4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентрации нефти в почве методом инфракрасной спектрофотометрии

Методические указания
МУК 4.1.1956—05

10-1643

gost.e-ecolog.ru

1. Разработаны ГУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина: д. б. н. А. Г. Малышева, к. х. н. Н. Ю. Козлова, к. х. н. А. А. Беззубов, Н. Ю. Карцева.

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 21 апреля 2005 г.

3. Введены в действие с 1 июля 2005 г.

4. Введены впервые.

Содержание

Предисловие ... 76
1. Область применения ... 77
2. Общие положения ... 77
3. Токсикологическая характеристика ... 77
4. Погрешность измерения ... 78
5. Метод измерений ... 78
6. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы ... 78
6.1. Средства измерений ... 78
6.2. Вспомогательные устройства ... 79
6.3. Материалы ... 79
6.4. Реактивы ... 79
7. Требования безопасности ... 79
8. Требования к квалификации оператора ... 79
9. Условия измерений ... 80
10. Подготовка к выполнению измерений ... 80
10.1. Очистка четыреххлористого углерода ... 80
10.2. Подготовка оксида алюминия ... 80
10.3. Подготовка стекловаты и стеклянной посуды ... 80
10.4. Подготовка проб ... 81
10.5. Подготовка хроматографических колонок ... 81
10.6. Экстракция ... 81
10.7. Очистка экстракта ... 81
10.8. Установление градуировочной зависимости показаний прибора от содержания углеводородов в четыреххлористом углероде ... 82
10.9. Установление градуировочной зависимости показаний прибора от содержания нефти в четыреххлористом углероде ... 83
10.10. Установление градуировочной зависимости показаний прибора КН-2 от содержания нефти в сухой почве ... 83
11. Проведение анализа почвы ... 85
12. Вычисление результатов измерений ... 85
13. Оформление результатов измерений ... 85
14. Контроль погрешности измерений ... 85

Предисловие

Нефть – горючее ископаемое, являющееся одним из важнейших источников жидкого топлива, смазочных масел, а также сырья для химической промышленности. Она представляет собой жидкость от светло-коричневого до темно-бурого цвета. Плотность нефти колеблется от 0,65 до 1,05 г/см^3. Нефти с плотностью ниже 0,83 г/см^3 называются легкими, с плотностью 0,83—0,86 г/см^3 – средними, а с более высокой плотностью – тяжелыми. Начало кипения нефти начинается обычно около 20 °С. Встречаются и более тяжелые нефти с началом кипения около 100 °С и выше. Средняя молекулярная масса нефти колеблется от 220 до 300 (редко 450—470). При перегонке нефти, включая вакуумную, при температурах до 450—500 °С выкипает до 80 % объема пробы, при температурах до 560—580 °С – до 90—95 %. Нефть застывает от 0 до 30 °С в зависимости от содержания углеводородов. Она является легковоспламеняющейся жидкостью с температурой вспышки от –35 до +120 °С. Нефть растворима в органических растворителях, в обычных условиях не растворима в воде, но может образовывать с ней стойкие эмульсии.

По химическому составу нефть представляет собой сложнейшую смесь, содержащую около 1 000 индивидуальных веществ. Из них большая часть – углеводороды (более 500), составляющие обычно 80—90 % по массе и гетероатомные органические соединения (4—5 %, по массе), преимущественно сернистые (около 250) и азотистые (более 80). Из остальных соединений следует отметить растворенные в нефти углеводородные газы C_1—C_4 в количестве 1—4 %, металлоорганические соединения (ванадиевые и никелевые), соли органических кислот, минеральные соли и воду (до 10 %). Углеводородный состав нефти представлен парафиновыми углеводородами (30—50 %, по объему), нафтеновыми углеводородами (25—75 %) и ароматическими соединениями (10—35 %) (Химическая энциклопедия. Т. 3, с. 233: Научное издательство «Большая Российская энциклопедия». М., 1992). Гетероатомные компоненты нефти состоят из серосодержащих соединений (сероводород, меркаптаны, моно- и дисульфиды, тиофены и тиофаны), азотсодержащих соединений (гомологи пиридина, хинолина, индола, карбазола, пиррола, а также порфирины) и кислородсодержащих соединений (нафтеновые кислоты, фенолы). Содержание вышеперечисленных веществ колеблется в широких пределах в зависимости от месторождения нефти.

Загрязнение почвы нефтью и продуктами ее переработки становится в настоящее время актуальной гигиенической проблемой для Российской Федерации. Особенно это относится к Западно-Сибирскому и Северо-Кавказскому регионам, Республикам Коми, Башкортостан, Татарстан, а также к районам Среднего и Нижнего Поволжья. Сложность химического состава нефти требует для организации мониторинга загрязнения почвы разработки наряду с многокомпонентными методами, ориентированными на идентификацию с количественным определением компонентов нефти и аналитических методов контроля суммарного содержания нефти.

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
21 апреля 2005 г.
Дата введения: 1 июля 2005 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентрации нефти в почве методом инфракрасной спектрофотометрии

Методические указания
МУК 4.1.1956—05

1. Область применения

Методические указания по ИК-спектрофотометрическому определению нефти в почве предназначены для использования лабораториями центров гигиены и эпидемиологии, санитарных лабораторий промышленных предприятий, лабораторий научно-исследовательских институтов, работающих в области гигиены окружающей среды. Методические указания разработаны с целью обеспечения аналитического контроля загрязнения почвы в районах расположения предприятий по добыче и переработке нефти, магистральных нефтепроводов и районов после ликвидации загрязнения в результате разлива нефти.

2. Общие положения

Настоящие методические указания устанавливают количественный химический анализ почвы с помощью ИК-спектрофотометрии для определения в ней нефти в диапазоне концентраций 20—7 000 мг/кг.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563—96 «Методики выполнения измерений», ГОСТ 17.4.4.02—84 «Охрана природы. Почва. Методы отбора и подготовки проб почвы для химического, бактериологического, гельминтологического анализа».

Методические указания одобрены и приняты на бюро Секции по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии «Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды» и бюро Комиссии по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации.

3. Токсикологическая характеристика

Нефть является природным жидким токсичным продуктом. Контакт с нефтью вызывает сухость кожи, пигментацию или стойкую эритему, приводит к образованию

угрей, бородавок на открытых частях тела. Острые отравления парами нефти вызывают повышение возбудимости центральной нервной системы, снижение кровяного давления и обоняния. Нефть содержит легколетучие вещества, вызывающие повышенную заболеваемость органов дыхания, функциональные изменения со стороны центральной нервной системы.

Аварийные разливы нефти вызывают сильные и частично необратимые повреждения природных комплексов. При дозах нефти 250 мг/кг почвы снижалась всхожесть контрольных семян примерно на 50 %, а при дозах 400 мг/кг – полностью подавлялась. Легкие фракции нефти (бензиновая и дизельная) еще более фитотоксичны: снижение всхожести контрольных семян на 50 % происходило при дозах нефти 150 и 90 мг/кг. Тяжелые фракции нефти (моторное масло и гудрон) не оказывали фитотоксичного действия на тест-растения даже при очень высоких дозах.

Загрязнение почвы нефтью приводило к необратимым изменениям микробиологических свойств почвы. При дозах до 300 мг/кг почва становилась основным трофическим субстратом для углеводородокисляющих микроорганизмов. Другие виды микроорганизмов, растения и животные находились в угнетенном состоянии. Превышение этой дозы практически полностью подавляло биологическую активность почвы.

Установлена ПДК нефтяных паров и опасных веществ в воздухе рабочей зоны, равная 10 мг/м^3. ПДК в воде водных объектов не более 0,1 мг/дм^3 (для нефти 3, 4 классов), и не более 0,3 мг/дм^3 (для нефти 1, 2 классов). Гигиенический норматив нефти в почве не установлен.

4. Погрешность измерения

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью δ, непревышающей ± 24 %, при доверительной вероятности 0,95.

5. Метод измерений

Измерение концентраций нефти (*Н*) в почве основано на экстракции нефтяных углеводородов четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении от полярных соединений на оксиде алюминия и количественном определении на ИК-спектрофотометре.

6. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

6.1. Средства измерений

Концентратомер КН-2 (Сибэкоприбор) ИШВЖ.004 ПС или другой аналогичный прибор	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—01
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770—74Е ГОСТ 25336—82
ГСО нефтепродукты в четыреххлористом углероде	ГСО 7822—00

6.2. Вспомогательные устройства

Установка для очистки четыреххлористого углерода (колба круглодонная, дефлегматор, холодильник, аллонж)	ГОСТ 25336—82
Аппарат для встряхивания АВУ-6с	ТУ 64-1-2451—78
Колонка хроматографическая, с внутренним диаметром 7 мм, длиной 200 мм	
Штатив для хроматографических колонок	
Шкаф сушильный электрический 2В-151	ТУ 64-1-1411—72
Печь муфельная ПН-8	ТУ 79-337
Баня водяная	
Набор сит лабораторных «Физприбор»	ГОСТ Р 51568—99
Эксикатор	
Ступка фарфоровая с пестиком	

6.3. Материалы

Стекловолокно или стекловата	
Почва	
Нефть	
Фильтровальная бумага	ТУ 6.09-1678—77

6.4. Реактивы

Четыреххлористый углерод, хч	ГОСТ 20288—74
Оксид алюминия для хроматографии, чда	ГОСТ 8136—85
Кислота серная, хч	ГОСТ 4204—77
Бихромат калия, чда	ГОСТ 4220—75
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72

7. Требования безопасности

7.1. При работе с концентратомером КН-2 или другим аналогичным прибором следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

7.2. При работе с реактивами следует соблюдать необходимые меры безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88.

7.3. Все работы с четыреххлористым углеродом проводить под тягой и в перчатках, избегая попадание его на кожу. Следует помнить, что он отнесен к группе веществ, для которых в экспериментах на животных доказано канцерогенное действие.

8. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с квалификацией инженера-химика, знающие устройство и правила эксплуатации прибора.

9. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

9.1. Приготовление проб к анализу проводят в нормальных условиях при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

9.2. Выполнение измерений на концентратомере проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

10. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы:

- очистку четыреххлористого углерода;
- подготовку оксида алюминия;
- подготовку стекловаты;
- подготовку стеклянной посуды;
- приготовление образцов почвы;
- подготовку хроматографической колонки;
- установление нулевого значения шкалы концентратомера и установление градуировочной характеристики.

10.1. Очистка четыреххлористого углерода

Проверяют чистоту каждой партии в соответствии с инструкцией к прибору. В случае непригодности четыреххлористого углерода к работе выполняют его очистку. С этой целью его перегоняют, собирая фракцию с температурой кипения 76—78 °С.

10.2. Подготовка оксида алюминия

Оксид алюминия с размером зерен 0,10—0,25 мм (40—100 меш) промывают четыреххлористым углеродом, высушивают на воздухе в вытяжном шкафу, прокаливают в фарфоровой чашке в муфельной печи при 500—600 °С в течение 3—4 ч. После чего добавляют 3 % (по массе) дистиллированной воды и тщательно перемешивают, плотно закрывают и используют не ранее чем через 24 ч. Оксид алюминия хранят в эксикаторе. Срок хранения оксида алюминия 1 месяц. Использованный ранее для очистки оксид алюминия можно регенерировать промыванием его четыреххлористым углеродом, испарением растворителя и последующим прокаливанием при 300—400 °С в течение 3—4 ч.

10.3. Подготовка стекловаты и стеклянной посуды

Стекловату или стеклоткань промывают разбавленной (1 : 1) серной кислотой, дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при 105 °С.

Химическую посуду тщательно моют хромпиком, промывают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу.

10.4. Подготовка проб

Отбор проб почвы и их подготовка к анализу проводится в соответствии с ГОСТ 17.4.02—84 «Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа» для всех видов почв. Образцы дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы, как самой распространенной на территории Российской Федерации (около $^2/_3$ площади), высушивают до воздушно-сухого состояния по ГОСТ 5180—84. Воздушно-сухие пробы хранят в матерчатых мешочках, в картонных коробках или в стеклянной таре в холодильнике при 4—5 °С не более 24 ч. Сухую пробу почвы рассыпают на бумаге или кальке и разминают пестиком крупные комки, затем выбирают включения – корни растений, насекомых, камни, стекло, уголь, кости животных, а также новообразования – друзы гипса, известковые журавчики. Почву растирают в ступке пестиком и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм. Берут нужную навеску почвы.

10.5. Подготовка хроматографических колонок

В нижнюю часть вымытой и высушенной колонки помещают комочек стеклоткани или стекловаты. Затем в колонку засыпают 3 г оксида алюминия и вновь помещают слой стеклоткани или стекловаты (0,5 см).

10.6. Экстракция

Для экстракции нефти (H) из почвы используют колбу вместимостью 0,25 дм^3 (колба № 1). Навеску почвы всыпают в колбу № 1, туда же приливают 60 % требуемого объема четыреххлористого углерода. Рекомендуемые навески почвы (P) и объемы четыреххлористого углерода (V_o) при различном содержании нефти (C_H) (отношение V_o/P должно быть не менее 1,5 см^3/г) представлены в табл. 10.1.

Таблица 10.1

C_H, мг/кг почвы	P, г	V_o, см^3	Предполагаемая концентрация H в элюате, мг/дм^3
20—100	25—50	40—80	6—67
100—1 000	10—50	15—80	13—667
1 000—4 000	5—50	15—80	63—2 667
4 000—7 000	2—50	15—80	100—4 666

Колбу закрепляют на стойке аппарата для встряхивания (вибратора). Включают вибратор и в течение 15 мин интенсивно перемешивают почву с четыреххлористым углеродом. Затем в течение 10 мин содержимое колбы отстаивают, жидкость через бумажный фильтр сливают в колбу с притертой пробкой (колба № 2). В колбу № 1 приливают оставшиеся 40 % от требуемого объема четыреххлористого углерода. Затем полностью повторяют операции по экстракции нефти из почвы. После отстаивания экстракт сливают в ту же колбу № 2 через бумажный фильтр.

10.7. Очистка экстракта

В подготовленную по п. 10.5 хроматографическую колонку наливают 3 см^3 четыреххлористого углерода для смачивания. Как только четыреххлористый углерод

впитается в оксид алюминия, небольшими порциями вливают экстракт. При этом внимательно следят, чтобы уровень жидкости не опускался ниже слоя оксида алюминия. Полученный элюат собирают в мерный цилиндр. Первые 3 $см^3$ элюата отбрасывают.

10.8. Установление градуировочной зависимости показаний прибора от содержания углеводородов в четыреххлористом углероде

Зависимость химического состава нефти от ее месторождения создает трудности при установлении градуировочной характеристики. Поэтому *при определении загрязненности почвы нефтью неизвестного происхождения целесообразно пользоваться ГСО раствора нефти (углеводородов)*, в котором сбалансировано содержание основных классов углеводородов нефти: алканов, нафтенов и ароматических углеводородов.

Раствор А готовят из ГСО 7822—2000, представляющего собой раствор нефти (углеводородов – УВ) в четыреххлористом углероде, следующим образом. Ампулу вскрывают, раствор из ампулы аккуратно, без потерь переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ через воронку. Затем ампулу пятикратно промывают четыреххлористым углеродом, сливая четыреххлористый углерод в мерную колбу, тщательно обмывая поверхность воронки, и доводят объем раствора до метки четыреххлористым углеродом. Массовая концентрация полученного раствора 1 000 $мг/дм^3$.

Готовят **раствор Б** концентрацией углеводородов $C_{УВ}$ в четыреххлористом углероде 100 $мг/дм^3$. Для этого в мерную колбу емкостью 50 $см^3$ приливают 20—25 $см^3$ четыреххлористого углерода, затем пипеткой в ту же колбу вводят 5 $см^3$ раствора А и доводят объем до метки четыреххлористым углеродом.

Градуировочные растворы № 1—8 готовят непосредственно перед использованием путем разбавления растворов А и Б (см. табл. 10.2).

Таблица 10.2

№ раствора	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем А, $см^3$	–	–	–	–	–	10,0	15,0	20,0
Объем Б, $см^3$	2,5	5,0	10,0	25,0	37,5	–	–	–
Объем CCl_4, $см^3$	47,5	45,0	40,0	25,0	12,5	40,0	35,0	30,0
$C_{УВ}$, $мг/дм^3$	5,0	10,0	20,0	50,0	75,0	200	300	400

Исходный четыреххлористый углерод по п. 10.1 заливают в кювету и выставляют нулевое показание. Затем заливают в кювету раствор Б с концентрацией 100 $мг/дм^3$ и выставляют показание 100. После этого последовательно заливают в кювету растворы № 1—6, Б, 6—8. Строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию растворов ($мг/дм^3$), а на оси ординат показания прибора. При $C_{УВ} \geq 400$ $мг/дм^3$ показания прибора указывают на то, что он находится в состоянии переполнения. В этом случае необходимо разбавление раствора углеводородов четыреххлористым углеродом, и истинная концентрация углеводородов в растворе CCl_4 может быть определена расчетным путем.

10.9. Установление градуировочной зависимости показаний прибора от содержания нефти в четыреххлористом углероде

Если нефть, являющаяся источником загрязнения почвы, известного происхождения и может быть доступна, то градуировочную характеристику строят по этой нефти.

Готовят **раствор А** с концентрацией нефти в четыреххлористом углероде (C_H) 1 000 мг/дм^3. Для этого в мерную колбу емкостью 50 см^3 приливают 20—25 см^3 четыреххлористого углерода, затем пипеткой вводят 50 мг нефти, объем которой рассчитывают, как частное от деления массы нефти на ее плотность (например, при плотности нефти 0,840 г/см^3 это будет 0,06 см^3) и доводят объем раствора до метки четыреххлористым углеродом.

Готовят **раствор Б** с концентрацией C_H в четыреххлористом углероде 100 мг/дм^3. Для этого в мерную колбу емкостью 50 см^3 приливают 20—25 см^3 четыреххлористого углерода, затем пипеткой в ту же колбу вводят 5 см^3 раствора А и доводят объем раствора до метки четыреххлористым углеродом.

Готовят градуировочные растворы по п. 10.8 с концентрацией C_H 5,0; 10,0; 20,0; 50,0; 75,0; 200; 300; 400 мг/дм^3. Далее все градуировочные растворы, а также раствор Б чистят, пропуская растворы по п. 10.7 через хроматографические колонки с оксидом алюминия. Получаемый в процессе очистки элюат собирают в колбочки. Исходный четыреххлористый углерод заливают в кювету и выставляют нулевое показание прибора. Затем заливают в кювету раствор Б и выставляют показание 100. Далее последовательно анализируют растворы 1—8. Строят градуировочный график аналогично п. 10.8. При $C_H \geq 400$ мг/дм^3 показания прибора указывают на то, что прибор находится в состоянии переполнения. Необходимо разбавление полученного после очистки элюата четыреххлористым углеродом с последующим учетом этого разбавления при расчете концентрации нефти в элюате.

10.10. Установление градуировочной зависимости показаний прибора КН-2 от содержания нефти в сухой почве

Устанавливают градуировочную зависимость содержания нефти в почве для определенного вида почвы.

Образцы почвы готовят по п. 10.4. Масса каждого образца – 50 г. Для градуировки используют 5 навесок почвы с концентрациями $C_H = 0$ (№ 0), 1 000 (№ 1), 3 000 (№ 2), 5 000 (№ 3), 7 000 (№ 4) мг/кг$_{\text{почвы}}$. Для этого в навески почвы №№ 1—4 пипеткой вносят 50, 150, 250 и 350 мг нефти, объем которой рассчитывают, как частное от деления массы нефти на ее плотность (например, при плотности нефти 0,84 г/см^3 это будет 0,06, 0,18, 0,30 и 0,42 см^3).

$$C_H = \frac{\text{масса нефти, мг}}{\text{навеска почвы, кг}}$$

$$\text{или } C_H = \frac{(\text{плотность нефти, мг/см}^3) \cdot (\text{объем нефти, см}^3)}{\text{навеска почвы, кг}}$$

Почву тщательно перемешивают и перетирают ступкой в фарфоровой чашке. Далее каждый образец почвы помещают в колбу емкостью 0,25 дм^3 и экстрагируют по п. 10.6 четыреххлористым углеродом (V_o = 75 см^3). Экстракт очищают по п. 10.7. Элюат собирают в пробирки с притертой пробкой. Далее готовят растворы для анализа. Для этого по 1 см^3 растворов №№ 1—4 переносят в колбу емкостью 25 см^3 и туда же добав-

ляют 9 см^3 четыреххлористого углерода, тем самым десятикратно уменьшая концентрацию нефти. Получают растворы № 1_{10}, № 2_{10}, № 3_{10} и № 4_{10}. Элюат, полученный из экстракта № 0, непосредственно заливают в кювету и снимают показания концентратомера. По градуировочной зависимости, полученной по п. 10 9, находят $C_{Но}$ в холостой пробе почвы. Последовательно заливают в кювету растворы 1_{10}, 2_{10}, 3_{10} и 4_{10} Снимают показания прибора и по градуировочной зависимости, полученной по п. 10.9, находят $C_{Нк}$ в каждом растворе. В случае раствора № 4_{10} (а возможно для некоторых типов почв, и в случае раствора № 3_{10}) прибор указывает на то, что он находится в состоянии переполнения. Поэтому элюат, собранный после очистки экстракта из образца почвы № 4, анализируют следующим образом. Для этого 1 см^3 элюата переносят в колбу емкостью 25—50 см^3, туда же добавляют 19 см^3 четыреххлористого углерода, тем самым уменьшая $C_Н$ в 20 раз, получают раствор № 4_{20}.

Заливают раствор в кювету, снимают показания прибора и по градуировочной зависимости по п. 10.9 находят $C_{Нк}$ в растворе № 4_{20}. Концентрацию нефти в элюате для растворов № 1—4 находят по формуле:

$$C_{Нэ} = K \cdot C_{Нк} - C_{Но}$$

$C_{Нэ}$ – концентрация нефти в элюате, мг/дм^3;

$C_{Нк}$ – концентрация нефти, найденная по градуировочной зависимости по п. 10.9, мг/дм^3;

K – коэффициент разбавления элюата четыреххлористым углеродом;

$K = V_a/V_э$, где V_a – объем разбавленного элюата, см^3 (по №№ 1—3 V_a = 10 см^3, по № 4 V_a = 20 см^3),

$$V_a = V_э + V_{CCl_4}, \text{ где}$$

$V_э$ – объем элюата, взятого для анализа, см^3 (по № 1—4 $V_э$ = 1 см^3);

V_{CCl_4} – объем четыреххлористого углерода, добавленный к элюату для разбавления, см^3 (по № 1—3 V_{CCl_4} = 9 см^3, по № 4 V_{CCl_4} = 19 см^3).

$C_{Но}$ – концентрация в элюате неспецифических составляющих почвенного гумуса, а также остаточных нефтепродуктов, которые могут быть в почве, взятой в качестве контрольной, найденная по градуировочной зависимости по п. 10.9 для образца почвы с $C_Н$ = 0 мг/кг (образец № 0).

Зная количество экстрагента – четыреххлористого углерода – V_o и массу образца почвы – P, можно рассчитать концентрацию в почве нефти, экстрагированной четыреххлористым углеродом:

$$C_{Нр} = (K \cdot C_{Нк} - C_{Но}) \cdot V_o/P$$

$C_{Нр}$ – концентрация нефти в почве, полученная расчетным путем, исходя из показаний концентратомера, мг/кг.

Строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс расчетную концентрацию нефти $C_{Нр}$, а на оси ординат – $C_Н$ – истинную концентрацию нефти в почве (в образцах почвы, приготовленных путем внесения заданных объемов нефти в навески почвы). Зависимость имеет линейный характер:

$$C_Н = D \cdot C_{Нр}, \text{ где}$$

D – коэффициент пропорциональности, устанавливающий зависимость степени экстракции нефти из почвы четыреххлористым углеродом для данного вида почвы.

Устанавливают D для данного вида почвы как $\mathrm{tg}(C_Н/C_{Нр})$.

11. Проведение анализа почвы

Анализируемый образец почвы готовят по п. 10.4. Отвешивают нужную навеску и экстрагируют по п. 10.6. Экстракт подвергают очистке по п. 10.7. Элюат собирают в колбу с притертой пробкой. Для предварительного анализа полученного элюата на содержание в нем нефти переносят 1 $см^3$ элюата в колбу емкостью 25 $см^3$ и приливают в эту же колбу 9 $см^3$ четыреххлористого углерода, тем самым уменьшая концентрацию нефти в 10 раз. Заливают разбавленный элюат в кювету и снимают показания концентратомера. В случае показаний прибора в интервале 0—400 $мг/дм^3$ разбавление полученного в результате очистки элюата достаточно. В случае показаний прибора более чем 400 $мг/дм^3$ элюат необходимо разбавлять более, чем в 10 раз. Если имело место загрязнение почвы *нефтью известного состава*, то концентрацию нефти в разбавленном элюате находят по градуировочной зависимости, полученной по п. 10.9. Если же *нефть недоступна*, то ее концентрацию в разбавленном элюате находят по градуировочной зависимости, полученной по п. 10.8.

12. Вычисление результатов измерений

Концентрацию нефти в пробе почвы рассчитывают по формуле:

$$C_H = D \cdot (K \cdot C_{Hк} - C_{Hо}) \cdot V_o / P, \text{ мг/кг}_{\text{почвы}}, \text{ где}$$

D – коэффициент пропорциональности, полученный в результате обработки градуировочной зависимости действительной и измеренной концентрации нефти в почве, устанавливается для данного вида почвы;

K – коэффициент разбавления элюата четыреххлористым углеродом, $см^3/см^3$;

$C_{Hк}$ – концентрация нефти в разбавленном элюате, определенная по градуировочной зависимости по п. 10.9 (в случае доступности нефти, поступившей в почву), либо по п. 10.8 (в случае недоступности нефти), $мг/дм^3$;

$C_{Hо}$ – концентрация в элюате неспецифических составляющих почвенного гумуса, а также остаточных нефтепродуктов, которые могут быть в почве, взятой в качестве контрольной, определенная либо по градуировочной зависимости по п. 10.8, либо по п. 10.9, $мг/дм^3$;

V_o – объем исходного четыреххлористого углерода, взятый для экстракции нефти из образца почвы, $дм^3$;

P – навеска почвы, кг.

13. Оформление результатов измерений

Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$C_H \pm 24\ \%, \text{ мг/кг}_{\text{почвы}}, \text{ или } C_H \pm 0{,}24\ C_H$$

с указанием даты проведения анализа, места отбора пробы, названия лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

14. Контроль погрешности измерений

Поскольку определение концентрации нефти в почве происходит путем измерения интенсивности поглощения С–Н связей ИК области спектра экстрагированной из почвы четыреххлористым углеродом нефти, то рассчитываемая по п. 12 C_H в конечном

счете есть результат измерения. Контроль погрешности измерения массовой концентрации нефти в почве проводят при помощи навесок почвы с известным содержанием нефти. Рассчитывают среднее значение результатов измерений содержания нефти в почве, отнесенное к единице массы почвы:

$$\overline{C}_{Hi} = \frac{1}{n}\sum C_{Hi}\text{, где}$$

n – число измерений концентрации нефти в почве для данного образца;

C_{Hi} – результат измерения содержания нефти i-ого измерения, мг/кг.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение результата измерения концентрации нефти в почве:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(C_{Hi} - \overline{C}_{Hi}\right)^2}{n-1}}$$

Рассчитывают доверительный интервал:

$$\Delta\overline{C}_{Hi} = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t\text{, где}$$

t – коэффициент нормированных отклонений, определяемый по таблицам Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95, затем относительную погрешность определения концентрации нефти:

$$\delta = \Delta\overline{C}_{Hi}/C_{Hi} \cdot 100\ \%$$

Если $\delta \le 24\ \%$, то погрешность измерений удовлетворительная. Если данное условие не выполняется, то выясняют причину и повторяют измерения.

gost.e-ecolog.ru