градуировочному графику);

A_0 — концентрация металла в холостой пробе, мг/дм^3 (по градуировочному графику);

m — масса воздушно-сухой пробы растений, г;

K — коэффициент, учитывающий уменьшение массы навески растительной пробы. При использовании указанной в настоящих методических указаниях массы навески K=1, при уменьшении навески в 2 раза K=2 и т.д.

Анализы проводятся с двумя параллельными, среднее арифметическое двух параллельных — результат определения одной пробы.

Результаты вычисляются до второго десятичного знака.

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности P=0,95 не должны превышать 33%.

Коэффициенты вариации результатов параллельных определений составляют, %:

28 — при массовой доле элемента 2 млн$^{-1}$;

20 — при массовой доле элемента от 2 до 10 млн$^{-1}$;

15 — при массовой доле элемента от 10 до 25^{-1};

10 — при массовой доле элемента от 25 до 100^{-1};

5 — при массовой доле элемента свыше 100 млн$^{-1}$.

7. ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТ

При выполнении работ безопасность труда должна соблюдаться согласно «Правилам по технике безопасности при производстве наблюдений и работ в сети Госкомгидромета».

Помещение, в котором проводятся анализы, должно быть оборудовано приточно-вытяжным шкафом.

При выполнении анализов необходимо соблюдать осторожность при работе с концентрированными кислотами. Приготавливая разбавленные растворы, необходимо строго соблюдать правило: кислоту добавлять к воде понемногу!

Использованные растворы запрещается сливать в раковину без предварительной нейтрализации. Концентрированные кислоты, аммиак должны храниться в вытяжном шкафу.

8. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К работе по определению содержания тяжелых металлов в пробах почв и растений может допускаться специалист с высшим или средним специальным образованием, прошедший соответствующее обучение и инструктаж по технике безопасности при работе с вредными для здоровья веществами, имеющий навыки работы в химической лаборатории.

КЛАСС ОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ [1]

Показатели	Нормы для классов опасности		
	1-го	2-го	3-го
Токсичность, $ЛД_{50}$* . . .	До 200	От 200 до 1000	Свыше 1000
Персистентность в почве, мес.**	Свыше 12	От 6 до 12	Менее 6
ПДК в почве, мг/кг . .	Менее 0,2	От 0,2 до 0,5	Свыше 0,5
Миграция	Мигрируют	Слабо мигрируют	Не мигрируют
Персистентность в растениях, мес.	3 и более	От 1 до 3	Менее 1
Влияние на пищевую ценность сельскохозяйственной продукции	Сильное	Умеренное	Нет

* $ЛД_{50}$ — Летальная доза химического вещества, вызывающая при введении в организм гибель 50% животных, мг/кг живой массы.

** Персистентность в почве — Продолжительность сохранения биологической активности загрязняющего почву химического вещества, характеризующая степень его устойчивости к процессу разложения.

ТЕРМИНЫ И ИХ ПОЯСНЕНИЯ*

Контролируемая партия продукции — совокупность единиц продукции одного наименования, типономинала или типоразмера и исполнения, произведенная в течение определенного интервала времени в одних и тех же условиях и одновременно представленная для контроля.

Объем партии — число единиц продукции, составляющих партию.

Проба — количество не штучной продукции, отобранное из контролируемой совокупности для принятия решения.

Точечная проба — материал, взятый из одного места горизонта или одного слоя почвенного профиля, типичный для данного горизонта или слоя.

Точечная проба** — проба, взятая единовременно из не штучной продукции.

Объединенная проба — смесь не менее двух точечных проб.

Представительная выборка (проба) — выборка (проба), которая достаточно приближенно характеризует свойства контролируемого объекта.

Подготовка пробы — перевод пробы в состояние, требуемое для дальнейшего ее использования.

Навеска — часть предварительной пробы, выделенной для определения качества контролируемой партии.

Абсолютно сухая проба почвы — проба почвы, высушенная до постоянной массы при температуре 105°С.

Воздушно-сухая проба почвы — проба почвы, высушенная до постоянной массы при температуре и влажности лабораторного помещения.

Пробная площадка — часть исследуемой территории, характеризующейся сходными условиями.

Общие загрязнения — загрязнения, вызванные применением химических средств защиты растений (ХСЗР), органических и неорганических удобрений, орошением сточными водами, а также загрязнения, вызванные выбросами промышленности, транспорта и др., распространенные на большой территории.

Контроль химического загрязнения почвы — проверка соответствия химического загрязнения почвы установленным нормам и требованиям.

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.

Локальное химическое загрязнение почвы — химическое загрязнение почвы вблизи одного или совокупности нескольких источников загрязнения.

Фоновое содержание химического вещества в почве — содержание химического вещества в почве, соответствующее ее природному химическому составу.

Миграция загрязняющего почву химического вещества*** — горизонтальное и (или) вертикальное перемещение химического вещества, загрязняющего почву, и (или) из нее в другие объекты природной среды и обратно.

Транслокация загрязняющего почву химического вещества — переход загрязняющего почву химического вещества в растения.

Предельно допустимое количество загрязняющего почву химического вещества (ПДК) — максимальная массовая доля загрязняющего почву химического вещества, не вызывающая прямого или косвенного влияния, включая отдельные последствия на окружающую среду и здоровье человека.

* Термины и их пояснения приводятся по ГОСТ 17.4.1.03—84. 191, ГОСТ 16263-70 121, ГОСТ 15895-77 1241.

** Пояснение к термину дается по ГОСТ 16263-70 121 для растительной продукции и растений.

*** К другим объектам относятся растения, атмосфера, природные воды и др.

ПАСПОРТ ОБСЛЕДУЕМОГО УЧАСТКА

1. Номер участка _____
2. Адрес участка и его привязка к источнику загрязнения _____
3. Размер участка _____
4. Название почвы _____
5. Рельеф _____
6. Уровень залегания грунтовых вод _____
7. Растительный покров территории _____
8. Характеристика источника загрязнения (характер производства, используемого сырья, мощность производства, удаление от жилых зданий, мест водоразбора и т. д.) _____
9. Характер использования участка в год обследования (предприятие, с.-х. угодье, полоса отчуждения, дороги и т. д.) _____
10. Сведения об использовании участка в предыдущие годы (мелиорация, севообороты, применение средств химизации, наличие свалок, очистных сооружений и т. д. _____
11. Дата обследования _____
12. Номер почвенного разреза _____
13. Глубина взятия проб _____

Исполнитель (должность)

Пробу отобрал

ЭТИКЕТКА РАСТИТЕЛЬНОЙ ПРОБЫ

Культура . . . . . .
Фаза вегетации . . . . . .
Хозяйство, отделение, район, область . . . . . .
Номер севооборота . . . . . .
Вид отбираемой продукции . . . . . .
Дата отбора . . . . . .
Фамилия пробоотборщика . . . . . .

Пробу отобрал (подпись)

Метод минерализации пищевых продуктов

Минерализация пищевых продуктов, круп, плодов, овощей и продуктов их переработки для последующего определения в них Zn, Cu, Pb, Cd проводится согласно методике изложенной в ГОСТ 26929—86 [116].

Чашки с продуктами, содержащими влагу ниже 20%, помещают на электроплитку и проводят обугливание до прекращения выделения дыма, затем чашки помещают в электропечь при температуре около 250°С.

Чашки с продуктами, содержащими влагу от 20 до 80% помещают в сушильный шкаф, постепенно доводя температуру до 150°С, выдерживают около 3 ч до начала обугливания. Затем переносят на электроплитку и доводят обугливание до прекращения выделения дыма, затем чашки помещают в электропечь при температуре около 250°С, а продукцию, содержащую более 20% сахаров, помещают в электропечь при температуре около 150°С.

Жидкие продукты с содержанием влаги свыше 80% на электроплитке упаривают досуха, обугливают до прекращения выделения дыма, затем помещают в электропечь при температуре около 150°С.

Минерализацию проб проводят постепенно, повышая температуру электропечи на 50°С через каждые 30 мин и доводят ее до 450°С, продолжают минерализацию при этих условиях до получения серой золы. Чашки с золой вынимают из электропечи, охлаждают до комнатной температуры и серую золу смачивают 0,5—1,0 см^3 раствора азотной кислоты. Затем кислоту досуха выпаривают на электроплитке со слабым нагревом и снова помещают чашки с пробой в электропечь при температуре 250°С, постепенно доводя температуру до 450°С и выдерживают 1 ч. Минерализацию считают законченной,

когда зола станет белого или слегка окрашенного цвета без обугленных частиц.

При наличии частиц повторяют обработку золы раствором азотной кислоты или водой.

Масса навески (г), отбираемой для определения тяжелых металлов

Наименование продукции	Масса навески, г			
	Pb	Cd	Zn	Cu
Плоды и овощи	25—30	25—30	10—25	10—25
Продукты переработки плодов и овощей	25—30	25—30	10—25	10—25
Зерно и продукты его переработки	10—25	10—25	2—10	2—10

Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почвах и допустимые уровни их содержания по показателям вредности [47]

Наименование	ПДК, мг/кг почвы, с учетом фона	Показатели вредности		
		транслокационный	водный	общесанитарный
Водорастворимые формы				
Фтор	10,0	10,0	10,0	25,0
Подвижные формы				
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	5,0
Фтор	2,8	2,8	—	—
Хром	6,0	—	—	6,0
Валовое содержание				
Сурьма	4,5	4,5	4,5	50,0
Марганец	1500	3500	1500	1500
Ванадий	150	170	350	150
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	5,0
Свинец+ртуть	20+1	20+1	30+2	30+2
Медь **	55	—	—	—
Никель **	85	—	—	—
Цинк **	100	—	—	—

* — Показатель вредности ртути миграционный в атмосфере — 2,5.
** — Валовое содержание — ориентировочное.

Приложение 7

Фоновое содержание элементов в почвах, мг/кг [15]

Тип почвы и место отбора проб	Ванадий	Кадмий	Кобальт	Марганец	Медь	Молибден	Никель	Олово	Свинец	Хром	Цинк
Перегнойно-карбонатные, желтоземы, красноземы	73	—	—	440	22	—	31	2,5	—	55	—
Дерново-подзолистые . .	72	—	—	650	23	1,5	51	—	19	140	49
Каштановые	120	—	25	800	28	1,7	58	6	30	120	70
Сероземы (Красноярский край)	—	—	—	—	—	—	12	—	25	—	—
Черноземы (г. Магнитогорск)	—	0,3	—	—	18	—	54	—	18	—	37
Серые лесные, черноземы (г. Новокузнецк) .	—	0,6	—	—	14	—	37	—	17	—	45
Бурые	80	0,25	12	860	13	2	14	13	23	54	52
Сероземы (Ср. Азия) .	30	—	—	300	19	—	16	14	20	31	69
Почвы мира	50	0,5	10	850	20	2	40	10	10	200	50
Черноземы УССР . . .	—	—	—	300—360	12—13	—	37—54	—	—	400	30—80

Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов в продовольственном сырье и пищевых продуктах
(СанПиН 42—123—4089—86 от 31.03.86 г.)

Продукты	ПДК, мг/кг					
	кадмия	меди	олова	ртути	свинца	цинка
Зерно	0,03	10,0	—	0,03	0,3	50,0
Крупа	0,1	10,0	—	0,03	0,5	50,0
Мука	0,1	10,0	—	0,02	0,5	50,0
Отруби	0,1	—	—	0,03	0,1	130,0
Хлеб	0,05	5,0	—	0,01	0,3	—
Овощи свежие	0,03	5,0	—	0,02	0,5	10,0
Консервы овощные	0,03	5,0	200,0*	0,02	0,05**	10,0
Фрукты свежие	0,03	5,0	—	0,02	0,4	10,0
Консервы фруктовые	0,03	5,0	200,0*	0,02	0,4	10,0
Ягоды свежие	0,03	5,0	—	0,02	—	10,0
Консервы из ягод	0,03	5,0	200,0*	0,02	—	10,0
Соки	—	—	200,0*	—	—	—
Грибы свежие	—	—	—	0,05	0,5	—
Специи и пряности	0,2	5,0	—	0,02	5,0	—
Чай	1,0	100,0	—	0,1	10,0	—
Мясо и птица свежие	0,05	5,0	—	0,03	0,5	100,0
Яйца	0,03	3,0	—	0,02	0,3	50,0
Продукты детского питания:						
на молочной основе	0,02	1,0	—	0,005	0,05	5,0
на зерномолочной основе	0,02	5,0	—	0,01	0,1	10,0
на овощной и фруктовой основе	0,02	5,0	—	0,01	0,3	10,0
на мясной и птичьей основе	0,03	5,0	—	0,02	0,3	50,0
на рыбной основе	0,1	10,0	—	0,15	0,5	30,0

* В сборной жестяной таре; ** в стеклянной таре.

Приложение 9

Принципиальная схема оценки почв сельскохозяйственного использования по степени загрязнения химическими веществами [47]

Категория почв по степени загрязнения	Суммарный показатель загрязнения (Zc) *	Загрязненность относительно ПДК	Возможное использование почв	Необходимые мероприятия
I Допустимая	Менее 16,0	Содержание химических веществ в почве превышает фоновое, но не выше ПДК	Использовать под любые культуры	Снижение уровня воздействия источников загрязнения почв. Осуществление мероприятий по снижению доступности токсикантов для растений
II Умеренно опасная	16,1—32,0	Содержание химических веществ в почве превышает ПДК при лимитирующем общесанитарном и миграционном водном показателе вредности, не ниже ПДК по транслокационному показателю	Использовать под любые культуры при условии контроля качества продукции растениеводства	Мероприятия, аналогичные категории 1. При наличии веществ с лимитирующим миграционным водным показателем проводится контроль за содержанием этих веществ в поверхностных и подземных водах
III Высоко опасная	32,1—128,0	Содержание химических веществ в почве превышает ПДК при лимитирующем транслокационном показателе вредности	Использовать под технические культуры без получения из них продуктов питания и кормов, в которых возможно содержание химических веществ выше ПДК.	Мероприятия, аналогичные категории 1. Обязательный контроль за содержанием токсикантов в растениях, используемых в качестве продуктов питания и кормов. Ограничение использования зеленой массы

Продолжение приложения 9

Категория почв по степени загрязнения	Суммарный показатель загрязнения (Zc)*	Загрязненность относительно ПДК	Возможное использование почв	Необходимые мероприятия
			Исключить растения-концентраторы химических веществ	на корм скоту, особенно растений-концентраторов
IV Чрезвычайно опасная	Более 128	Содержание химических веществ в почве превышает ПДК по всем показателям	Исключить из сельскохозяйственного использования	Мероприятия по снижению уровня загрязнения и связыванию токсикантов в почвах. Контроль за содержанием токсикантов в почвах. Контроль за содержанием токсикантов в атмосфере, почве и водах.

* Суммарный показатель загрязнения (Zc) определяется по формуле:

$$Zc = \sum_{i=1}^{n} \cdot Kc_i - (n-1),$$

где n — число определяемых ингредиентов;

Kc_i — коэффициент концентрации металла, равный частному от деления массовой доли i-го элемента в загрязненной и фоновой почвах.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 17.4.1.02.—83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения.

2. ГОСТ 16263—70. Метрология. Термины и определения.

3. ГОСТ 17.4.3.01—83 (СТ СЭВ 3847—82). Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб.

4. ГОСТ 17.4.3.03—85 (СТ СЭВ 4469—84). Охрана природы. Почвы. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ.

5. Методические указания по агрохимическому обследованию почв с.-х. угодий / ЦИНАО. — М. — 1982. — 157 с.

6. Методические указания по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами. — М.: Гидрометиоиздат, 1981. — С. 45—73.

7. ГОСТ 13.586.3—83. Зерно. Правила приемки и методы отбора проб.

8. ГОСТ 17.4.2.01—81. Охрана природы. Почвы. Номенклатура показателей санитарного состояния.

9. ГОСТ 17.4.1.03—84. Охрана природы. Почвы. Термины и определения химического загрязнения.

10. ГОСТ 17.4.4.02—84. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа.

11. ГОСТ 27662—87. Корма растительного происхождения. Методы отбора проб.

12. ГОСТ 17.4.3.06—86 (СТ СЭВ 5301—85). Охрана природы. Почвы. Общие требования к классификации почв по влиянию на них химических загрязняющих веществ.

13. ГОСТ 4517—75 (СТ СЭВ 435—77). Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых в анализе.

14. ГОСТ 4212—76 (СТ СЭВ 810—77). Реактивы. Приготовление раствором для колориметрического и нефелометрического анализа.

15. Беспамятнов Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. — Л.: Химия, 1985. — 528 с.

16. ГОСТ 26929—86. Сыры и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов.

17. Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ в сети Госкомгидромета. — Л.: Гидрометиздат, 1983. — С. 161—189.

18. ГОСТ 8.507—84. Методики выполнения анализов агрохимических объектов.

19. Инструкция по определению тяжелых металлов и фтора химиче-

скими методами в почвах, растениях и водах при изучении загрязненности окружающей среды. — М.: Гидрометеоиздат, 1978. — С. 6—10.

20. Методические указания по проведению метрологических исследований методик агрохимических и зоотехнических анализов / ЦИНАО. — М. — 1989. — 50 с.

21. Методические указания по агрохимическому обследованию почв сельскохозяйственных угодий (изд. 2-е дополненное) / ЦИНАО. — М. — 1985. — С. 4—28.

22. Методические указания по проведению контроля качества анализов почв в лабораториях единой специализированной агрохимической службы / ЦИНАО. — М. — 1985. — 28 с.

23. ГОСТ 8.505—84. Метрологическая аттестация методик выполнения измерений содержаний компонентов проб веществ и материалов.

24. ГОСТ 15895—77. (СТ СЭВ 3404—81). Статистические методы управления качеством продукции. Термины и определения.

25. Самохвалов С. Г., Чеботарева Н. А., Титова А. А., Целикова Н. А. Методические указания по колориметрическому определению подвижных форм микроэлементов в почвах / ЦИНАО. — М. — 1977. — 99 с.

26. Методические указания по определению микроэлементов в почвах, кормах и растениях методом атомно-абсорбционной спектроскопии / ЦИНАО. — М. — 1985. — С. 30—31.

27. Самохвалов С. Г., Чеботарева Н. А. Методические указания по атомно-абсорбционному опредеелнию микроэлементов в вытяжках из почв и в растворах золы кормов и растений / ЦИНАО. — М. — 1977. — 34 с.

28. Обухов А. И., Симонов В. Д., Звонарев Б. А. Атомно-абсорбционный метод определения ртути в почвах / Современные методы определения микроэлементов. Тезисы докл. Всесоюзного симпозиума. Кишинев, 1977. — 38 с.

29. Звонарев Б. А., Зырин Н. Г., Обухов А. И. Атомно-абсорбционное определение ртути в почвах методом холодного пара // Почвоведение. 1979.— № 6. — С. 153—159.

30. Куклин Ю. С., Коробейников Л. Г. Атомно-абсорбционный метод определения ртути в почвах // Химия в сельском хозяйстве. — 1980. — № 10. — С. 49—50.

31. Орлова Л. П., Горшкова В. В., Воронкова М. А., Воскресенская В. С. Атомно-абсорбционное определение кадмия в природных объектах с высоким содержанием железа и алюминия // Почвоведение. — 1981. — № 4. — С. 104—109.

32. Орлова Л. П., Синани Т. И. Концентрирование кадмия, меди, свинца, цинка с органическими соединениями при анализе природных вод // Почвоведение. — 1982. — № 10. — С. 142—147.

33. Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв. — М.: Гидрометеоиздат, 1983. — 127 с.

34. ОСТ 46 40—76, ОСТ 46 52—76. Методы агрохимического анализа почв. Издание официальное. — М. — 1977.

35. Пейве Я. Р., Ринькис Г. Я. Методы быстрого определения доступных растениям микроэлементов (Cu, Zn, Mn, Co, B) в почве // Почвоведение. — 1958. — № 9. — С. 35—42.

36. Методические указания по агрохимическому обследованию и картографированию почв на содержание микроэлементов / Почв. ин-т им. В. В. Докучаева. — М. — 1976. — С. 27—35.

37. Методические указания по определению подвижных форм микроэлементов в почвах / ЦИНАО. — М. — 1973. — 48 с.
38. Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. — Л.: ВО Агропромиздат (Ленинградское отделение), 1987. — С. 56—99.
39. ГОСТ 26657—85. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения содрежания фосфора.
40. Крупский Н. К., Александрова В. М. К вопросу об определении подвижных форм микроэлементов // Микроэлементы в жизни растений, животных и человека: Сб. науч. тр. — Киев: Наукова думка, 1964. — С. 125—133.
41. Важенин И. Г. Методические рекомендации по обследованию и картографированию почвенного покрова по уровням загрязненности промышленными выбросами / ВАСХНИЛ. — М. — 1987. — 26 с.
42. Орлова А. Н., Целикова Н. А. и др. Методические указания по изготовлению, исследованию и аттестации стандартных образцов состава (агрохимических показателей) почв / ЦИНАО. — М. — 1985. — 55 с.
43. МИ—858—85. Метрологическое обеспечение контроля состояния окружающей среды. Аттестованные смеси веществ. Основные положения.
44. ГОСТ 27548—87. Корма растительные. Методы определения влаги.
45. РД 52. 18 (руководящий документ). Выполнение измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом: Методические указания / НПО «Тайфун». — Обнинск. — 1988. — 20 с.
46. ГОСТ 28168—89. Почвы. Отбор проб.
47. Инструктивное письмо «О выполнении работ по определению загрязнения почв» № 02—10/51—2333 от 10.12.1990 г. — М.: Госкомприрода СССР. — 11 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

1. Основные положения 3
2. Планирование работ по определению тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственных угодий, продукции растениеводства и кормах 4
3. Отбор проб почвы и растений при общих и локальных загрязнениях 6
   3.3. Отбор проб почвы 7
   3.4. Отбор проб продукции растениеводства и кормов . . . 9
4. Определение содержания тяжелых металлов в пробах почвы . 13
   4.3. Подготовка к выполнению анализа 15
      4.3.1. Приготовление растворов 16
      4.3.2. Приготовление растворов сравнения для проведения настройки прибора и построения градуировочного графика при экстракции тяжелых металлов растворами кислот . 17
   4.4. Подготовка проб почвы к анализу 24
   4.5. Проведение анализа 26
      4.5.1. Химическое разложение проб почвы при валовом определении тяжелых металлов 26
      4.5.2. Экстракция подвижных форм тяжелых металлов из почв с помощью кислот 27
      4.5.3. Извлечение подвижных форм тяжелых металлов ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH-4,8 . . . 27
   4.6. Атомно-абсорбционное определение тяжелых металлов в почвенных вытяжках 28
      4.6.1. Сущность метода и принцип работы на атомно-абсорбционном спектрофотометре 28
      4.6.2. Подготовка прибора к работе 29
      4.6.3. Порядок выполнения измерений содержания тяжелых металлов в почвенных вытяжкха на атомно-абсорбционном спектрофотометре 30
   4.7. Градуировка прибора и построение градуировочного графика 32
   4.8. Расчет содержания тяжелых металлов в почвах и характеристика точности анализов 33
5. Атомно-абсорбционный метод определения ртути в почве . . 34
   5.4. Подготовка к выполнению измерений 35
   5.5. Подготовка проб к анализу 36
   5.6. Проведение анализа 37
   5.7. Построение градуировочного графика 38

5.8. Расчет содержания ртути в исследуемых пробах почв, характеристики точности анализа 38
6. Атомно-абсорбционное определение тяжелых металлов в растительных пробах 39
6.4. Подготовка к анализу 40
6.4.3. Подготовка растительного материала 41
6.5. Проведение анализа 41
6.5.1. Минерализация растительных проб 41
6.5.2. Кислотная экстракция тяжелых металлов из золы . . 42
6.6. Определение тяжелых металлов в растворах золы на атомно-абсорбционном спектрофотометре 43
6.7. Расчет содержания тяжелых металлов в растительных пробах 43
7. Требования к технике безопасности выполнения работ . . . 44
8. Требования к квалификации операторов 44
Приложения 45
Литература 57

Ответственный за выпуск А. В. Кузнецов

Редактор О. В. Шумова

Подписано к печати 04.12.1991 г. Заказ 136
Объем 4 печ. л. Тираж 2000

фия Московской с.-х. академии им. К. А. Тимирязева
127550, Москва И-550, Тимирязевская ул., 44

gost.e-ecolog.ru