

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

ОБЩЕСОЮЗНЫЕ САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКИЕ
И САНИТАРНО-ПРОТИВОЭПИДЕМИЧЕСКИЕ ПРАВИЛА И НОРМЫ

САНИТАРНЫЕ НОРМЫ ДОПУСТИМЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВЕ САН П и Н 42-128-4433-87

Издание официальное

Москва — 1988

gost.e-ecolog.ru

Санитарные нормы допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в почве подготовлены к изданию Ордена Трудового Красного Знамени НИИ общей и коммунальной гигиены им. А. Н. Сысина АМН СССР (к. м. н. Н. И. Тонкопий).

ПДК химических веществ в почве разработаны:

Бенз(а)пирен — Ордена Трудового Красного Знамени НИИ общей и коммунальной гигиены им. А. Н. Сысина АМН СССР (В. М. Перелыгин, Н. И. Тонкопий, А. Ф. Перцовская, Г. Е. Шестопалова, Г. П. Кашкарова, Е. В. Филимонова, Е. Э. Новикова, С. А. Агрэ).

Онкологический научный центр АМН СССР (А. П. Ильницкий, Л. М. Шабад, Л. Г. Соленова, В. С. Мищенко).

Киевский Ордена Трудового Красного Знамени НИИ общей и коммунальной гигиены им. А. Н. Марзеева МЗ УССР (Н. Я. Янышева, И. С. Киреева, Н. Л. Павлова).

Кобальт — Узбекский научно-исследовательский институт санитарии, гигиены и профзаболеваний МЗ Узбекской ССР (Л. Н. Носкова, Н. Е. Боровская).

Ксилолы и стирол — Уфимский НИИ гигиены и профзаболеваний МЗ РСФСР (Л. О. Осипова, С. М. Сафонникова, Г. Ф. Максимова, Р. Ф. Даукаева, С. А. Магжанова).

Мышьяк — Киевский Ордена Трудового Красного Знамени НИИ общей и коммунальной гигиены им. А. Н. Марзеева МЗ УССР (С. Я. Найштейн, Н. П. Вашкулат).

Государственный институт гигиены, Будапешт, ВНР (Л. Хорват).

Отходы флотации угля (ОФУ) — Киевский Ордена Трудового Красного Знамени медицинский институт им. академика А. А. Богомольца МЗ УССР (Н. П. Третьяк, Е. И. Гончарук, И. В. Савицкий).

Ртуть — Киевский Ордена Трудового Красного Знамени НИИ общей и коммунальной гигиены им. А. Н. Марзеева МЗ УССР (С. Я. Найштейн, Г. Я. Чегринец).

Свинец — Ордена Трудового Красного Знамени НИИ общей и коммунальной гигиены им. А. Н. Сысина АМН СССР

(В. М. Перелыгин, Т. И. Григорьева, А. Ф. Перцовская, А. А. Диперман, Г. П. Кашкарова, В. Н. Павлов, Т. В. Доскина, Е. В. Филимонова, Е. Э. Новикова).

Ростовский-на-Дону медицинский институт (П. А. Золотов, О. В. Пруденко, Т. Н. Ружникова, Т. В. Колесникова).

Свинец+ртуть — Иркутский Государственный медицинский институт МЗ РСФСР (Г. В. Суркова, С. Я. Найштейн).

Сернистые соединения — Львовский НИИ эпидемиологии и микробиологии МЗ УССР (И. Н. Бескопыльный, А. А. Деканоидзе).

Формальдегид — Волжский опорный пункт Всесоюзного НИИ сельскохозяйственного использования сточных вод (В. И. Марымов, Л. И. Сергиенко, П. П. Власов).

Фтор — Киевский Ордена Трудового Красного Знамени медицинский институт им. академика А. А. Богомольца МЗ УССР (В. И. Ципрян, П. М. Бурьян, Г. А. Степаненко, И. И. Швайко, Н. Т. Музычук, А. А. Масленко, В. Г. Сук).

Волжский опорный пункт Всесоюзного НИИ сельскохозяйственного использования сточных вод (Л. И. Сергиенко, Л. А. Халимова, В. И. Тимофеева).

Хлористый калий — Научно-исследовательский институт санитарии и гигиены им. Г. М. Натадзе МЗ Груз. ССР (Р. Г. Мжаванадзе, Р. Э. Хазарадзе).

Хром — Ордена Трудового Красного Знамени НИИ общей и коммунальной гигиены им. А. Н. Сысина АМН СССР (В. М. Перелыгин, Р. В. Меркурьева, Дахбайн Бейбетхан, А. Ф. Перцовская, Л. Х. Мухамбетова, Г. Е. Шестопалова, Н. Л. Великанов, З. И. Коганова, С. И. Долинская, О. Э. Боброва).

Настоящие санитарно-гигиенические нормы разрешается размножать в необходимом количестве.

ОБЩЕСОЮЗНЫЕ САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКИЕ И САНИТАРНО-ПРОТИВОЭПИДЕМИЧЕСКИЕ ПРАВИЛА И НОРМЫ

Нарушение санитарно-гигиенических и санитарно-противоэпидемических правил и норм влечет дисциплинарную, административную или уголовную ответственность в соответствии с законодательством Союза ССР и союзных республик (статья 18).

Государственный санитарный надзор за соблюдением санитарно-гигиенических и санитарно-противоэпидемических правил и норм государственными органами, а также всеми

предприятиями, учреждениями и организациями, должностными лицами и гражданами возлагается на органы и учреждения санитарно-эпидемической службы Министерства здравоохранения СССР и министерств здравоохранения союзных республик (статья 19).

(Основы законодательства Союза ССР и союзных республик о здравоохранении, утвержденные законом СССР от 19 декабря 1969 года).

«УТВЕРЖДАЮ»
Заместитель Главного
Государственного санитарного
врача СССР
А. И. КОНДРУСЕВ
30 октября 1987 г.
№ 4433-87

САНИТАРНЫЕ НОРМЫ ДОПУСТИМЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ (ПДК) ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВЕ

№№ п/п	Наименование вещества	Величина ПДК мг/кг почвы с учетом фона (кларка)	Лимитирующий показатель
1	2	3	4
	ПОДВИЖНАЯ ФОРМА		
1.	Кобальт *	5,0	Общесанитарный
2.	Фтор **	2,8	Транслокационный
3.	Хром **	6,0	Общесанитарный
	ВОДОРАСТВОРИМАЯ ФОРМА		
4.	Фтор	10,0	Транслокационный
	ВАЛОВОЕ СОДЕРЖАНИЕ		
5.	Бенз(а)пирен	0,02	Общесанитарный
6.	Ксилолы (орто-, мета-, пара)	0,3	Транслокационный
7.	Мышьяк	2,0	Транслокационный
8.	ОФУ ****	3000,0	Водный и общесанитарный
9.	Ртуть	2,1	Транслокационный
10.	Свинец	32,0	Общесанитарный
11.	Свинец+ртуть	20,0+1,0	Транслокационный
12.	Сернистые соединения (S)		
	элементарная сера	160,0	Общесанитарный
	сероводород	0,4	Воздушный
	серная кислота	160,0	Общесанитарный
13.	Стирол	0,1	Воздушный
14.	Формальдегид	7,0	—»—
15.	Хлористый калий	560,0	Водный

* Подвижная форма кобальта извлекается из почвы ацетатно-натриевым буферным раствором с pH 3,5 и pH 4,7 для сероземов и ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4,8 для остальных типов почв.

** Подвижная форма фтора извлекается из почвы с pH≤6,5 0,006 М HCl, с pH>6,5—0,03 М K_2SO_4

*** Подвижная форма хрома извлекается из почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором pH 4,8

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

Методика определения контролируемых веществ в почве изложена в приложении.

Методы определения бенз(а)пирена изложены в «Методических указаниях по отбору проб из объектов внешней среды и подготовке их для последующего определения канцерогенных полициклических ароматических углеводородов» № 1424-76, утв. МЗ СССР 12 мая 1976 года и в «Методических указаниях по качественному и количественному определению канцерогенных полициклических ароматических углеводородов в продуктах сложного состава» № 1423—76, утв МЗ СССР 12 мая 1976 года.

Методы определения калия изложены в ГОСТах 26204—84—26213—84 «Почвы. Методы анализа».

Приложение
к списку ПДК
химических веществ в почве

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВЕ

Подготовлено к изданию сотрудниками Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательского института общей и коммунальной гигиены им. А. Н. Сысина АМН СССР к. б. н. Н. И. Казниной, к. б. н. Н. П. Зиновьевой, к. с.-х. н. Т. И. Григорьевой.

КОБАЛЬТ*

(подвижные формы)

Co

Атомн. масса 58,93

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

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

Принцип анализа

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

Нижний предел определения 0,08 мг/кг.

Измеряемые концентрации от 0,08 до 20,0 мг/кг почвы

Точность измерения ±25%

Метод избирателен

Аппаратура

Фотоколориметр со светофильтром с максимумом светопоглощения при $\lambda = 536$ нм и кюветой шириной рабочей грани 2 см

Посуда стеклянная по ГОСТ 1770—74, 20292—74, 10394—72

Почвенный бур или лопата

---

* Боровская Н. Е., НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний МЗ УзССР. Методика усовершенствована.

Реактивы

Азотная кислота, пл 1 4, ГОСТ 4461—77

Уксусная кислота ледяная, х ч, ГОСТ 61—75

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

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

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

Нитрозо Р соль ГОСТ 10553—75, 0,05% водный раствор

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

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

Смесь ортофосфорной и азотной кислот 5 2

Перекись водорода, ГОСТ 10929—76

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

Исходными растворами являются 1) 1 н раствор уксусной кислоты который готовят разбавлением 60 мл CH_3COOH дистиллированной водой до 1 л

2) 1 н раствор уксуснокислого натрия получают растворением 82 г безводной или 136 г водной соли

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

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

Ацетатно аммонийный буферный раствор с pH 4 8 (см стр 17)

Серная кислота пл 1 84 ГОСТ 1201—72

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

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

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика в ряд колб вносят рабочие стандартные растворы кобальта с содержанием

0—1,0—5,0—10,0—15,0—25,0—30,0—40,0 мкг, объем доводят до 60 мл буферным ацетатно-натриевым раствором Содержимое колб перемешивают, переносят в стаканы, прибавляют по 1 мл концентрированной азотной кислоты и перекиси водорода Смесь выпаривают до кристаллизации солей. Операцию повторяют дважды и далее обрабатывают в условиях анализа пробы. Окрашенные растворы стандартов фотометрируют при $\lambda = 536$ нм По полученным средним результатам из пяти определений каждого стандарта строят график зависимости оптической плотности от количества кобальта

Отбор проб

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

Ход анализа

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

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

Остаток растворяют в 10 мл воды, добавляют 5 капель концентрированной азотной кислоты и нагревают до кипения. Затем приливают 1 мл 20% раствора лимоннокислого натрия, 1 мл 40% уксуснокислого натрия и кипятят 1 мин pH раствора должен быть равен 5,5 При необходимости pH до 5,5 доводят добавлением раствора уксуснокислого натрия К анализируемому раствору добавляют 1 мл 0,05% раствора нитрозо-Р-соли и доводят до кипения Если окраска раствора становится желто-красной, то еще приливают 1 мл раствора нитрозо-Р-соли, 5 мл воды и доводят до кипения Раствор переносят в пробирку и доводят водой до 10 мл (если объем раствора меньше 10 мл) или до 20 мл (если объем раствора более 10 мл) и фотометрируют при 536 нм по отношению к бидистиллированной воде. Содержание ко-

бальта в пробе определяют с использованием калибровочного графика.

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

$$C = \frac{V \cdot a}{V_1 \cdot b}$$

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

V_1 — объем раствора, используемый для анализа, мл;

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

b — навеска воздушно сухой почвы, г.

ФТОР*

(подвижные формы)

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

Нижний предел измерения 5 мкг в анализируемом объеме раствора

Точность измерения ±9,1 %

Измеряемые концентрации от 3,0 до 30 мг/кг почвы

Определению мешают хлориды, влияние которых устраняют добавлением сульфата серебра на 1 мг Cl^- 4,5 мг Ag_2SO_4.

Аппаратура

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

Прибор для отгонки кремнефтористоводородной кислоты

Посуда стеклянная мерная, ГОСТ 1770—74 и 20292—74

Аппарат для встряхивания, ТУ 64—1—2451—78

Реактивы

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

Хлороводородная кислота, пл. 1.19, ГОСТ 3118—77 (не содержащая фторидов) 0,1 н и 0,006 н растворы.

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

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

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

Ализарин-комплексон, ч. д. а., ТУ 6—09—4547—77, 0,0005 М раствор. 0,1927 г ализарин-комплексона растворяют в 50—100 мл воды в мерной колбе емкостью 1 л, добавляют

---

* Сергиенко П. И., ВНИИ по сельскохозяйственному использованию сточных вод, Волжский опорный пункт.

небольшое количество 0 1 н раствора гидрооксида натрия и разбавляют до 500 мл водой (приблизительно), перемешивают, прибавляют 0,25 г ацетата натрия и приливают по каплям 0,1 н раствор хлороводородной кислоты до pH=5,0 (красная окраска переходит в желтую) Раствор доводят до метки водой

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

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

Натрия ацетат, ч д а ГОСТ 199—78

Уксусная кислота ледяная, х ч ГОСТ 61—75

Натрия фторид, ГОСТ 4463—76

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

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

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72

Калибровочный график

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

Отбор проб

Пробы почвы отбирают по ГОСТ 17 4 4 02—84 «Охрана природы Почвы Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа» Для анализа отбирают смешанную пробу в количестве 1 кг, помещают в склянку с пришлифованной крышкой Допускается хранение проб не более суток в холодильнике при

температуре 0—5°С, но лучше приступать к анализу непосредственно после поступления проб в лабораторию.

Ход анализа

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

Расчет

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

$$C = \frac{a \cdot V \cdot V_2}{V_1 \cdot в \cdot V_3}$$ где

а — количество фтора, найденное по графику, мкг;

V — общий объем дистиллята, мл;

V_1 — объем дистиллята, используемый для анализа, мл;

в — вес исследуемой почвы, г;

V_2 — объем экстрагента (HCl или K_2SO_4), мл;

V_3 — объем экстрагента, взятый для дистилляции, мл,

ХРОМ *

(подвижные формы)

Принцип анализа

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

Нижний предел измерения 0,2 мкг/мл раствора

Точность измерения ±25%

Измеряемые концентрации от 2,0 до 200 мг/кг почвы

Определению не мешают тяжелые металлы

Аппаратура

Спектрофотометр атомно-абсорбционный

Сита капроновые с диаметром ячеек 1 мм

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

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

Реактивы

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72

Вода бидистиллированная, используют для приготовления растворов и стандартных образцов.

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

Аммиак водный, ГОСТ 3765—72, 25% раствор

Калия бихромат $K_2Cr_2O_7$ ГОСТ 4220—75

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

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

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

* Горячева Н. А. НИИ общей и коммунальной гигиены им. А. Н. Сысина АМН СССР.

до 4,8, добавляя кислоту или аммиак, и после этого раствор доводят до 1 л бидистиллированной водой.

Ацетилен в баллонах с редуктором

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика в пробирки вносят по 10 мл рабочих стандартных растворов с содержанием хрома 0,5—1,0—5,0—10,0—20,0 мкг/мл и анализируют в условиях определения пробы. По полученным результатам строят график в координатах «показания прибора (ед.) — концентрация хрома (мкг/мл)». График строят в день анализа пробы.

Отбор и подготовка проб почвы

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

Ход анализа

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

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

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

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

Количество хрома в пробе определяют по калибровочному графику

Расчет

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

$$C = \frac{a \cdot V}{в}$$

где а — концентрация хрома, найденная по графику, мкг/мл;

V — общий объем экстракта, мл;

в — вес исследуемой почвы, г.

ФТОР*

(водорастворимые подвижные формы)

Методика распространяется на все типы почв, антропогенно загрязняемых фторидами.

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

Принцип анализа

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

Нижний предел измерения водорастворимых фторидов — 0,75 мг/кг почвы.

Точность измерения — ±25%.

Измеряемые концентрации от 2 до 200 мг/кг почвы.

Мешающее влияние ионов железа (III) и алюминия (III) устраняется путем маскирования трилоном Б и ионами ацетатов.

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

Аппаратура

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

Вольтметр универсальный цифровой 137-27А, ТУ 2710.00533

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

Электрод фторидный ЭГ-VI, ТУ 48—1301—61—75.

Электроды стеклянные лабораторные, ТУ 25.05.2234—74

Центрифуга

Ступка агатовая

Набор сит Кноппа

---

* Циприян В. И., Музычук Н. Т., Ольхович П. Ф. (Киевский медицинский институт).

Пипетки, ГОСТ 20292—74
Банки полиэтиленовые
Фильтры «синяя лента», ТУ 6-09—1678—77

Реактивы

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

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

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

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

Уксусная кислота, ч д а, ледяная, ГОСТ 61—75

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

Азотная кислота, х ч, ГОСТ 4461—77

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

Аммония карбонат, х ч., ГОСТ 3770—75

Натрий хлорид, х ч, ГОСТ 4233—77

Буферный раствор (фоновый)

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

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72

Натрия гидроксид, х ч или ч д а, ГОСТ 4328—77 и 50% раствор

Подготовка к работе фторидного электрода по ГОСТ 4386—81

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

Калибровочный график

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

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

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

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

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

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

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

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

Для приготовления $8 \cdot 10^{-4}$ М раствора фторида в мерную колбу вместимостью 100 мл отмеривают 8 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора фторида натрия, разбавляют водой до метки и перемешивают.

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

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

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

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

Таблица 1

Стандартный раствор фторида, 10 мл	Содержание фторида в 10 мл, мкг	Разность электродных потенциалов, мВ
$1 \cdot 10^{-5}$ М	1,9	264
$2 \cdot 10^{-5}$ М	3,8	259
$4 \cdot 10^{-5}$ М	7,6	249
$6 \cdot 10^{-5}$ М	11,4	243
$8 \cdot 10^{-5}$ М	15,2	239
$1 \cdot 10^{-4}$ М	19,0	233
$2 \cdot 10^{-4}$ М	38,0	224

1	2	3
$4\ 10^{-4}$ М	76,0	208
$6\ 10^{-4}$ М	114,0	196
$8\ 10^{-4}$ М	152,0	190
$1\ 10^{-3}$ М	190,0	183
10 мл буферного раствора и 10 мл воды	0	272

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

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

Отбор проб

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

Ход анализа

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

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

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

$$C = \frac{a \cdot V}{в}$$

где а — содержание водорастворимых фторидов, найденное по графику, мкг/10 мл;

V — объем раствора пробы, мл;

в — вес исследуемой почвы.

О-М-П-КСИЛОЛЫ*

(Орто-, мета-, пара-ксилолы)

Принцип анализа

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

Предел измерения 0,005 мкг
Точность измерения ±23%

Измеряемые концентрации от 0,05 до 0,5 мг/кг почвы

Определению не мешают стирол, изопропилбензол, толуол, метилстирол, бензол

Аппаратура

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором

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

Почвенный бур

Аппарат для встряхивания, ТУ 64—1—2451—78

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

Вакуумный водоструйный насос, ГОСТ 10696—75

Баня водяная

Микрошприц на 10 мкл типа МШ 10
Лупа измерительная, ГОСТ 8309—75

Секундомер, ГОСТ 5072—67

Фильтры бумажные

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

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

Реактивы

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

---

* Даукаева Р. Ф., Уфимский НИИ гигиены и профзаболеваний

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

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

Спирт этиловый 96°, ГОСТ 18300—72

Петролейный эфир фракции 29—52°, перегнанный

Диэтиловый эфир, ГОСТ 6265—74

Натрия сульфат, ГОСТ 4171—76, х ч , безводный

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

Полиэтиленгликоль 20 000 (ПЭГ) (неподвижная жидкая фаза)

Хлороформ, х ч , ГОСТ 3160—77

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72

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

Исходные стандартные растворы пара-мета-орто-ксилола с концентрацией 1 мг/мл готовят растворением веществ в этиловом спирте в мерных колбах емкостью 100 мл

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

Насадка для заполнения хроматографической колонки состоит из ПЭГ 20 000, нанесенного в количестве 15% от веса носителя на хроматон

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

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

Калибровочный график

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

Таблица

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

Реактивы	Номера стандартов										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Стандартный раствор с содержанием 10 мкг/мл ксилола[a]	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Дистиллированная вода, мл	100	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50
Содержание ксилола в стандартном образце почвы, мкг	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50

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

Отбор проб

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

Ход анализа

Навеску почвы 100 г[*] помещают в колбу с притертой пробкой, заливают 50 мл петролейного или диэтилового эфира и устанавливают на аппарат для встряхивания в течение 10 минут. Затем экстракт сливают в другую колбу, профильтровывая через бумажный пористый фильтр с 5 г безводного сульфата натрия (для осушки экстракта). Пробы еще 2 раза

[*] Одновременно берут пробу для определения влажности почвы. Методика определения описана на стр. 64—65.

обрабатывают в течение 5 минут с 50 мл эфира. Объединенные экстракты концентрируют в приборе для перегонки с дефлегматором при температуре не выше 50°. Отгон избытка растворителя ведут под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом, до объема 6—8 мл. Затем переносят в центрифужную пробирку и упаривают под тягой до 1 мл.

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

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

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

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

Расчет

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

$$C = \frac{a\,V_1\,K}{V_2\,b}$$

где а — количество о-, м-, п-ксилолов, найденное по графику, мкг;

V — объем эфирного экстракта, использованного для анализа, мл;

V_1 — общий объем эфирного экстракта, мл;

К — коэффициент для пересчета на абсолютно сухую почву;

в - навеска исследуемой почвы, г.

МЫШЬЯК*

Принцип и характеристика метода

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

Аппаратура и посуда

Приборы для выделения мышьяка:

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

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

---

* Методика перепечатана из сб «Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве», М., 1980, № 2264—80, отмененного в части пестицидов.

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

Колбы Кьельдаля емкостью 250 и 500 мл.

Колбы мерные емкостью 50 мл.

Сетки асбестовые.

Длинные стеклянные трубки, воронки.

Штативы железные.

Стаканчики для взвешивания.

Электроплитки (или газовая горелка).

Реактивы и растворы

1. Гидразин сернокислый.

2. Кислота азотная (уд. вес 1,4), х. ч., концентрированная и 10% раствор.

3. Кислота серная (уд. вес 1,835), х. ч., концентрированная и разбавленная 1 : 4 и 1 : 8 (по объему).

4. Стандартные растворы арсенита натрия: растворяют 1,32 г трехокиси мышьяка в 20 мл 2% раствора едкого натрия и доводят объем дистиллированной водой до 1 литра.

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

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

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

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

5. Натрий едкий, х. ч.

6. Олово хлористое в кристаллах, х. ч.

7. Парафин, 5% раствор в петролейном эфире.

8. 5% спиртовый раствор ртути бромной или сулемы.

9. 4% раствор уксуснокислого свинца в двухпроцентной уксусной кислоте: растворяют 4 г уксуснокисолго свинца в 96 мл 2% уксусной кислоты.

10. Реактивная бумага: беззольную фильтровальную бумагу просушивают при 105° в течение часа, охлаждают в эксикаторе и погружают на 40 мин в 5% спиртовый раствор бромида ртути. Пропитанную реактивную бумагу извлекают пинцетом и сушат на воздухе. Вырезают диски диаметром

15 мм, которые хранят в банке из темного стекла

Перед началом испытания проводят контрольный опыт на чистоту реактивов

Применяемые реактивы и материалы не должны содержать мышьяка

Отбор проб

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

Ход анализа

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

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

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

Когда жидкость в колбе обесцветится, прекращают прибавление в колбу азотной кислоты и кипятят жидкость в ней до белых паров серной кислоты После этого кипятят еще 10 минут Если в течение этого времени жидкость остается бесцветной, считают минерализацию органического вещества

законченной. Если начинается потемнение жидкости, то добавляют в нее из воронки по каплям азотную кислоту и продолжают минерализацию, как указано выше.

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

Выделение мышьяка

25 мл исследуемого раствора, полученного после разрушения органического вещества, переносят в колбу аппарата № 1. В колбы аппаратов № 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 вносят соответственно 1,0, 1,5, 2,0, 2,5; 3,0, 4,0; 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 мл типового раствора мышьяка (1 мл которого равен 0,0001 мг As) и затем в каждую колбу добавляют разбавленную (1 : 4) серную кислоту в таком количестве, чтобы общее количество жидкости во всех колбах было равно 25 мл. Далее в каждую из колб добавляют 0,2 г хлористого олова в кристаллах, 2 г цинка и тотчас же закрывают колбы насадками, содержащими бромно-ртутные кружки и помещают колбы в темное место (под вытяжкой).

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

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

Построение шкалы (колориметрирование)

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

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

Расчет анализа

Вычисление содержания мышьяка (x) в мг на 1 кг почвы производят по следующей формуле:

$$\frac{G\,50\,1000}{V\,G_2}$$

где G — содержание мышьяка в миллиграммах в типовом растворе, дающее окраску кружка, сходную с окраской кружка из испытуемого раствора;

V — количество испытуемого раствора, взятое для выделения мышьяка, в мл;

G_2 — количество вещества, взятое для минерализации, в г.

50 и 1000 — коэффициенты для пересчета на 1 кг почвы.

РТУТЬ *

Определение основано на восстановлении ртути до элементарного состояния Hg^0 с селективным поглощением монохроматографического излучения с $\lambda = 253{,}7$ нм холодным атомным паром

Нижний предел измерения 0,001 мкг

Точность измерения ±25%

Измеряемые концентрации от 0,006 до 6,0 мг/кг почвы

Метод избирателен

Аппаратура

Спектрофотометр атомно-абсорбционный типа С-302 или другой марки

Плитка электрическая

Колбы мерные, пипетки по ГОСТ 1770—74

Реактивы

Азотная кислота, пл 1,4, ГОСТ 1461—77 и разбавленная 1 : 4

Хлороводородная кислота, пл 1,19, х ч, ГОСТ 3118—77, разбавленная 1 : 1

Натрия гидроксид, чда, ГОСТ 4328—77

Ртуть хлорная ($HgCl_2$) х ч, МРТУ 6—09—5322—68

Исходный стандартный раствор ртути с содержанием 100 мкг/мл готовят в мерной колбе емкостью 100 мл растворением 13,5 мг хлорной ртути в растворе азотной кислоты

Олово двухлористое ($SnCl_2$), чда, ГОСТ 36—78 и 10% раствор в 20 мл разбавленной хлороводородной кислоты растворяют 10 г двухлористого олова, нагревают на плитке до полного растворения. Объем раствора доводят до 100 мл дистиллированной водой.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят рабочие стандартные растворы с содержанием ртути 1,0—0,1—0,01—0,001 мкг/мл соответствующим последовательным разбавлением исходного стандартного раствора ртути раствором азотной кислоты 1 : 4 По 1 мл каждого стандарта вносят в ана-

---

Суркова Г. В., Зуман Б. М. Иркутский медицинский институт

лизатор, прибавляют по 4 мл дистиллированной воды и по 1 мл 10% раствора двухлористого олова, перемешивают и анализируют в условиях определения пробы. По результатам анализа строят графики для малых и больших концентраций ртути, откладывая на оси ординат $\lg\frac{J_0}{J}$, где J_0 исходное показание потенциометра, а J — высота зарегистрированного пика, а по оси абсцисс — содержание металла мкг.

Отбор проб

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

Ход анализа

Навеску почвы помещают в колбу емкостью 50—100 мл, приливают концентрированной азотной кислоты из расчета 5 мл на 1 г почвы. Колбу закрывают часовым стеклом, нагревают на электроплитке (160—185°) в течение 20 мин до полного растворения материала. После охлаждения объем минерализата сливают в пробирку и доводят объем до 5 мл азотной кислотой, перемешивают и анализируют.

Одновременно готовят «холостую пробу»

1 мл минерализата вносят в атомизатор, добавляют 4 мл дистиллированной воды, 1 мл 10% раствора двухлористого олова и включают микрокомпрессор. Пары ртути вместе с потоком воздуха подаются через осушитель с NaOH в кварцевую кювету, в которой происходит поглощение монохроматического излучения $\lambda = 253{,}7$ нм от ртутной лампы. После записи пика систему продувают током воздуха пока сигнал не спадет до нуля. Количество ртути в пробе находят по графику

Расчет

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

$$C = \frac{a\,V_1}{V_2\,в}$$

где а — количество ртути, найденное по графику, мкг;

V_1 — общее количество минерализата, мл,

V_2 — количество минерализата, взятого для анализа, мл;

в — вес исследуемой почвы, г

Техника безопасности

При использовании в анализах сулемы и концентрированной азотной кислоты необходимо придерживаться общепринятых правил работы с ядовитыми и вредными веществами в лабораторных условиях.

СВИНЕЦ*

Определение основано на селективном поглощении световой энергии свободными невозбужденными атомами свинца в пропано-воздушном пламени в графитовом испарителе

Нижний предел измерения 0,004 мкг/мл

Точность измерения ±25%

Измеряемые концентрации от 12 до 1200 мг/кг почвы

Определению не мешают тяжелые металлы

Аппаратура

Спектрофотометр типа «Спектр-1»

Электрическая плитка

Пробирки и колбы мерные по ГОСТ 1770—74 и 20292—74

Реактивы

Азотная кислота, пл 1,4, ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1 : 4

Свинец уксуснокислый $Pb(C_2O_2H_3)_2$, ч д а, ГОСТ 1027—67

Исходный стандартный раствор свинца с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 14,35 мг уксуснокислого свинца в мерной колбе емкостью 100 мл в азотной кислоте.

Рабочие стандартные растворы с содержанием 1,0—0,1—0,01—0,001 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора свинца раствором азотной кислоты 1 . 4

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика рабочие стандартные растворы по 1 мл вносят в атомизатор, добавляют 5 мл воды и анализируют в условиях исследования пробы. По полученным результатам строят два графика для концентрации свинца от 0,001 до 0,01 мкг/мл и от 0,01 до 0,1 мкг/мл в координатах по оси ординат $\lg \frac{J_0}{J}$ (где J_0 — исходное показание потенциометра и J — высота зарегистрированного пика), по оси абсцисс — содержание металла, мкг.

Отбор проб

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

---

* Суркова Г. В., Зусман Б. Л. Иркутский медицинский институт.

Ход анализа

Навеску почвы помещают в колбу емкостью 50—100 мл, приливают концентрированной азотной кислоты из расчета 5 мл на 1 г почвы Колбу закрывают часовым стеклом, смесь нагревают на электроплитке до полного растворения После охлаждения минерализат сливают в пробирку Объем доводят до 6 мл азотной кислотой, перемешивают и анализируют в следующих условиях

аналитическая линия свинца 283,3 нм

напряжение, подаваемое на лодочку, 10 В

температура нагрева лодочки 1300°

0,5 мл минерализата вносят в графитовую лодочку и помещают в пламя, включают нагрев и фиксируют поглощение до полного испарения пробы Одновременно проводят анализ холостой пробы Количество свинца в пробе определяют с использованием калибровочного графика

Расчет

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

$$C = \frac{a\ V_1}{V_2\ в}$$

где а — количество свинца, найденное по графику, мкг;

V_1 — общее количество минерализата, мл,

V_2 — количество минерализата, используемое для анализа, мл;

в — вес исследуемой почвы, г

СУЛЬФАТ-ИОН*

Серная кислота, сера, сероводород, попадая в почву, превращаются в сульфаты Предельно допустимая концентрация сульфат-иона 160 мг/кг почвы

Принцип анализа

Определение основано на осаждении сульфат-иона хлоридом бария в солянокислом растворе с последующим определением сульфата бария весовым способом

Нижний предел измерения 1,0 мг/кг почвы

Точность измерения ±25%

Измеряемые концентрации от 1,0 до 1000 мг/кг почвы

Определению мешает присутствие больших количеств кальция, ион трехвалентного железа, анион азотной кислоты Для разложения карбонатов образцы карбонатных почвы нагревают до 900 °С

Аппаратура

Муфельная печь с терморегулятором

Встряхиватель, ТУ 64—1—2451—78

Тигли фарфоровые, ГОСТ 9147—73

Фильтры «синяя лента», ТУ 6—09—1678—77

Воронки стеклянные, ГОСТ 8613—75

Посуда стеклянная лабораторная, ГОСТ 20292—74 и 1770—74

Реактивы

Хлороводородная кислота, пл 1,19, ГОСТ 3118—77 и 10% раствор в бидистиллированной воде

Бария хлорид ($BaCl_2$ $2H_2O$), ГОСТ 4108—72, 10% раствор в бидистиллированной воде

Метиловый красный (индикатор), ГОСТ 5853—51 и 0 2% раствор в 60% растворе этилового спирта

Изменение окраски в интервале pH от 4,4 до 6,2 окраска кислотной формы индикатора — красная, щелочной — желтая

Этиловый спирт, ГОСТ 5962—67 и 60% раствор

Отбор проб

Отбор проб и подготовка проб почвы для анализа проводят по ГОСТ 17 4 4 02—84

---

* Методика усовершенствована Деканоидзе А А (Львовский НИИ эпидемиологии и микробиологии)

Ход анализа

Почву анализируют в свежем состоянии 100 г почвы помещают в круглодонную колбу емкостью 1000 мл, приливают 500 мл бидистиллированной воды, закрывают резиновой пробкой и взбалтывают в течение 3 мин Вытяжку фильтруют через складчатый фильтр «синяя лента», под которой подкладывается еще один фильтр меньшего диаметра 5—50 мл фильтрата переносят в химический стакан, подкисляют 10% раствором хлороводородной кислоты до розовой окраски по метиловому красному

Раствор нагревают до кипения и приливают к нему по каплям 10 мл горячего 10% раствора хлорида бария, тщательно размешивая палочкой каждую каплю

Избытка HCl следует избегать, т к растворимость $BaSO_4$ в сильно кислом растворе значительно увеличивается

Для определения SO_4^{2-} следует брать такое количество вытяжки, чтобы вес осадка $BaSO_4$ был не больше 0,2 г и не меньше 50 мг Если для анализа берут 5—10 мл вытяжки, взятый объем разбавляют водой до 100 мл, чтобы провести осаждение $BaSO_4$ в разбавленном растворе, когда же берут 25 мл вытяжки, ее разбавляют до 50 мл

В опалесцирующих вытяжках при нагревании подкисленного раствора выпадает небольшой хлопьевидный осадок скоагулировавшихся коллоидов Осадок отфильтровывают через маленький плотный фильтр, промывают горячей дистиллированной водой, подкисленной HCl, и только после этого приступают к осаждению сульфат иона

Колбу покрывают часовым стеклом и кипятят 10 мин Затем колбу ставят на кипящую водяную баню на 2 ч для отстаивания осадка и фильтруют через фильтр «синяя лента» Предварительно в воронку с фильтром наливают доверху горячей бидистиллированной воды, чтобы уменьшить поры фильтра Если в фильтрате появится частично осадок сульфата бария, то фильтрат снова фильтруют через тот же фильтр Осадок промывают 10 мл холодной бидистиллированной воды, подкисленной 0 5 мл 10% ым раствором хлороводородной кислоты Фильтр с осадком подсушивают на воронке, помещают в тигель, доведенный до постоянного веса и ставят в холодную муфельную печь, постепенно нагревая до 750° При этой температуре пробу выдерживают в течение 60 мин Пробу доводят до постоянного веса и по разности вес в тигля с пробой и тигля вычисляют вес сульфата бария

Во второй пробе образца почвы определяют содержание влаги, которую учитывают при пересчете результатов на абсолютно сухую почву.

Расчет

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

$$C = \frac{a \cdot 0{,}137}{в}$$

где а — вес сульфата бария, мг;

в — вес исследуемой почвы, кг;

0,137 — коэффициент пересчета сульфата бария в серу.

Полученные результаты содержания сульфатов могут быть пересчитаны на различные формы серы:

1 мг	H_2S, мг	S, мг	SO_3^{2-}, мг	SO_4^{2-}, мг
H_2S	1,0	0,941	2,349	2,819
S	1,063	1,0	2,497	2,995
SO_3^{2-}	0,427	0,400	1,0	1,20
SO_4^{2-}	0,357	0,334	0,833	1,0

СЕРОВОДОРОД *

H_2S Мол. масса 34,09

Газ, плотность по отношению к воздуху 1,19, температура кипения — 60,8°. Сероводород растворим в воде и в органических растворителях. Является сильным восстановителем. Водный раствор сероводорода имеет кислую реакцию и является слабой двуосновной кислотой.

Сероводород раздражает слизистые оболочки глаз, дыхательных путей, вызывая жжение, светобоязнь. При действии больших концентраций вызывает судороги.

Предельно допустимая концентрация 0,4 мг/кг почвы.

Методика предназначена для исследования почв на содержание сероводорода в местах, где постоянно имеется загрязнение нефтепродуктами, в прибрежной почве рек и других водоемов, куда сбрасываются сточные воды, загрязненные нефтепродуктами.

Принцип анализа

Определение основано на окислении сероводорода йодом, выделившимся при взаимодействии йодида калия с перманганатом калия в кислой среде.

Нижний предел измерения 0,34 мг/кг почвы

Точность измерения ±25%

Измеряемые концентрации от 0,34 до 2000 мг/кг

Аппаратура

Аппарат для встряхивания, ТУ 64—1—2451—78

Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 20292—74, ГОСТ 1770—74 и ГОСТ 8613—75

Бумага фильтровальная

Реактивы

Калия перманганат ($KMnO_4$) ГОСТ 20490—75, х. ч., 0,01 м раствор

Натрия тиосульфат ($Na_2S_2O_3$), ТУ 6—09—2540, 0,005 м раствор. Готовят растворением 0,79 г $Na_2S_2O_3$ в колбе емкостью 1 л в бидистиллированной воде

Серная кислота, пл. 1,84, ГОСТ 4204—77, разбавленная 1 : 3

---

* Методика усовершенствована Деканондзе А. А. (Львовский НИИ эпидемиологии и микробиологии).

Калия йодид, ГОСТ 4232—74, х ч., 10% раствор
Крахмал растворимый, ГОСТ 10168—76, 1% раствор
Растворы готовят на бидистиллированной воде

Отбор проб

Отбор проб почвы проводится по ГОСТ 17.4.4.02—84. Проба может сохраняться не более 6 часов в герметично закрытой склянке.

Ход анализа

100 г почвы помещают в коническую колбу, приливают 200 мл бидистиллированной воды, колбу закрывают и встряхивают в течение 3-х минут. Затем вытяжку фильтруют через складчатый фильтр. 100 мл фильтрата вносят в коническую колбу, подкисляют несколькими каплями раствора серной кислоты, приливают 1 мл 10% раствора йодида калия, взбалтывают и приливают из бюретки 0,01 н раствор перманганата калия до появления желтого окрашивания. Избыток йода оттитровывают 0,01 н раствором тиосульфата натрия, прибавляя к концу титрования несколько капель 1% раствора крахмала. Разность между количеством прилитого 0,01 н раствора перманганата калия и раствором тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, соответствует количеству 0,01 н раствора йода, пошедшего на окисление сероводорода в 100 мл фильтрата, 1 мл 0,01 н раствора йода соответствует 0,17 мг сероводорода.

Пример расчета

Например, разность между количеством 0,01 н раствора перманганата калия и раствором тиосульфата натрия, пошедших на титрование равно 3 мл. Следовательно количество сероводорода составляет 0,17 мг $H_2S \cdot 3$ мл $= 0{,}51$ мг H_2S, содержащегося в 100 мл фильтрата. В 200 мл фильтрата или в 100 г почвы содержится 1,02 мг H_2S. Отсюда концентрация сероводорода в почве (С мг/кг) составляет

$$C = \frac{1000 \cdot 1{,}02}{100} = 10{,}2 \text{ мг/кг}$$

Примечание

Одновременно с анализом из образца почвы отбирают пробу и определяют в ней содержание влаги для пересчета результата на абсолютно сухую почву.

СТИРОЛ *

(винилбензол, фенилэтилен)

$C_6H_5CH=CH_2$ Мол масса 104,15

Жидкость, температура кипения 145,2°, температура плавления 30,63°, плотность 0,906 при 20° Хорошо растворим в четыреххлористом углероде, ацетоне, этиловом, метиловом спиртах, в бензоле, в 100 г воды растворяется при 20° 0,125 г стирола Под действием солнечного света и кислорода воздуха стирол полимеризуется в полистирол Реакция полимеризации ускоряется с повышением температуры.

Стирол обладает наркотическими свойствами и действует на кроветворные органы и на слизистые оболочки

Предельно допустимая концентрация 0,1 мг/кг почвы

Принцип анализа

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

Нижний предел измерения 0,005 мкг

Измеряемые концентрации от 0,05 до 0,5 мг/кг почвы

Точность измерения ±25%

Определению не мешают бензол, толуол, изопропилбензол, α-метилстирол, о-м-п-ксилолы

Аппаратура

Хроматограф с пламенно- ионизационным детектором

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

Почвенный бур

Аппарат для встряхивания

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

Вакуумный водоструйный насос, ГОСТ 10696—75

Баня водяная

Микрошприц МШ-10

Лупа измерительная ГОСТ 8309—75

Секундомер ГОСТ 5072—67

Фильтры бумажные

Даукаева Р Ф Уфимский НИИ гигиены и профзаболеваний

Посуда лабораторная стеклянная, ГОСТ 1770—74, 20292—80

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

Реактивы

Стирол, ГОСТ 10003—76, перегнанный при 145,2 °С

Спирт этиловый 96° ГОСТ 5963—67

Петролейный эфир фракции 29—52° С, перегнанный

Диэтиловый эфир, ГОСТ 6265—52

Сульфат натрия по ГОСТ 4166—76, х ч, безводный

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

Полиэтиленгликоль 20 000 (ПЭ1) — неподвижная жидкая фаза

Хлороформ, х ч, по ГОСТ 3160—54

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72

Газообразные водород по ГОСТ 3022—70, азот по ГОСТ 9293—74, воздух по ГОСТ 11882—74 в баллонах с редукторами

Исходный стандартный раствор стирола с концентрацией 1 мг/мл готовят растворением навески в этиловом спирте в мерных колбах емкостью 50 мл

Рабочий стандартный раствор с содержанием 10 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора стирола дистиллированной водой

Насадка для заполнения хроматографической колонки состоит из ПЭГ 20 000, нанесенного в количестве 15% от веса носителя на хроматон N—AW

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

Сухой насадкой заполняют хроматографическую колонку, которую предварительно промывают хромовой смесью, водой, спиртом, бензолом, высушивают и продувают сухим воздухом или азотом Заполнение колонки проводят под вакуумом Заполненную колонку с обоих концов закрывают стеклянной ватой, помещают в термостат хроматографа, не присоединяя к детектору, и кондиционируют первые 2 часа при 50 °С, затем 2 часа при 100 °С и 7 часов при 170 °С в токе газа-носителя После этого колонку подсоединяют к де-

тектору, тренируют при рабочем режиме прибора, записывают «нулевую линию». При отсутствии мешающих влияний на хроматограмме колонка готова для анализа проб.

Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартных образцов. Для чего в ряд колб емкостью 250 мл вносят по 100 г контрольной почвы, на которую наносят стандартный раствор в соответствии с таблицей и дистиллированную воду, постепенно пропитывая почву.

Таблица

ШКАЛА СТАНДАРТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТИРОЛА

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

Колбы закрывают пробками и встряхивают для перемешивания почвы со стандартным раствором и оставляют на 3—4 часа. Затем контрольные пробы анализируют аналогично пробам. По 1 мкл экстракта из каждого стандартного образца вводят в испаритель и хроматографируют в условиях анализа пробы. По полученным средним данным из 5 определений для каждого образца строят калибровочный график зависимости площади пика от количества стирола.

Отбор проб

Отбор проб почвы проводят по ГОСТ 17.4.4.02—84 «Охрана природы Почва. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа». Пробу почвы в количестве 1 кг помещают в гер-

метичную емкость из стекла или пластмассы Пробу анализируют в день отбора, хранение возможно в течение 1—2 суток при температуре не выше 2—3 °С

Ход анализа

100 почвы помещают в колбу с притертой пробкой, заливают 50 мл петролейного или диэтилового эфира и устанавливают на аппарат для встряхивания в течение 10 минут Затем экстракт сливают в другую колбу, профильтровывая через бумажный пористый фильтр с 5 г безводного сульфата натрия (для осушки от влаги) Пробы еще 2 раза экстрагируют по 5 минут с 30 мл эфира Объединенные экстракты концентрируют в приборе для перегонки жидкостей с дефлегматором при температуре не выше 50° Отгон избытка растворителя ведут под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом, до объема 6—8 мл Затем переносят в центрифужную пробирку и упаривают под тягой до 1 мл Перед анализом включают хроматограф в соответствии с инструкцией и выводят на рабочий режим

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

Время удерживания стирола 6 мин 20 с Время выхода петролейного эфира 2 мин 10 с

Пробу в количестве 1 мкл вводят микрошприцем через испаритель в хроматографическую колонку На полученной хроматограмме измеряют площади пиков анализируемых веществ и по калибровочному графику находят содержание стирола в пробе

Расчет

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

$$C = \frac{a\,V}{в\,V_1} \cdot \frac{100}{100\,с}$$

где a — количество стирола в пробе, мкг,
V — объем экстракта, мл,

V_1 — объем экстракта, вводимого в прибор для анализа, мл;

с — влажность почвы, %;

в — навеска исследуемой почвы, г;

$\frac{100}{100 - c}$ — коэффициент пересчета на абсолютно сухую почву.

ФОРМАЛЬДЕГИД *

Колориметрический метод

Принцип и характеристика метода

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

Аппаратура и посуда

1 Перегонный аппарат состоит из колбы для перегонки емкостью 500 мл насадки с капельной воронкой и прямого холодильника, все соединения на шлифах

2 Пробирки емкостью 50 мл с меткой — 20 мл

3 Водяная баня

4 Фотометр с зеленым светофильтром ($\lambda = 570$ мм).

5 Кюветы с толщиной оптического слоя 5 см.

Реактивы и растворы

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

2 Натриевая соль хромотроповой кислоты, 2% раствор

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

---

* Сергиенко Л И ВНИИ сельскохозяйственного использования сточных вод Волжский опорный пункт Методика перепечатана из сб «Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве», М, 1980, № 2264—80, отмеченного в части пестицидов

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

Отбор проб

Пробы почвы отбираются послойно на глубину 0—20 см, 20—40 см, 40—60 см с помощью ручного почвенного бура и помещаются в склянки с притертыми крышками Допускается хранение проб не более суток в холодильнике при температуре от 0 °С до 5 °С, но лучше приступать к анализу немедленно

Ход анализа

100 г свежей почвы, из которой предварительно удалены корешки и возможные примеси, помещают в колбу емкостью 500 мл, приливают 300—500 мл дистиллированной воды Колбу помещают в колбонагреватель, присоединяют холодильник и проводят отгонку. Одновременно проводят определение содержания влаги в почве. Содержимое колбы необходимо периодически перемешивать, чтобы почва в колбе не пригекалась Когда в приемник отгонится 130—150 мл дистиллята, перегонную колбу охлаждают, добавляют еще 100 мл дистиллированной воды и продолжают перегонку до тех пор, пока объем дистиллята не составит около 230 мл Дистиллят переносят в мерную колбу на 250 мл и разбавляют водой до метки

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

Построение калибровочного графика

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

анализе пробы. По показаниям ФЭКа строят калибровочную кривую зависимости светопоглощения от концентрации формальдегида.

Расчет анализа

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

а — концентрация формальдегида, найденная по калибровочному графику;

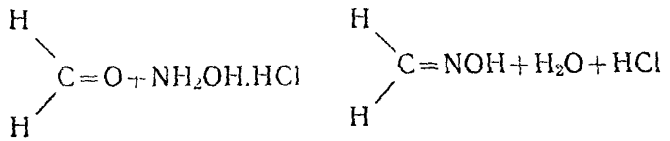
н — навеска почвы, взятая для определения в г в пересчете на абсолютно сухую почву;

100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы.

Объемный метод

Принцип и характеристика метода

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



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

Аппаратура и посуда

Колба перегонная емкостью 0,5 л со шлифом.

Холодильник Либиха со шлифом

Насадка к колбе с двумя шлифами

Коническая колба емкостью 250 мл для приема отгонной жидкости

Колбонагреватель или электрическая плитка с асбестом.
Бюретка для титрования на 50 мл.

Реактивы и растворы

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

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

Ход анализа

Предварительная подготовка проб для анализа заключается в отгонке формальдегида в сильнокислой среде по методике, аналогичной с колориметрическим методом. В коническую колбу на 250 мл помещают 50 мл отгона, прибавляют 6—8 капель смешанного индикатора и нейтрализуют 0,1N раствором NaOH до зеленого цвета. Затем приливают 10 мл 1% гидроксиламина и оставляют стоять 30 минут при комнатной температуре. Раствор при этом окрашивается в розовый цвет вследствие образования свободной кислоты. Одновременно проводится холостой опыт с отгоном из контрольной пробы. Через 30 минут испытуемую и контрольную пробы титруют 0,01N раствором NaOH до перехода розовой окраски в зеленую.

Расчет анализа

$$X = \frac{(а - в) \cdot 0{,}01 \cdot 30 \cdot 100}{н}$$

где X — содержание формальдегида, мг/100 г почвы;

а — мл 0,01 н р-ра NaOH, пошедшие на титрование испытуемой пробы;

в — мл 0,01 н р-ра NaOH, пошедшего на титрование контрольной пробы;

0,01 — нормальность NaOH;

30 — коэффициент для пересчета с мг-экв. на мг для формальдегида;

100 — коэффициент для пересчета на 100 г почвы;

Н — навеска абсолютно сухой почвы, взятая на определение, г.

Определение влажности почвы

При исследовании почвы на содержание вредных примесей возникает необходимость определения ее влажности В этом случае 1,5—50 г почвы помещают в стаканчики, доведенные до постоянного веса и закрывают крышками Для глинистых, высокогумусных почв с высокой влажностью достаточна навеска массой 15—20 г, для легких почв с невысокой влажностью 40—50 г Масса навесок органогенных почв варьирует в широких пределах от 15 до 50 г в зависимости от влажности почвы. Определение выполняют в двухкратной повторности. Взвешивание выполняют с погрешностью не более 0,1 г Стаканчик с пробой открывают и вместе с крышкой помещают в сушильный шкаф Нагревают при температуре 105±2 °С. Загипсованные почвы нагревают при 80±2 °С в течение 8 часов. При 105±2 °С песчаные почвы высушивают в течение 3-х ч, остальные в течение 5 ч Последующее высушивание проводят в течение 1 ч для песчаных почв и 2 ч для остальных почв

После каждого высушивания стаканчики с почвой закрывают крышками, охлаждают в эксикаторе с хлористым кальцием и взвешивают с погрешностью не более 0,1 г В исушивания и взвешивания прекращают, если разность меж у повторными взвешиваниями не превышает 0,2 г

Влажность почвы W в процентах вычисляют по формуле

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

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 W производят точностью 0,1% Допустимые расхождения двух параллельных определений 10% от среднего арифметического повторных определений При расхождении результатов двух параллельных более, чем на 10%, следует увеличить количество определений до трех и более, обратив повышенное внимание на соблюдение правил отбора средней пробы.

При необходимости проведения пересчета с воздушно-сухой почвы на абсолютно-сухую определение гигроскопической влажности проводят также как описано выше.

gost.e-ecolog.ru

Подп в печ. 03.11.1988 г. Тир. 1250 Зак. 1803

Типография Министерства здравоохранения СССР