ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 14507— 2011

КАЧЕСТВО ПОЧВЫ

Предварительная подготовка проб для определения органических загрязняющих веществ

ISO 14507:2003
Soil quality —
Pretreatment of samples for determination of organic contaminants
(IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2012

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Государственным научным учреждением «Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии имени Д.Н. Прянишникова» Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ «ВНИИА им. Д.Н. Прянишникова» Россельхозакадемии) на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 25 «Качество почв, грунтов и органических удобрений»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 декабря 2011 г. № 808-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 14507:2003 «Качество почвы. Подготовка образцов к определению содержания органических загрязняющих веществ» (ISO 14507:2003 «Soil quality — Pretreatment of samples for determination of organic contaminants»).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2004 (пункт 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6 Некоторые элементы настоящего стандарта могут являться объектом патентных прав

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2012

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

Введение . . . II
1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 1
4 Принцип . . . 2
4.1 Отбор проб . . . 2
4.2 Летучие соединения . . . 2
4.3 Среднелетучие соединения . . . 2
5 Реагенты . . . 3
6 Аппаратура . . . 3
7 Консервирование и хранение . . . 3
8 Методика . . . 4
8.1 Общие положения . . . 4
8.2 Летучие соединения (точка кипения < 300 °С) . . . 4
8.3 Среднелетучие органические соединения (точка кипения > 300 °С) — измельчение необходимо . . . 5
8.4 Среднелетучие органические соединения (точка кипения > 300 °С) — измельчение невозможно или не требуется . . . 6
8.5 Измерение холостых проб . . . 7
9 Отчет об испытаниях . . . 7
Приложение А (справочное) Информация о давлении насыщенного пара, точках кипения и плавления летучих органических соединений . . . 8
Приложение В (справочное) Проверка . . . 11
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации . . . 13
Библиография . . . 14

Введение

Свойства органических микрозагрязнителей значительно различаются в зависимости от их компонентов, которые:

- могут быть как нелетучими, так и очень летучими соединениями (с давлением насыщенного пара от низкого до высокого);
- могут быть нестабильными или химически активными при обычной или повышенной температуре;
- могут разлагаться под воздействием биологических факторов или УФ-излучения;
- могут значительно различаться по растворимости в воде;
- требуют различных аналитических методов.

Вследствие перечисленных выше различий обычные методики предварительной подготовки проб оказываются неприменимыми. Целью методики предварительной подготовки является приготовление пробы для испытаний, в которой концентрация загрязняющего вещества равна его концентрации в исходной почве, при условии, что данная методика не изменит анализируемое химическое вещество. Например, если проба содержит только мелкие частицы и загрязняющее вещество распределено равномерно, то пробу не обязательно размалывать. В настоящем стандарте для определения границы между крупными и мелкими частицами почвы используют частицы размером 2 мм. Следует учитывать следующие важные аспекты:

- разнообразие почв;
- цель анализа (включая его точность);
- природу анализируемых загрязнений.

Для предварительной подготовки также важно, какую долю проба, отобранная для анализа, составляет по отношению к массе исходной пробы. Для анализа органических загрязняющих веществ масса аналитической пробы обычно составляет примерно 20 г.

При такой массе пробы и при условии, что загрязняющее вещество распределено равномерно и размер частиц, содержащихся в пробе, меньше 2 мм, дальнейшее размалывание пробы не проводят. Если в пробе содержатся крупные частицы или если загрязняющее вещество распределено неравномерно (например, присутствуют частицы смолы), то отбор представительной аналитической пробы массой 20 г без размалывания не возможен. Для улучшения однородности пробы их размалывают до размера менее 1 мм. Перед проведением анализа информация о распределении загрязняющего вещества в почве, как правило, не известна.

Некоторые аналитические процедуры начинают с проб почвы полевой влажности. Сушка пробы приводит к заниженным результатам экстракции. Однако если проба не высушена, то размалывание часто затруднено.

Если необходимы более точные результаты, следует использовать наилучшую доступную предварительную подготовку. Если необходимо установить, превышает ли содержание загрязнителя предельно допустимую концентрацию, и известно, что почва сильно загрязнена, то может быть достаточно самой простой предварительной подготовки. Однако в данном случае полученный результат может не быть представительным для всей пробы.

Выбор зависит, главным образом, от летучести анализируемых органических соединений, а также от гранулометрического состава почвы, степени неоднородности пробы и метода анализа.

Международный стандарт ISO 11465 подготовлен Техническим комитетом ISO/TC 190 «Качество почвы», подкомитетом SC 3 «Химические методы и характеристики почвы».

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КАЧЕСТВО ПОЧВЫ

Предварительная подготовка проб для определения органических загрязняющих веществ

Soil quality. Pretreatment of samples for determination of organic contaminants

Дата введения — 2013—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает три метода предварительной подготовки проб почвы в лаборатории перед определением органических загрязняющих веществ в зависимости от требований к анализу:

- определение летучих органических соединений;
- точное и воспроизводимое определение среднелетучих и нелетучих органических соединений в пробе, содержащей частицы не менее 2 мм, и/или неоднородно распределенное загрязняющее вещество;
- определение нелетучих органических соединений по методике экстрагирования, предназначенной для пробы почвы полевой влажности, или определение загрязняющих веществ в пробе почвы, содержащей частицы не более 2 мм и равномерно распределенное загрязняющее вещество. Данная методика также применима в случае, если допустимы более низкая точность и воспроизводимость.

Предварительная подготовка проб, описанная в настоящем стандарте, используется в сочетании с методикой экстракции, при которой загрязняющее вещество доступно для экстрагирующей жидкости.

Примечание — Предварительная подготовка проб почвы с целью определения нелетучих неорганических соединений и физико-химических характеристик почв описана в ИСО 11464.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие нормативные документы. Для датированных ссылок применяют только указанное издание. Для недатированных ссылок применяют последнее издание приведенного документа (включая любые изменения).

ИСО 10381-1 Качество почвы. Отбор проб. Часть 1. Руководство по проектированию программы выборочного контроля

ИСО 11074-2 Качество почвы. Словарь. Часть 2. Термины и определения, относящиеся к отбору проб

ИСО 11465:1993 Качество почвы. Определение содержания сухих веществ и воды по массе. Гравиметрический метод

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяют термины с соответствующими определениями, приведенные в ИСО 11074-2, а также следующие термины и определения:

3.1 **летучее соединение** (volatile compound): Органическое соединение с точкой кипения ниже 300 °С (при давлении 101 кПа).

Издание официальное

Примечания

1 Они включают летучие ароматические и летучие галогензамещенные углеводороды, в соответствии с ИСО 15009. Например, некоторые моно- и дихлорфенолы, а также нафталин.

2 В принципе, выбор категорий летучих и среднелетучих соединений может быть связан с давлением насыщенного пара. Однако, поскольку давление насыщенного пара известно для небольшого числа соединений и ввиду связи между давлением насыщенного пара и точкой кипения, последняя была выбрана в качестве критерия различия. См. приложение А.

3.2 **среднелетучее соединение** (moderately volatile compound): Органическое соединение с точкой кипения свыше 300 °С (при давлении 101 кПа).

Примечания

1 Данное определение включает:

a) минеральные масла (см. ИСО/ТО 11046);

b) большинство полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) (см. ИСО 13877);

c) полихлорбифенолы (ПХБ) (см. ИСО 10382);

d) хлорорганические пестициды (см. ИСО 10382).

2 В ИСО/ТО 11046 минеральные масла определены как группа углеводородов, которые в хроматографии имеют время удерживания между *н*-деканом ($C_{10}H_{22}$) и *н*-тетраконтаном ($C_{40}H_{82}$). В соответствии с настоящим стандартом, предельная точка кипения летучих соединений соответствует 300 °С [примерно гексодексан (C_{16})], т. е. минеральные масла следует рассматривать как летучие соединения, поскольку точки кипения некоторых их компонентов находятся в пределах, соответствующих летучим соединениям. Однако из практических соображений было решено, что для определения минеральных масел должна применяться предварительная подготовка, используемая для определения среднелетучих соединений. В результате низкотемпературного дробления возможно увеличение экстракции соединений с точкой кипения свыше 300 °С. Возможные потери низкотемпературных углеводородов (от C_{10} до C_{16}) считают незначительными благодаря удерживающему эффекту высококипящих углеводородов, присутствующих в минеральных маслах, и их компенсации за счет большей экстракции других присутствующих углеводородов. Т. к. в качестве групповой характеристики для определения минеральных масел используют их общий выход, на сегодняшний день принято, что предварительная подготовка с использованием метода для среднелетучих соединений дает наилучшие результаты.

4 Принцип

4.1 Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с ИСО 10381-1. Отобранные пробы хранят в охлажденном состоянии и подготавливают для анализа в кратчайшие сроки. Метод предварительной подготовки зависит от летучести определяемого органического(их) соединения(их) или групп(ы) органических соединений.

При отборе субпроб необходимое количество почвы следует отобрать из контейнера для отбора проб таким образом, чтобы данное количество:

a) было представительно для всей глубины пробы;

b) могло быть быстро отобрано.

4.2 Летучие соединения

Для определения летучих органических соединений отбирают колонки почвы непосредственно из пробы и экстрагируют в соответствии с требованиями используемого аналитического метода. Смешанные пробы почвы невозможно получить без существенных потерь летучих веществ. Поэтому, если требуется использование смешанных проб, смешивание проводят на стадии экстрактов. Данный метод описан в 8.2.

4.3 Среднелетучие соединения

Пробы высушивают химически при низкой температуре (минус 196 °С, жидкий азот). Высушенные пробы охлаждают жидким азотом и измельчают крестовой мельницей, которая снабжена ситом с размером диаметром отверстий 1 мм (низкотемпературное дробление). После размалывания соответствующие количества анализируемой пробы обрабатывают в зависимости от используемых аналитических методов. Смешанные пробы могут быть подготовлены в результате смешивания измельченных проб. Данный метод описан в 8.3.

Если для методики экстракции требуются пробы сырой почвы, то сушку и измельчение не проводят. Если исходная проба содержит незначительное количество частиц, размер которых превышает 2 мм, и распределение загрязняющего вещества является, скорее всего, однородным, то измельчение

может не проводиться. В обоих случаях соответствующие количества анализируемой пробы отбирают непосредственно после смешивания. Данная процедура описана в 8.4.

Примечания

1 Точки кипения используют вместо давления пара при температуре окружающей среды для различения летучих и среднелетучих органических соединений. Это изложено в приложении А, где также представлены точки кипения и давления пара соединений, регулярно определяемых при исследованиях почвы.

2 Для некоторых специфических компонентов в группе среднелетучих органических соединений хорошие результаты может дать сублимационная сушка. В настоящем стандарте сублимационная сушка не описывается.

5 Реагенты

Используют реагенты только установленной аналитической чистоты. Контрольные пробы каждой группы реагентов проверяют на наличие загрязняющих соединений.

5.1 Сульфат натрия безводный

Перед использованием сульфат натрия нагревают в течение 6 ч при температуре около 500 °С для удаления кристаллизационной воды и органических веществ. После нагревания охлаждают в эксикаторе и хранят в закрытом контейнере.

5.2 Силикат магния (тальк).

5.3 Песок или гравий

Перед использованием песок или гравий промывают не менее двух раз деминерализованной водой, а затем нагревают в течение 6 ч при температуре около 500 °С для удаления органических веществ.

5.4 Жидкий азот

О мерах предосторожности, см. предупреждение в 8.3.2.

6 Аппаратура

Лабораторная посуда и оборудование, в том числе:

6.1 Стеклянные сосуды вместимостью 750—1000 $см^3$ с широким горлом и завинчивающейся крышкой с тефлоновой прокладкой.

6.2 Полиэтиленовые контейнеры вместимостью 750—1000 $см^3$ с широким горлышком и завинчивающейся крышкой. Большие контейнеры не используют, чтобы предотвратить образование значительного свободного пространства под крышкой.

6.3 Холодильник, в котором может поддерживаться температура не более 10 °С.

6.4 Сосуд(ы) Дьюара, в который помещается, по крайней мере, один полиэтиленовый контейнер вместимостью 750 $см^3$.

6.5 Крестовая мельница или мельница с такими же характеристиками, с ситом с размером диаметра отверстий 1 мм и принадлежностями. Крестовые мельницы, используемые в большинстве лабораторий по исследованию почвы, пригодны для размалывания проб почвы, охлажденных жидким азотом.

6.6 Перчатки для работы при низких температурах.

6.7 Печь, пригодная для нагревания до температуры около 500 °С.

6.8 Пробоотборник для отбора проб с сохранением структуры почвы. В зависимости от типа почвы (песок, глина) могут использоваться различные типы пробоотборников.

7 Консервирование и хранение

Пробы следует анализировать в кратчайшие сроки. После отбора пробы и непосредственно перед анализом пробы хранят при температуре не более 10 °С, по возможности в холодильнике (6.3). Максимальное время хранения пробы без доступа света и при температуре ниже 10 °С зависит от определяемых параметров(а), а также может зависеть от материала контейнера. Подробную информацию можно получить из соответствующих стандартов.

Время хранения также зависит от возможности испарения летучих соединений и биоразложения. Если данные процессы могут иметь место, время хранения не должно превышать четырех дней. При исключении испарения летучих соединений, наличии трудно биоразлагаемых соединений и биологически неактивной почвы возможно более длительное хранение проб.

Если предполагается быстрое микробиологическое разложение определяемых соединений, то пробу следует подготовить сразу же после поступления в лабораторию. Для проб, содержащих летучие органические соединения, время хранения должно быть максимально коротким, и анализ необходимо выполнить в кратчайшие сроки, например за один — два дня.

Примечание — Химически высушенные и измельченные пробы обычно не теряют своих свойств в течение длительного времени, если они хранятся в прохладном и темном месте. Замораживание проб может продлить время хранения.

8 Методика

8.1 Общие положения

Метод предварительной подготовки зависит от летучести определяемых веществ(а) или групп(ы) веществ. В зависимости от летучести выделяют две категории соединений:

a) летучие соединения: точка кипения < 300 °С;

b) среднелетучие органические соединения: точка кипения > 300 °С:

1) измельчение необходимо;

2) измельчение невозможно или не требуется.

Метод предварительной подготовки проб, содержащих летучие органические соединения, описан в 8.2.

Метод предварительной подготовки проб, содержащих среднелетучие органические соединения, с использованием измельчения описан в 8.3. Если измельчение не требуется или необходимы только качественные результаты, то используется метод, описанный в 8.4.

Если различные методы предварительной подготовки требуются для определения разных параметров, то перед предварительной подготовкой пробы делят на субпробы, размер которых должен быть максимально большим.

Если заранее известно, что необходимо определить как летучие органические соединения, так и другие параметры в пробе почвы, очень важно, чтобы отдельные пробы почвы были отобраны в соответствии с соответствующими стандартами.

Для пересчета содержания летучих и среднелетучих органических соединений на сухое вещество, содержание последнего должно быть установлено в соответствии с ИСО 11465 с использованием субпробы из исходной (сырой) пробы.

8.2 Летучие соединения (точка кипения < 300 °С)

8.2.1 Общие положения

Предварительную подготовку пробы не проводят, если в пробе следует определять летучие соединения. Анализируемые пробы выделяют из исходной пробы в кратчайшие сроки после отбора, чтобы избежать потерь.

Анализируемые пробы можно отбирать и экстрагировать в полевых условиях. Проявляют осторожность, чтобы предотвращать загрязнение экстракционной жидкости. Это проверяют, используя холостые пробы почвы. В противном случае, пробу заливают экстрагирующим раствором, плотно закрывают контейнер и отправляют его охлажденным в лабораторию для проведения экстракции.

8.2.2 Индивидуальные пробы

До обработки пробы хранят в холодильнике (6.3). Используя пробоотборник (6.8) отбирают одну или несколько колонок (кернов) почвы из контейнера так, чтобы их общая масса соответствовала необходимой массе анализируемой пробы (см. раздел 2 и библиографию соответствующих стандартов).

Если отобраны несколько кернов почвы и/или если отобраны несколько анализируемых проб из одного контейнера, то керны следует по возможности отбирать из разных мест в контейнере.

8.2.3 Смешанные пробы

Для анализа летучих органических соединений нельзя формировать смешанные пробы. Если метод анализа предусматривает использование жидкого экстракта, то смешанный экстракт может быть приготовлен путем смешивания эквивалентных объемов экстрактов из разных проб.

8.3 Среднелетучие органические соединения (точка кипения > 300 °С) — измельчение необходимо

8.3.1 Общие положения

Удаляют из почвы инородные включения, например, все видимые металлические частицы. Сведения об инородных включениях указывают в отчете об испытаниях.

8.3.2 Индивидуальные пробы

8.3.2.1 Химическая сушка

К каждой анализируемой пробе в стеклянный сосуд добавляют примерно 200 г сульфата натрия (5.1) и примерно 50 г силиката магния (5.2). Определяют общую массу данного вещества с точностью до 0,1 г. Закрыв сосуд, смешивают оба вещества путем встряхивания и охлаждают до температуры ниже 10 °С.

Для каждой пробы в стеклянный сосуд с сульфатом натрия и силикатом магния добавляют примерно 250 г почвы (взвешенной с точностью до 0,1 г).

Сосуд закрывают и перемешивают почву с осушителями путем встряхивания. Сосуд помещают в холодильник (6.3.) и оставляют охлаждаться на 12—16 ч. Первые четыре часа контейнер энергично встряхивают каждый час, чтобы избежать образования комков. В конце сушки снова энергично встряхивают пробы.

Если на начальной стадии сушки образовались большие комки, например больше 3 см, то можно устранить их вручную, разбив их шпателем в сосуде. Это может быть необходимо при работе с тяжелой глинистой почвой.

Если содержание влаги превышает 60 %, то дополнительно добавляют сульфат натрия вместо уменьшенного количества пробы. Если содержание влаги в пробе низкое и комки не образовались, время сушки может быть менее 12 ч. Следует обеспечить адекватное время сушки.

Пробу хранят в прохладном месте как можно дольше не только до, но и после взвешивания.

Примечания

1 Данная методика менее пригодна для определения среднелетучих органических соединений в грязях или осадках с высоким содержанием воды. Химическая сушка таких проб до измельчения может привести к неравномерному высушиванию или образованию комков.

2 Если на начальной стадии сушки почва недостаточно тщательно перемешана с осушителями, то могут образоваться большие комки, которые затем не высохнут.

3 Если проба не полностью высушена перед низкотемпературным дроблением, может произойти существенное загрязнение крестовой мельницы. В частности, комки, не до конца просушенные изнутри (из-за малого времени сушки), могут относительно долго удерживаться в щеках дробилки. Это приводит к нагреву комков и распространению влажного материала внутри дробилки. Такое загрязнение удалить очень сложно — оно может привести к серьезному загрязнению последующих проб.

8.3.2.2 Измельчение

Сосуды Дьюара (6.4) наполняют достаточным количеством жидкого азота, чтобы погруженные в них полиэтиленовые контейнеры (6.2) были полностью покрыты жидким азотом. Быстро переносят содержимое каждого стеклянного сосуда с почвой и осушителями (8.3.2.1) в полиэтиленовый контейнер. Закрывают полиэтиленовый контейнер и полностью погружают в жидкий азот. Выдерживают контейнер в жидком азоте до тех пор, пока не прекратится его сильное кипение (примерно 10 мин). После полного охлаждения контейнер извлекают из жидкого азота и переносят содержимое в крестовую мельницу (6.5).

Крестовую мельницу устанавливают в хорошо проветриваемом помещении. После удаления каждой пробы мельницу следует очищать для предотвращения загрязнения последующих проб. Это может быть достигнуто измельчением некоторого количества чистого (незагрязненного) гравия (5.4), и последующей очисткой крестовой мельницы пылесосом.

После измельчения из-под крестовой мельницы осторожно достают сборный лоток и из измельченной почвы отбирают анализируемые пробы. Следует учитывать образование мелкой пыли при измельчении почвы. Поэтому лоток удаляют через несколько минут после остановки мотора. Однако долго ждать не следует во избежание перегрева пробы. Анализируемую пробу осторожно отбирают из сборного лотка. Пробы должны быть отобраны как по глубине, так и по всей поверхности почвы, чтобы обеспечить максимально репрезентативную пробу. Во время удаления сборного лотка и отбора анализируемой пробы, последнюю не следует встряхивать, т. к. как это может вызвать (дальнейшее) фракционирование пробы по размеру и массе частиц.

Пробы взвешивают, и сразу после взвешивания начинают процедуру экстракции.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ

1 Необходимо использовать соответствующие перчатки и средства защиты лица при работе с жидким азотом и почвой, охлажденной до минус 196 °С.

2 Необходимо всегда использовать средства индивидуальной защиты, включая респираторы, на случай образования пыли, содержащей кварц или иные загрязняющие вещества.

3 Следует помнить, что полиэтиленовые контейнеры хрупки при температуре минус 196 °С.

Примечания

1 Полное охлаждение почвы в жидком азоте обычно занимает полчаса. Время охлаждения можно немного увеличить для обеспечения полного охлаждения почвы в контейнере.

2 Вследствие лучшей доступности измельченной почвы для реагентов результат анализа после низкотемпературного дробления может быть выше, чем для необработанной пробы.

После анализа пересчитывают полученный результат с учетом содержания сухого вещества и осушителей. Поправку на содержание осушителей вводят путем умножения измеренной массы на коэффициент аддитивности f_t:

$$m_{s+a} = mf_t, \tag{1}$$

где m_{s+a} — масса пробы с осушителями;

m — исходная масса аналитической пробы;

f_t — коэффициент аддитивности,

$$f_t = \frac{(m + m_{Na_2SO_4 \text{ + тальк}})}{m}, \tag{2}$$

где $m_{Na_2SO_4 \text{ + тальк}}$ — масса осушителей.

Т. к. вода, присутствующая в пробе, не удалена, содержание сухого вещества в пробе рассчитывают в соответствии с ИСО 11465.

8.3.3 Смешанные пробы

Смешанную пробу нельзя получить из неподготовленных проб. Для смешанных проб используют метод, описанный в 8.3.2. После экстрагирования экстракты проб, которые следует смешать, объединяют в равных количествах в смешанный экстракт или смешивают перед экстракцией пробы, размолотые при низкой температуре. Пересчитывают полученный результат с учетом содержания сухого вещества и осушителей. Поправку на содержание осушителей вводят, умножая полученное содержание на коэффициент аддитивности f_i (8.3.2).

Для смешанных проб, f_t — среднее значение коэффициентов аддитивности индивидуальных проб

$$f_t = \frac{\sum_{i=1}^{n}(m + m_{Na_2SO_4 \text{ + тальк}})}{\sum_{i=1}^{n} m_i}, \tag{3}$$

где n — число объединенных проб.

8.4 Среднелетучие органические соединения (точка кипения > 300 °С) — измельчение невозможно или не требуется

8.4.1 Общие положения

Для данного метода смешивание вручную является единственной процедурой предварительной подготовки. Данный метод может также использоваться для качественного определения среднелетучих органических соединений, если операция, описанная в 8.3, необходима для получения точных результатов.

8.4.2 Индивидуальные пробы

Пробы выдерживают при температуре не более 10 °С как можно дольше. Время между изъятием пробы из холодильника и отбором пробы для испытаний должно быть максимально коротким. Пробу смешивают в контейнере или в отдельном сосуде. Удаляют инородные включения, например все видимые металлические частицы. По возможности дисперсность пробы уменьшают путем умеренного измельчения вручную (например, с помощью ступки и пестика). Это возможно, если в почве содержатся агрегаты, которые могут быть измельчены, и они содержат незначительное количество связных

материалов и остатков растений. Представительную анализируемую пробу отбирают с помощью ложки или пробоотборника. Точность и воспроизводимость будет выше, если отбираются большие анализируемые пробы (необходимую дополнительную информацию можно получить из соответствующих аналитических методик).

Проба, приготовленная данным способом, содержит свободную воду, в отличие от анализируемой пробы, приготовленной в соответствии с 8.3. Это может влиять на аналитический метод, используемый после предварительной подготовки пробы, что должно быть отражено в отчете об испытаниях.

8.4.3 Смешанные пробы

Приготовление смешанных проб в дальнейшем приводит к заниженным результатам при определении среднелетучих соединений. Смешанные пробы предпочтительнее готовить не путем смешивания проб почвы, а путем эквивалентного смешивания экстрактов из разных проб почвы.

8.5 Измерение холостых проб

Чтобы установить, загрязняет ли процесс предварительной подготовки пробу почвы, выполняют измерение холостой пробы. Данное измерение следует выполнять каждый раз, когда следует определить новое соединение (или группу соединений) с использованием метода предварительной подготовки, описанного в настоящем стандарте, и затем так часто, как это необходимо для контроля качества результатов анализа.

Для измерения холостой пробы по методу, описанному в 8.3, вместо пробы почвы отбирают равные количества промытого и обожженного песка или гравия (5.4) и используют описанную методику.

9 Отчет об испытаниях

Отчет об испытаниях должен содержать, по крайней мере, следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) полное описание (идентификацию) пробы почвы;

c) время и условия хранения пробы почвы (время между отбором пробы почвы и предварительной подготовкой, или, если время отбора пробы неизвестно, время между поступлением пробы в лабораторию и предварительной подготовкой);

d) использованный метод: для летучих органических соединений в соответствии с 8.2, для среднелетучих органических соединений с измельчением в соответствии с 8.3, или для среднелетучих органических соединений, если измельчение невозможно или не требуется, в соответствии с 8.4. Если метод, описанный в 8.4, используют в случаях, когда следует применить измельчение, в отчете следует указать, что полученные результаты только ориентировочные;

e) любые детали, не указанные в настоящем стандарте, а также любые факторы, повлиявшие на результаты.

Приложение А
(справочное)

Информация о давлении насыщенного пара, точках кипения и плавления летучих органических соединений

В данном приложении приведен обзор летучих органических соединений, обычно определяемых при анализе почвы, и соответствующие величины давления насыщенного пара, точек кипения и плавления.

Соединения приведены в таблицах А.1 и А.2 в порядке увеличения точки кипения.

Давление насыщенного пара при температуре 20 °С является приближенным значением. Справочник по химии и физике [7] приводит соответствующие температуры для некоторых веществ при постоянном давлении насыщенного пара (1 мм рт. ст., 10 мм рт. ст., 40 мм рт. ст., 100 мм рт. ст., 400 мм рт. ст. и 760 мм рт. ст.). Там, где давления насыщенного пара даются для температур не менее и не более 20 °С, линейная интерполяция используется для определения давления насыщенного пара, в килопаскалях при температуре 20 °С, указанного в таблице А.1, а также точек кипения и плавления соответствующих соединений. При проведении интерполяции предполагалось наличие линейного отношения между температурой и давлением насыщенного пара около 20 °С. Т. к. интерес представляет только направление изменений давления насыщенного пара относительно точек кипения и плавления, погрешность в данном приближенном значении не имеет большого значения. Если самое низкое указанное давление насыщенного пара (1 мм рт. ст. = 0,13 кПа) находится при температуре не менее 20 °С, температура, соответствующая данному давлению пара, а также точки кипения и плавления соединений приведены в таблице А.2, так как в данных случаях интерполяция невозможна.

Таблицы А.1 и А.2 показывают наличие четкой связи между давлением насыщенного пара и точкой кипения. Однако связь между давлением насыщенного пара и точкой плавления отсутствует. С уменьшением давления насыщенного пара точка кипения повышается. Т. к. давление насыщенного пара известно лишь для ограниченного количества соединений, классификация на основе летучести, из практических соображений, имеет большее отношение к точке кипения, чем к давлению насыщенного пара.

При низкотемпературном дроблении наблюдаются потери для веществ с точкой кипения ниже или близкой к точке кипения гексадекана [6]. Последним соединением, четко определяемым в газовом хроматографическом анализе летучих углеводородов, является гексадекан. Таким образом, граница между точками кипения соединений летучей и среднелетучей групп лежит около 300 °С. В настоящем стандарте различают следующие категории:

a) летучие органические соединения: точка кипения < 300 °С;

b) среднелетучие органические соединения: точка кипения > 300 °С.

Таблица А.1 — Летучие соединения и соответствующие им давления насыщенного пара при температуре 20 °С, точки кипения и плавления

Соединение	Давление насыщенного пара при 20 °С, кПа	Точка кипения, °С	Точка плавления, °С
Пентан	57,3	36	–130
Дихлорметан	47,8	40	–95
1,1-Дихлорэтан	29,0	57	–97
Трихлорметан	24,9	61	–64
Гексан	18,2	69	–95
1,1,1-Трихлорэтан	13,3	74	–31
Тетрахлорметан	12,0	77	–23
Бензол	10,6	80	6
1,2-Дихлорэтан	9,4	84	–35
2-Метилгексан	7,4	90	–118
3-Метилгексан	6,8	92	–119

Окончание таблицы А.1

Соединение	Давление насыщенного пара при 20 °С, кПа	Точка кипения, °С	Точка плавления, °С
Гептан	4,9	98	–91
Толуол	3,5	111	–95
1,1,2-Трихлорэтан	3,1	113	–37
3-Метилгептан	2,4	115	–121
2-Метилгептан	2,5	118	–110
Октан	1,5	125	–57
Хлорбензол	1,2	132	–45
Этилбензол	1,13	136	–95
п-Ксилол	1,08	138	13
м-Ксилол	1,05	139	–48
о-Ксилол	0,93	144	–25
Нонан	0,75	151	–54
1,3,5-Триметилбензол	0,47	165	–45
1,2,4-Триметилбензол	0,36	170	–44
Декан	0,24	174	–30
2-Хлорфенол	0,40	175	7
1,2,3-Триметилбензол	0,56	176	–26

Т а б л и ц а А.2 — Летучие соединения с температурой, соответствующей давлению насыщенного пара 0,13 кПа, точками кипения и плавления

Соединение	Температура, °С	Точка кипения, °С	Точка плавления, °С
Бензальдегид	26	178	–56
Фенол	40	182	41
Бутилбензол	23	183	–88
Ундекан	33	195	–26
2,4-Дихлорфенол	53	206	45
Нафталин	53	211	80
3-Хлорфенол	44	213	33
Додекан	48	216	–10
2,6-Дихлорфенол	60	219	68

Окончание таблицы А.2

Соединение	Температура, °С	Точка кипения, °С	Точка плавления, °С
4-Хлорфенол	50	220	42
Тридекан	59	234	–6
Тетрадекан	75	253	6
Пентадекан	92	270	10
2-Хлорбифенил	89	274	34
Гексадекан	105	287	19
4-Хлорбифенил	96	291	76
Гептадекан	115	303	23
Октадекан	120	316	28
Нонадекан	133	330	32
Антрацен	145	340	218
Фенантрен	118	340	100

Приложение В
(справочное)

Проверка

В приложении В приведены результаты проверки, проведенной в Нидерландах. В использованном отчете были определены следующие метрологические характеристики для отдельных соединений и групп соединений (см. таблицы В.1—В.3):

- вариация содержания в исходной неизмельченной пробе;
- среднее содержание в исходной неизмельченной пробе;
- вариация содержания после измельчения пробы;
- среднее содержание после измельчения пробы.

Результаты не могут быть обобщены. Даже для конкретного типа почвы существует широкий ряд проб загрязненной почвы, полученных в лаборатории (от однородных до полностью неоднородных). Невозможно описать все допустимые случаи.

Таблица В.1 — Определение некоторых хлорированных органических пестицидов и полихлорированных бифенилов в пробе почвы после различных методов предварительной подготовки (n = 10)

Соединения	Пробы, подготовленные по 8.2		Пробы, подготовленные по 8.3 (измельчение)	
	Среднее содержание, мг/кг с.в.[a)]	Коэффициент вариации, %	Среднее содержание, мг/кг с.в.[a)]	Коэффициент вариации, %
ОСР				
α-HCH	57	58	49	33
β-HCH	342	64	301	29
γ-HCH	100	63	84	26
PCB				
PCB 101	117	71	115	26
PCB 153	82	83	62	35
PCB 138	62	69	53	27
PCB 180	76	71	64	31
	CV_{av}[b)] = 68 % $^{s}CV_{av}$[c)] = 8 % (Абс.)		CV_{av}[b)] = 30 % $^{s}CV_{av}$[c)] = 3,6 % (Абс.)	

[a)] с.в. = сухое вещество;
[b)] CV_{av} = средний коэффициент вариации;
[c)] $^{s}CV_{av}$ = стандартное отклонение для данного коэффициента вариации.

Таблица В.2 — Определение минеральных масел в некоторых пробах почвы после различных процедур предварительной подготовки (n = 10)

Описание пробы	Пробы, подготовленные по 8.2		Пробы, подготовленные по 8.3 (измельчение)	
	Среднее содержание, мг/кг с.в.[a)]	Коэффициент вариации, %	Среднее содержание, мг/кг с.в.[a)]	Коэффициент вариации, %
Глина с легким маслом	48	30	34	39
Глина с тяжелым маслом	41	21	61	25
Песок с легким маслом	102	40	180	49

Окончание таблицы В.2

Описание пробы	Пробы, подготовленные по 8.2		Пробы, подготовленные по 8.3 (измельчение)	
	Среднее содержание, мг/кг с.в.[a)]	Коэффициент вариации, %	Среднее содержание, мг/кг с.в.[a)]	Коэффициент вариации, %
Песок с легким маслом	424	26	603	22
Глина с легким маслом	680	15	758	23
Глина с тяжелым маслом	1 890	45	2 460	42
Песок с тяжелым маслом	3 670	32	3 610	34
	CV_{av}[b)] = 26 % $^{S}CV_{av}$[c)] = 14,6 % (Абс.)		CV_{av}[b)] = 33 % $^{S}CV_{av}$[c)] = 10,5 % (Абс.)	

[a)] с.в. — сухое вещество;
[b)] CV_{av} — средний коэффициент вариации;
[c)] $^{S}CV_{av}$ — стандартное отклонение для данного коэффициента вариации.

Таблица В.3 — Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в пробах почвы после различных процедур предварительной подготовки

Описание пробы	Пробы, подготовленные по 8.2		Пробы, подготовленные по 8.3 (измельчение)	
	Среднее содержание, мг/кг с.в.[a)]	Коэффициент изменения, %	Среднее содержание, мг/кг с.в.[a)]	Коэффициент изменения, %
Почва	33,1	23	33,5	12
Почва + солома[b)]	45,9	4,5	38,5	16

Примечание — Для пробы почвы n = 10; для пробы почвы, смешанной с соломой, n = 5. ПАУ включают 10 ПАУ из Национального списка.

[a)] с. в. — сухое вещество.
[b)] После измельчения возможно расслоение проб из-за различия в плотности почвы и соломы.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации

Т а б л и ц а ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 10381-1	—	*
ИСО 11074-2	—	*
ИСО 11465:1993	IDT	ГОСТ Р ИСО 11465–2011 «Качество почвы. Гравиметрический метод определения массовой доли сухого вещества и массового отношения влаги»

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует.

П р и м е ч а н и е — в настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты.

Библиография

[1] ИСО 10382 — Soil quality. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls. Gas-chromatographic method with electron capture detection*

[2] ИСО/ТО 11046 — Soil quality. Determination of mineral oil content. Method of infared spectrometry and gas chromatographic method**

[3] ИСО 11464:1994 — Soil quality. Pretreatment of samples for physico-chemical analyses***

[4] ИСО 13877 — Soil quality. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons. Method using high-performance liquid chromatography

[5] ИСО 14154 — Soil quality. Determination of selected phenols and chlorophenols. Gas-chromatographic method****

[6] ИСО 15009 — Soil quality. Gas chromatographic determination of the content of volatile aromatic hydrocarbons, naphthalene and volatile halogenated hydrocarbons. Purge-and-trap method with thermal desorption

[7] *Lamé*, F.P.J. The relation between particle size, sample size and the variation in samples taken from polluted soil, TNO, Delft, 1991

[8] CRC Handbook of Chemistry and Physics

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р 53217—2008 (ИСО 10382:2002) «Качество почвы. Определение содержания хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов. Газохроматографический метод с электронозахватным детектором».

** Отменен без замены.

*** В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 11464—2011 «Качество почвы. Предварительная подготовка проб для физико-химического анализа» с датой введения в действие с 01 января 2013 г.

**** Официальный перевод этого стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

УДК 631.4:006.034 ОКС 13.080.01 Н09

Ключевые слова: почвы, подготовка проб, органические загрязняющие вещества, сушка, дробление, просеивание, деление, размол

Редактор *М.Е. Никулина*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 11.10.2012. Подписано в печать 09.11.2012. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,55. Тираж 175 экз. Зак. 1002.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru