



а 0і éÑõ ÄçÄãääÄ èéóç

6.1. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ ПОЧВЫ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 28268–89)

Методика предназначена для определения влажности поч-
вы.

Точность измерения $\pm 10\%$.

Метод измерения основан на весовом определении гигро-
скопической влажности почв. Взвешивание выполняют с по-
грешностью не более 0,01 г.

СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ

Весы лабораторные образцовые, с погрешностью измере-
ния 0,0002 г — ГОСТ 24104–72.

Сушильный шкаф лабораторный.

Стаканы фарфоровые емкостью 100 см³ и крышки к ним.

Эксикатор лабораторный с зарядкой хлористым кальци-
ем — ГОСТ 6371–73.

МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Отбор проб проводится по ГОСТ 17.4.4.02–84.

ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Навеску почвы массой 1,5–50,0 г помещают в фарфоро-
вые стаканчики, доведенные до постоянной массы. Для гли-
нистых, высокогумусных почв с высокой влажностью доста-

точно навеска массой 15–20 г, для легких почв с невысокой влажностью — массой 40–50 г. Масса навесок органогенных почв варьирует в широких пределах от 15 до 50 г в зависимости от влажности почвы. Определения выполняют в двукратной повторности. Стаканчик с пробой вместе с крышкой помещают в сушильный шкаф. Нагревают при $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$. Загипсованные почвы нагревают при $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 8 ч, песчаные почвы высушивают при $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 3 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 крышкой, охлаждают в эксикаторе с хлористым кальцием и взвешивают с погрешностью не более 0,01 г. Высушивание прекращают, если разность между повторными взвешиваниями не превышает 0,01 г. При расхождении результатов двух параллельных определений 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 гигроскопическую влажность определяют так же, как описано выше.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Влажность почвы (W) в % вычисляют по формуле

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

где m_1 — масса почвы со стаканчиком и крышкой до высушивания, г; m_0 — масса почвы со стаканчиком и крышкой после высушивания, г; m — масса пустого стаканчика с крышкой, г.

6.2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСИМАЛЬНОЙ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВЛАЖНОСТИ ПОЧВЫ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 28268–89)

Сущность метода заключается в насыщении почвы паром образной влагой с последующим определением влажности почвы.

Предельное значение суммарной относительной погрешности метода при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляет, % от измеряемой величины:

10 — при максимальной гигроскопической влажности до 5 %; 7 — при максимальной гигроскопической влажности свыше 5 %.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Отбор проб — по ГОСТ 17.4.4.02–84.

1.2. Из пробы, поступившей на анализ, пинцетом удаляют крупные растительные остатки (стебли, дернину, крупные корни и т.д.). Почву высушивают на открытом воздухе до воздушно-сухого состояния, измельчают вручную в ступке по ГОСТ 9147 пестиком с резиновым наконечником. Минеральную почву допускается измельчать на специальных мельницах.

1.3. Измельченную почву просеивают через сито по ГОСТ 214: минеральную через сито с отверстиями диаметром 1 мм, торфяную — 2 мм.

1.4. Из измельченной и просеянной почвы методом квартования отбирают две аналитические пробы массой 5–15 г каждая.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Шкаф сушильный с регулятором температуры от 80 до 105 °С с погрешностью регулирования до 2 °С.

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г — ГОСТ 24104.

Эксикатор исполнения 2 — ГОСТ 25336 — со вставкой исполнения 1 по ГОСТ 9147.

Стаканчики стеклянные для взвешивания с крышкой типа СН — ГОСТ 25336.

Калька или пергаментная бумага, полиэтиленовая пленка.
Вазелин технический.
Калий сернокислый — ГОСТ 4145, ч.д.а.
Вода дистиллированная — ГОСТ 6709.
Кальций хлористый технический.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Подготавливают эксикатор с насыщенным раствором сернокислого калия.

В эксикатор заливают дистиллированную воду, подогретую до $(40 \pm 5)^\circ\text{C}$, слоем, равным $1/2$ высоты от дна эксикатора до фарфоровой вставки. Насыпают и растворяют при перемешивании сернокислый калий, пока на дне эксикатора не появятся нерастворяющиеся кристаллы сернокислого калия.

3.2. Подготавливают стеклянные стаканчики с крышками.

Чистые пронумерованные стаканчики сушат в шкафу, охлаждают в эксикаторе с хлористым кальцием и взвешивают с погрешностью до 0,001 г.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Аналитические пробы, отобранные по пп. 2.1.1. — 2.1.4, помещают в предварительно пронумерованные, высушенные и взвешенные стаканчики, подбирая диаметр стаканчиков таким образом, чтобы слой почвы в них не превышал 4 мм.

4.2. Стаканчики с почвой без крышек помещают в эксикатор с насыщенным раствором сернокислого калия для насыщения почвы парами воды. Крышку эксикатора закрывают герметично, добиваясь зеркального блеска поверхности шлифов, как указано в п. 3 приложения 1 к ГОСТ 28268 — 89. Для предотвращения конденсации паров воды при резких колебаниях температуры в помещении эксикатор помещают в теплоинерционную защиту (одеяло, пенопластовая оболочка и др.). Допускается насыщение почвы в вакуумных эксикаторах или в вакуумных шкафах.

4.3. Первое взвешивание стаканчиков с почвой производят через 15 сут после начала насыщения. Для этого открывают эксикатор, закрывают стаканчики с почвой крышками и взвешивают их с погрешностью не более 0,0011 г. Затем крышки снимают и стаканчики с почвой снова помещают в эксикатор с раствором сернокислого калия для дополнительного насыщения, выполняя требования п. 2.4.2.

4.4. Повторные взвешивания производят через каждые 5 дней. Насыщение почвы влагой считают законченным, если разность масс при повторных взвешиваниях составляет не более 0,005 г.

4.5. После окончания насыщения определяют влажность почвы по п.1.4, но при этом взвешивание производят с погрешностью не более 0,001 г.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Максимальную гигроскопическую влажность в процентах вычисляют по п. 1.5.1.

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений. Вычисление проводят до третьего десятичного знака с последующим округлением результата до второго десятичного знака.

5.2. Допускаемые относительные отклонения результатов параллельных определений от их среднего арифметического при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляют, % от измеряемой величины: 7 — при максимальной гигроскопической влажности почвы до 5 %; 5 — при максимальной гигроскопической влажности свыше 5 %.

6.3. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ УСТОЙЧИВОГО ЗАВЯДАНИЯ РАСТЕНИЙ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 28268–89)

Сущность метода заключается в выращивании растений методом вегетационных миниатюр, снижений запасов влаги в почве до устойчивой потери листьями растений тургора и определений влажности почвы.

Предельное значение суммарной относительной погрешности метода при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляет, % от измеряемой величины: 10 — при влажности устойчивого завядания до 10 %; 7 — при влажности устойчивого завядания свыше 10 %.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Отбор проб — по ГОСТ 17.4.4.02–89.

1.2. Почву измельчают вручную в ступке (ГОСТ 9147) пестиком с резиновым наконечником и просеивают через сито (ГОСТ 214) с отверстиями диаметром 3 мм.

1.3. В просеянной почве определяют влажность в процентах по пп. 1.2. – 5.2.

1.4. Методом квартования отбирают две пробы почвы. Массу пробы влажной почвы ($m_{вп}$) в граммах вычисляют по формуле

$$m_{вп} = 1,65W + 165,$$

где W – влажность почвы, %.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Стаканы стеклянные вместимостью 200 см³, типа В, исполнения 1 или 2 – ГОСТ 25336.

Установка дневного света, обеспечивающая освещенность площадки 5000 лк.

Психрометр аспирационный.

Кювета с крупнозернистым песком.

Цилиндры мерные вместимостью 100 и 250 см³ – ГОСТ 1770.

Эксикатор исполнения 2 по ГОСТ 25336 со вставкой исполнения 1 по ГОСТ 9147.

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г – ГОСТ 24104.

Калька или полиэтиленовая пленка.

Аммоний фосфорнокислый однозамещенный – ГОСТ 3771, ч.д.а.

Аммоний азотнокислый – ГОСТ 22867, ч.д.а.

Калий азотнокислый – ГОСТ 4217, ч.д.а.

Вода дистиллированная – ГОСТ 6709.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Готовят раствор питательной смеси из расчета 50 см³ на один стакан, растворяя в 5 дм³ воды следующие соли:
аммония фосфорнокислого однозамещенного – 2,03 г;
аммония азотнокислого – 3,88 г;
калия азотнокислого – 2,68 г.

3.2. Из кальки вырезают кружки по размеру стакана для предохранения от испарения с поверхности почвы.

3.3. Отбирают для посева семена ячменя, овса или хлопчатника с всхожестью не менее 95 % (семена 1-го класса по ГОСТ 10469, ГОСТ 10470, ГОСТ 5895). В районах хлопкосеяния для выращивания используют семена хлопчатника, во всех остальных – ячменя или овса.

3.4. Для проращивания семян берут кювету, заполненную обильно увлажненным песком. Песок увлажняют до такой степени, чтобы при наклоне кюветы на поверхности выступала вода. Семена укладывают равномерно, накрывая листом бумаги, и ставят в помещение с температурой $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Допускаются способы проращивания семян, установленные ГОСТ 12038. Ход прорастания семян контролируют ежедневно.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Почву, отобранную для анализа по п. 3.1.4, засыпают в стеклянные стаканы вместимостью 200 см³. Легким постукиванием дна стакана о поверхность стола или шпателя о стенки стакана добиваются уплотнения почвы до объема 150 см³. Если уровень почвы при засыпании ее в стакан ниже черты, анализ проводят без уплотнения.

4.2. Выращивание растений производят при увлажнении, близком к оптимальному, что соответствует следующим значениям влажности почвы:

песок, супесь	10–15 %
легкий, средний суглинок	15–25 %
тяжелый суглинок, глина	25–35 %

Механический состав почвы определяют по данным лабораторного анализа; допускается визуальное определение по методике, приведенной в прил. 2 к ГОСТ 28268–89 (приведено в конце раздела).

Массу воды (m_v) в граммах, необходимую для достижения этого уровня увлажнения, вычисляют по формуле

$$m_v = \frac{W_{\text{опт}} - W}{100} \times 150 \times 1,1,$$

где $W_{\text{опт}}$ — оптимальная влажность почвы, соответствующая указанным интервалам и механическому составу почвы, %; W — влажность почвы, определенная по п. 1.3, %.

Полив почвы до заданного уровня осуществляют сначала питательной смесью по 50 см³ на стакан, а затем чистой водой и контролируют по массе стакана с почвой. Взвешивание производят с погрешностью до 0,1 г.

4.3. Наклюнувшиеся семена с проросшим корешком длиной не более половины зерна выбирают пинцетом и высаживают в увлажненную почву по 5 шт. на один стакан. Семена высаживают в предварительно сделанные пинцетом лунки на глубину около 0,5 см, закрывая почвой. После посадки семян стаканы закрывают листом плотной бумаги для предотвращения быстрого высыхания поверхности почвы.

4.4. При появлении всходов бумагу снимают и помещают растения в стаканах под установку искусственного освещения с интенсивностью освещения (5000 ± 500) лк. В центре установки на уровне травостоя помещают аспирационный психрометр. Растения выращивают при комнатной температуре и продолжительности освещения 16 ч в сутки.

4.5. Ежедневно производят контрольные взвешивания стаканов с погрешностью до 0,1 г. Когда влагозапасы в почве снизятся до нижнего предела оптимального увлажнения, соответствующего (75 ± 5) % от оптимальной влажности, производят полив водой до оптимальной влажности, контролируя его взвешиванием с погрешностью до 0,1 г.

4.6. После появления первого (у хлопчатника первого настоящего) листа два растения из пяти удаляют, оставляя три наиболее развитых.

4.7. Ежедневно утром и в полуденные часы производят наблюдения за состоянием растений. Когда третий лист ячменя или овса разовьется до уровня второго, а у хлопчатника наступит фаза развертывания третьего настоящего листа, в заготовленных по размеру стакана кружках из кальки прорезают отверстия, в которые вставляют растения, а кружки из кальки укладывают на поверхность почвы так, чтобы края кальки не касались ростков. После этого на кружки насыпают песок ровным слоем толщиной не менее 2 см.

4.8. После засыпания кружков песком прекращают контрольные взвешивания и полив. Как только во время наблюдения будут замечены растения, у которых на всех листьях снижен тургор, их переставляют в эксикатор, где влажность воздуха близка к насыщению. Эксикатор помещают на ночь в теплоинерционную защиту из вспомогательных средств (одеяло, пенопластовая оболочка и др.) для предотвращения резких колебаний температуры и конденсации паров воды внутри эксикатора. Если к утру растение восстановило тургор хотя бы на одном листе, стакан возвращают под установку искусственного освещения. Если к утру тургор не восстановился ни на одном листе, то почва в этом стакане достигла влажности устойчивого завядания, и стакан в тот же день разбирают.

4.9. Растения срезают. Удаляют песок, кальку и верхние 2 см почвы. Оставшуюся почву освобождают от корней и определяют влажность почвы, которая является влажностью устойчивого завядания растений, по методике 5.1.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Влажность устойчивого завядания растений ($W_{\text{п}}$) вычисляют в процентах.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов четырех параллельных определений. Результат вычисляют в процентах до второго знака с последующим округлением до первого десятичного знака.

5.2. Допускаемые относительные отклонения результатов параллельных определений от их среднего арифметического при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляют, % от измеряемой величины:

7 — при влажности устойчивого завядания до 10 %; 5 — при влажности устойчивого завядания свыше 10 %.

ПРИЛОЖЕНИЯ К ГОСТ 28268–89

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ПОДГОТОВКА ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ ПОЧВЫ

1. Установка и регулировка весов. Весы лабораторные общего назначения 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 100 г (ГОСТ 24104) устанавливают по уровню, затем устанавливают начало шкалы, соответствующее 0,0 г. Правильность установки весов и их регулирования проверяют гириями 2-го класса точности. Начало шкалы, середина шкалы, соответствующая 50,0 г, и конец шкалы, соответствующий 100,0 г, должны совпадать с указанными делениями шкалы с погрешностью не более 0,1 г. При несовпадении, превышающем 0,1 г, регулировочными винтами добиваются необходимого совпадения. Весы позволяют работать в интервалах 0—100, 100—200, 200—300, 300—400 и 400—500 г. Указанные требования должны выполняться в каждом из этих интервалов.

2. Установка и регулировка сушильного шкафа. Сушильный шкаф включают в электросеть, регулировочным устройством задают нужную температуру и выдерживают в рабочем состоянии 1 ч. Правильно отрегулированный шкаф поддерживает заданную температуру с погрешностью не более 2 °С во всех точках рабочей камеры.

3. Подготовка эксикатора. Чистый сухой эксикатор заполняют прокаленным хлористым кальцием. Прокаливание производят в сковородке или другой аналогичной посуде на

газовой горелке или электрической плитке до прекращения выделения влаги. Выделение влаги контролируется визуально по запотеванию часового стекла, которое в течение 3–5 с держат тигельными щипцами над прокаливаемым хлористым кальцием.

Прокаленным хлористым кальцием заполняют 2/3 объема нижней части эксикатора под фарфоровой вставкой. Шлифы эксикатора смазывают техническим вазелином до зеркального блеска. На боковой стенке эксикатора снаружи восковым карандашом ставят дату, прокаливание повторяют вновь. Насыщение реактива влагой определяют визуально по характерному заплыванию граней, а также по увеличению массы стаканчика с почвой, стоявшего в закрытом эксикаторе.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ВИЗУАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВЫ

Берут 3–4 г почвы и увлажняют до состояния густой пасты. Вода при этом из почвы не отжимается. Хорошо размятую и перемешанную в руках почву раскатывают на ладони в шнур толщиной около 3 мм, затем сворачивают его в кольцо диаметром примерно 3 см.

В зависимости от механического состава почвы шнур при скатывании принимает различный вид:

шнур не образуется.....	песок
зачатки шнура	супесь
шнур, дробящийся при скатывании	легкий суглинок
шнур сплошной, кольцо, распадающееся при свертывании	средний суглинок
шнур сплошной, кольцо с трещинами	тяжелый суглинок
шнур сплошной, кольцо стойкое	глина

6.4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СОЛЕВОЙ ВЫТЯЖКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕЕ pH ПО МЕТОДУ ЦИНАО (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26483–85)

Настоящий стандарт устанавливает метод приготовления солевой вытяжки из почв, вскрышных и вмещающих пород для определения обменной кислотности, обменного (подвижного) алюминия, обменного кальция, обменного (под-

вижного) магния, обменных аммония и марганца, содержания нитратов, подвижной серы и определения ее рН при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного обследований угодий и контроля за состоянием почв.

Суммарная погрешность метода при определении рН составляет 0,1 единицы рН.

Сущность метода заключается в извлечении объемных катионов, нитратов и подвижной серы из почвы раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³ (1 н.) при соотношении почвы и раствора 1:2,5 и потенциометрическом определении рН с использованием стеклянного электрода.

При определении рН в пробах органических горизонтов почв вытяжку готовят при соотношении почвы и раствора 1:25. Для определения других показателей в пробах органических горизонтов почв метод не пригоден.

Метод не пригоден для определения обменного кальция и магния в пробах карбонатных, загипсованных и засоленных горизонтов почв.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Образцы почвы, поступающие на анализ, доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм и хранят в коробках или пакетах. Пробу на анализ из коробки отбирают ложкой или шпателем, предварительно перемешав почву на всю глубину коробки. Из пакетов почву высыпают на ровную поверхность, тщательно перемешивают, распределяют слоем не более 1 см. Пробу на анализ отбирают не менее чем из пяти мест. Масса пробы — 30 г.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

рН-метр или иономер с погрешностью измерения не более 0,1 рН.

Электрод стеклянный для определения активности ионов водорода.

Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда — ГОСТ 17792–72 или аналогичный.

Линия автоматическая АЛП-III для определения рН.

Мешалка электромеханическая для перемешивания почвы с раствором с частотой вращения лопастей 750 мин⁻¹.

Весы лабораторные 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104–80.

Весы квадрантные с устройством пропорционального дозирования ВКПД-40 г с погрешностью не более 2 %.

Кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов, или колбы конические вместимостью 250 см³ — ГОСТ 25336—82.

Установки фильтровальные десятипозиционные или воронки стеклянные — ГОСТ 25336—82.

Посуда мерная лабораторная — ГОСТ 1770—74.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 2 % или цилиндры 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Кислота соляная — ГОСТ 3118—77, х.ч. или ч.д.а., раствор с массовой долей 10 %.

Калия гидроокись — ГОСТ 24363—80, х.ч. или ч.д.а., раствор массовой концентрации 100 г/дм³.

Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч. или ч.д.а.

Стандарт-титры для приготовления образцовых буферных растворов 2-го разряда — ГОСТ 8.135—74.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Готовят экстрагирующий раствор — раствор хлористого калия концентрации $c(\text{KCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ (1 н.) (рН 5,5—6,0) — из расчета 75 г хлористого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, на 100 см³ раствора и измеряют рН. При необходимости заданное значение рН получают, прибавляя раствор гидроокиси калия или раствор соляной кислоты.

3.2. Готовят буферные растворы для настройки рН-метра из стандарт-титров.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Приготовление солевых вытяжек из почв. Пробы почвы массой 30 г взвешивают с погрешностью не более 0,1 г и пересыпают в технологические емкости или конические колбы. К пробам дозатором или цилиндром приливают по 75 см³ экстрагирующего раствора. Одновременно проводят холостой опыт без пробы почвы.

При использовании весов с устройством пропорционального дозирования экстрагента допускается отбор пробы массой 25—35 г.

В зависимости от количества определяемых показателей допускается пропорциональное изменение массы пробы почвы и объема экстрагирующего раствора при погрешности дозирования не более 2 %.

Если в вытяжке определяют только рН, допускается отбор пробы почвы по объему меркой при погрешности дозирования экстрагирующего раствора не более 5 %.

Почву с раствором перемешивают в течение 1 мин.

При определении рН в пробах органических горизонтов почвы отбирают навеску массой 4 г, прибавляют к ней 100 см³ экстрагирующего раствора и перемешивают суспензии в течение 3 мин.

4.2. Определение рН. Проводят настройку рН-метра или иономера по трем буферным растворам с рН 4,01, 6,86 и 9,18. Погружают электроды в суспензии, измеряют рН. Показания прибора считывают не ранее чем через 1 мин после погружения электродов в суспензию. Во время работы настройку прибора периодически проверяют по буферному раствору с рН 4,01.

Для ускорения установления потенциала допускается перемешивание анализируемых суспензий после погружения в них электродов.

4.3. Фильтрование суспензий. После измерения рН суспензии оставляют на 18–24 ч, затем перемешивают на электромеханической мешалке в течение 1 мин и фильтруют через бумажные фильтры. Первую мутную порцию фильтрата объемом 10–15 см³ отбрасывают. Допускается вместо настаивания проб почв с раствором хлористого калия в течение 18–24 ч проводить перемешивание суспензий на встряхивателе или ротаторе в течение 1 ч.

Фильтраты используют для последующего анализа. При определении всех показателей отбирают соответствующие пробы фильтрата холостого опыта и проводят их через стадии анализа.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. За результат анализа принимают значение единичного определения рН. Значение рН считывают со шкалы прибора с точностью не ниже 0,1 единицы рН.

5.2. Допускаемые отклонения от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле при вероятности $P = 0,95$ составляют 0,2 единицы рН.

6.5. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБМЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26484–85)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения обменной кислотности в почвах, вскрышных и вмещающих породах при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного обследования угодий и контроля за состоянием почв.

Суммарная относительная погрешность метода составляет: при обменной кислотности в 100 г почвы до 0,1 моль — 25 %, свыше 0,1 до 0,5 моль — 10 %, свыше 0,5 моль — 7,5 %.

Сущность метода заключается в извлечении обменных ионов водорода и алюминия из почвы раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³ при соотношении почвы и раствора 1:2,5 и последующем потенциометрическом титровании фильтрата гидроокисью натрия до рН 8,2.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Отбор проб — по ГОСТ 26483–85.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

рН-метр или иономер с погрешностью измерения не более 0,1 рН.

Электрод стеклянный для определения активности ионов водорода.

Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда — ГОСТ 17792–72 или аналогичный.

Блок автоматического титрования БАТ-15 или аналогичный.

Мешалка магнитная.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % или пипетки и бюретки 2-го класса точности — ГОСТ 20292–74.

Стаканы химические вместимостью 100 см³ — ГОСТ 25336–82.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770–74.

Натрия гидроокись — ГОСТ 4328–77, х.ч. или ч.д.а.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709–72.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026–76.

Фенолфталеин, индикатор — ГОСТ 5850—72, ч.д.а., раствор массовой концентрации 10 г/дм³.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Готовят раствор гидроокиси натрия концентрации 0,1 моль/дм³ (0,1 н.) по ГОСТ 25794.1—83.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Приготавливают вытяжку из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26483—85.

4.2. Определяют обменную кислотность. В химический стакан отбирают 25 см³ фильтрата вытяжки. Стакан помещают на магнитную мешалку. В раствор погружают электродную пару. Бюретку заполняют раствором гидроокиси натрия концентрации 0,1 моль/дм³. На блоке автоматического титрования устанавливают значение эквивалентной точки, равное 8,2 рН, и время выдержки, равное 30 с. Включают блок автоматического титрования, магнитную мешалку и открывают кран бюретки. По окончании титрования определяют расход гидроокиси натрия по бюретке.

Аналогично проводят титрование 25 см³ фильтрата холостого опыта.

При отсутствии блока автоматического титрования анализируемые пробы титруют вручную, контролируя рН с помощью рН-метра или индикатора раствора фенолфталеина, до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Обменную кислотность (X) в миллимолях в 100 г почвы вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_0)c \cdot 250}{V_1},$$

где V — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованного на титрование пробы вытяжки, см³; V₀ — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованного на титрование пробы холостого опыта, см³; V₁ — объем пробы вытяжки, взятый для титрования, см³; c — концентрация раствора гидроокиси

натрия, ммоль/см³; 250 — коэффициент пересчета на 100 г почвы, см³.

За результат анализа принимают значение единичного определения обменной кислотности.

Результат анализа выражают в миллимолях в 100 г почвы с округлением второго десятичного знака.

5.2. Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле при вероятности $P = 0,95$ составляют: при обменной кислотности в 100 г почвы до 0,1 ммоль — 35 %, свыше 0,1 до 0,5 ммоль — 15 %, свыше 0,5 ммоль — 10 %.

6.6. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ КИСЛОТНОСТИ ПО МЕТОДУ КАППЕНА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26212–91)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения гидролитической кислотности почв, вскрышных и вмещающих пород.

Метод основан на обработке почвы раствором уксуснокислого натрия концентрации $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1$ моль/дм³ при отношении массы почвы к массе раствора 1:2,5 для минеральных и 1:150 для торфяных и других органических горизонтов почв и пород и последующем определении гидролитической кислотности по значению pH суспензий.

Предельное значение относительной погрешности результатов анализа для двусторонней доверительной вероятности $P = 0,95$ составляет 12 %.

Общие требования к проведению анализов — по ГОСТ 29269.

1. ОТБОР ПРОБ

Отбор проб проводят по ГОСТ 28168, ГОСТ 17.4.3.01 и ГОСТ 17.4.4.01 — в зависимости от целей исследований.

2. АППАРАТУРА И РЕАКТИВЫ

рН-метр или иономер с погрешностью измерений не более 0,05 единицы рН.

Электрод стеклянный для определения активности ионов водорода.

Электрод вспомогательный лабораторный хлорсеребряный типа ЭВЛ-1М1, ЭВЛ-1М2 или ЭВЛ-1М3.

Мешалка с частотой вращения лопастей не менее 700 мин^{-1} для анализа проб минеральных горизонтов.

Ротатор с оборотом на 360° и частотой вращения не менее $30 - 40 \text{ мин}^{-1}$ или встряхиватель с возвратно-поступательным движением и частотой колебаний не менее 75 мин^{-1} для анализа проб торфяных и органических горизонтов.

Цилиндры или дозаторы для отмеривания 75 и 150 см^3 раствора.

Колбы мерные вместимостью 1 дм^3 .

Натрия гидроокись — ГОСТ 4328 и раствор концентрации 100 г/дм^3 .

Натрий уксуснокислый безводный — ГОСТ 199 или натрий уксуснокислый 3-водный — ТУ 6-09-1567.

Кислота уксусная ледяная — ГОСТ 61 и раствор с массовой долей 10 %.

Вода дистиллированная.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Готовят раствор уксуснокислого натрия концентрации $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ с $\text{pH} = 8,3 - 8,4$.

Для приготовления 1 дм^3 раствора взвешивают $(82,0 \pm 0,1) \text{ г}$ безводного или $(136,0 \pm 0,1) \text{ г}$ 3-водного уксуснокислого натрия и растворяют его в воде, доводя объем до 1 дм^3 . Затем измеряют рН приготовленного раствора. Для установления требуемого значения рН прибавляют раствор уксусной кислоты с массовой долей 10 % (если $\text{pH} > 8,4$) или раствор гидроокиси натрия концентрации 100 г/дм^3 (если $\text{pH} < 8,3$).

При отсутствии уксуснокислого натрия раствор готовят, смешивая равные объемы растворов уксусной кислоты молярной концентрации $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 \text{ моль/дм}^3$ и гидроокиси натрия молярной концентрации $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ моль/дм}^3$. Требуемое значение рН устанавливают с помощью растворов

уксусной кислоты и гидроокиси натрия с массовой долей 10 %.

Раствор хранят не более 3 дней.

3.2. Готовят буферные растворы для настройки рН-метра или иономера из стандарт-титров по ГОСТ 8.135.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Приготовление суспензий

4.1.1. Приготавливают суспензии для анализа проб минеральных горизонтов.

Пробы почвы массой $(30,0 \pm 0,1)$ г помещают в конические колбы или технологические емкости. К пробам приливают по 75 см^3 раствора уксуснокислого натрия концентрации $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1 \text{ моль/дм}^3$. Почву с раствором перемешивают в течение 1 мин и оставляют на 18–20 ч. Перед измерением рН суспензии перемешивают в течение 1 мин.

4.1.2. Приготавливают суспензии для анализа торфяных и органических горизонтов почв.

Пробы почвы массой $(1,00 \pm 0,01)$ г помещают в конические колбы или технологические емкости. К пробам приливают по 150 см^3 раствора уксуснокислого натрия концентрации $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1 \text{ моль/дм}^3$. Почву с раствором взбалтывают в течение 5 мин и оставляют на 18–20 ч. Перед измерением рН суспензии встряхивают 2–3 раза вручную.

4.2. Определение гидролитической кислотности

4.2.1. Прибор настраивают по буферным растворам с рН 4,01 и 9,18. При переносе электродов из одного буферного раствора в другой их ополаскивают водой и промокают фильтровальной бумагой. Во время работы настройку прибора периодически контролируют по буферному раствору с рН 6,86.

При определении рН суспензий показания прибора считают не ранее чем через 1 мин после погружения электродов. Значения рН записывают с точностью до сотых долей. Электроды водой не обмывают.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Гидролитическую кислотность анализируемых почв и пород определяют по значениям рН суспензий, пользуясь табл. 6.1 при анализе проб минеральных горизонтов и

Таблица 6.1

**Гидролитическая кислотность, ммоль в 100 г почвы
(для проб минеральных горизонтов)**

рН сус- пен- зий	Сотые доли рН									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
6,0	17,3	16,9	16,6	16,2	15,8	15,5	15,2	14,9	14,5	14,2
6,1	13,9	13,6	13,3	13,1	12,8	12,5	12,2	12,0	11,7	11,5
6,2	11,2	11,0	11,0	10,8	10,5	10,3	10,1	9,84	9,64	9,23
6,3	9,04	8,83	8,65	8,45	8,28	8,11	7,92	7,76	7,59	7,41
6,4	7,28	7,11	6,97	6,81	6,69	6,53	6,38	6,25	6,11	5,98
6,5	5,85	5,73	5,61	5,48	5,37	5,25	5,14	5,03	4,92	4,82
6,6	4,71	4,61	4,52	4,42	4,32	4,23	4,14	4,05	3,96	3,82
6,7	3,79	3,71	3,63	3,56	3,48	3,40	3,33	3,26	3,19	3,13
6,8	3,05	2,99	2,92	2,86	2,80	2,74	2,68	2,62	2,57	2,52
6,9	2,46	2,41	2,35	2,31	2,25	2,21	2,16	2,11	2,07	2,02
7,0	1,98	1,94	1,90	1,86	1,82	1,78	1,74	1,70	1,67	1,63
7,1	1,60	1,56	1,53	1,50	1,46	1,43	1,40	1,37	1,34	1,31
7,2	1,28	1,26	1,23	1,20	1,18	1,15	1,13	1,10	1,08	1,06
7,3	1,03	1,01	0,99	0,97	0,95	0,93	0,91	0,89	0,87	0,85
7,4	0,83	0,81	0,80	0,78	0,76	0,75	0,73	0,72	0,70	0,68
7,5	0,67	0,66	0,64	0,63	0,61	0,60	0,59	0,58	0,56	0,55
7,6	0,54	0,53	0,52	0,51	0,49	0,48	0,47	0,46	0,45	0,44
7,7	0,43	0,43	0,42	0,41	0,40	0,39	0,38	0,37	0,37	0,36
7,8	0,35	0,34	0,33	0,33	0,32	0,31	0,31	0,30	0,29	0,29
7,9	0,28	0,28	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24	0,24	0,23
8,0	Менее 0,23									

Таблица 6.2

**Гидролитическая кислотность, ммоль в 100 г почвы (для проб
торфяных и других органических горизонтов)**

рН сус- пен- зий	Сотые доли рН									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
6,7	145	142	138	135	132	129	127	124	121	118
6,8	116	113	110	108	106	103	101	98,7	96,5	94,4
6,9	92,3	90,2	88,2	86,3	84,4	82,5	80,6	78,8	77,1	75,4
7,0	73,7	72,1	70,5	68,9	67,4	65,9	64,4	63,3	61,6	60,2
7,1	58,8	57,5	56,3	55,0	53,8	52,6	51,4	50,3	49,2	48,1
7,2	47,0	45,9	44,9	43,9	42,9	42,0	41,1	40,2	39,3	38,4
7,3	37,5	36,7	35,9	35,1	34,3	33,5	32,8	32,1	31,3	30,6
7,4	29,9	29,3	28,7	28,0	27,4	26,8	26,2	25,6	25,0	24,5
7,5	23,9	23,4	22,9	22,4	21,9	21,4	20,9	20,4	20,0	19,5
7,6	19,1	18,7	18,3	17,9	17,5	17,1	—	—	—	—

табл. 6.2 — при анализе проб торфяных и других органических горизонтов.

5.2. Допускаемое относительное отклонение от аттестованного значения стандартного образца для двусторонней доверительной вероятности $P = 0,95$ составляет 12 %.

6.7. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ, pH И ПЛОТНОГО ОСТАТКА ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26423–85)

Настоящий стандарт устанавливает методы определения удельной электрической проводимости, pH и плотного остатка водной вытяжки из засоленных почв с целью оценки общей концентрации солей при проведении почвенного, агрохимического и мелиоративного обследования угодий и контроля за состоянием солевого режима почв.

Суммарная относительная погрешность составляет:

при определении удельной электрической проводимости до 0,3 мСм/см — 7,5 %, свыше 0,3 мСм/см — 5 %;

при массовой доле плотного остатка свыше 0,1 до 0,3 % — 20 %; свыше 0,3 до 1 % — 7,5 %; свыше 1 % — 5 %.

При измерении pH суммарная погрешность метода составляет 0,1 единицы pH.

Сущность метода заключается в извлечении водорастворимых солей из почвы дистиллированной водой при отношении почвы к воде 1:5 и определении удельной электрической проводимости водной вытяжки с помощью кондуктометра и pH с помощью pH-метра. При отсутствии кондуктометра определяют плотный остаток вытяжки.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Пробы почвы доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм и хранят в коробках или пакетах.

Пробу на анализ из коробки отбирают шпателем или ложкой, предварительно перемешав почву на всю глубину коробки. Из пакетов почву высыпают на ровную поверхность, тщательно перемешивают и распределяют слоем толщиной не более 1 см. Пробу на анализ отбирают не менее чем из пяти мест. Масса пробы — 30 г.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Кондуктометр с диапазоном измерений 0,01–100 мСм/см и погрешностью измерений не более 5 %.

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим

пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—80.

Встряхиватель с возвратно-поступательным движением с частотой колебаний 75 мин^{-1} или ротатор с оборотом на 360° , или пропеллерная мешалка с частотой вращения лопастей 700 мин^{-1} для перемешивания почвы с водой.

Весы квадрантные с устройством пропорционального дозирования ВКПД-40 г с погрешностью взвешивания не более 2 %.

рН-метр или иономер с погрешностью измерений не более 0,05 рН.

Электрод стеклянный для определения активности ионов водорода.

Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда — ГОСТ 17792—72 или аналогичный.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 2 % или цилиндры 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Кассеты десятипозиционные с емкостями вместимостью 200 см^3 или колбы конические вместимостью 250 см^3 — ГОСТ 25336—82.

Установки фильтровальные десятипозиционные или воронки стеклянные — ГОСТ 25336—82.

Посуда мерная лабораторная стеклянная — ГОСТ 1770—74.

Пипетки 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Стаканы химические вместимостью 50 см^3 — ГОСТ 25336—82.

Чашки фарфоровые диаметром 7 см.

Термометр лабораторный с диапазоном измерений $15-30^\circ\text{C}$ и ценой деления 1 %.

Термостат с автоматической регулировкой, обеспечивающий температуру нагревания 105°C .

Баня водяная.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.

Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч.

Стандарт-титры для приготовления образцовых буферных растворов 2-го разряда — ГОСТ 8.135—74.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72 с удельной электрической проводимостью не более $5 \cdot 10^{-6} \text{ мСм/см}$.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление раствора хлористого калия концентрации $c(\text{KCl}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$ (0,01 н.). 0,746 г хлористого калия, прокаленного до постоянной массы при температуре

Таблица 6.3

$T, ^\circ\text{C}$	k	$T, ^\circ\text{C}$	k
15	1,254	23	1,044
16	1,224	24	1,021
17	1,196	25	1,000
18	1,168	26	0,979
19	1,142	27	0,960
20	1,118	28	0,941
21	1,092	29	0,923
22	1,067	30	0,906

500 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде, доведя объем до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают.

3.2. Определение константы кондуктометрической ячейки (датчика). Датчик кондуктометра погружают в раствор хлористого калия концентрации 0,01 моль/дм³ и определяют электрическую проводимость.

Константу датчика (X), см⁻¹, вычисляют по формуле

$$X = 1,411/a \cdot k,$$

где 1,411 — удельная электрическая проводимость раствора хлористого калия концентрации 0,01 моль/дм³ при 25 °С, мСм/см; a — измеренная электрическая проводимость раствора хлористого калия концентрации 0,01 моль/дм³, мСм; k — коэффициент поправки для приведения электрической проводимости, измеренной при данной температуре, к 25 °С.

Если прибор имеет температурный компенсатор, то $k = 1$. При отсутствии температурного компенсатора определяют температуру раствора хлористого калия с помощью лабораторного термостата и находят значение коэффициента по табл. 6.3.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Приготовление водной вытяжки из почвы. Пробы почвы массой 30 г, взвешенные с погрешностью не более 0,1 г, помещают в емкости, установленные в десятипозиционные кассеты или в конические колбы. К пробам приливают дозатором или цилиндром по 150 см³ дистиллированной воды. Почву с водой перемешивают в течение 3 мин на встряхивателе, ротаторе или с помощью пропеллерной мешалки и оставляют на 5 мин для отстаивания.

При использовании весов пропорционального дозирования экстрагента допускается отбор пробы массой 25–30 г.

Допускается пропорциональное изменение массы пробы почвы и объема дистиллированной воды при сохранении отношения между ними 1:5 и при погрешности дозирования не более 2 %.

4.2. Определение электрической проводимости. После пятиминутного отстаивания в суспензию погружают датчик кондуктора и определяют электрическую проводимость. После каждого определения датчик тщательно промывают дистиллированной водой.

Если прибор не имеет автоматического температурного компенсатора, определяют температуру анализируемых вытяжек или дистиллированной воды, находящейся в тех же условиях.

4.3. Измерение pH. Часть почвенной суспензии, полученной по п. 4.1, объемом 15–20 см³ сливают в химический стакан вместимостью 50 см³ и используют для измерения pH.

Настройку pH-метра проводят по трем буферным растворам с pH 4,01; 6,86 и 9,18, приготовленным из стандарт-титров. Показания прибора считывают не ранее чем через 1,5 мин после погружения электродов в измеряемую среду, после прекращения дрейфа измерительного прибора. Во время работы настройку прибора периодически проверяют по буферному раствору с pH 6,86.

4.4. Фильтрование суспензий. В воронки помещают двойные складчатые фильтры. Край фильтра должен быть расположен на 0,5–1 см ниже воронки. В начале фильтрования необходимо перенести на фильтр возможно большее количество почвы. Струю суспензии направляют на боковую стенку воронки, чтобы не порвать фильтр. Первую порцию фильтрата объемом до 10 см³ отбрасывают и только затем начинают собирать фильтрат в чистый сухой приемник. Мутные фильтраты перефильтровывают.

Если почва имеет щелочную реакцию и содержит мало растворимых солей, то для ускорения фильтрования и получения прозрачного фильтрата используют целлюлозную массу. Для ее приготовления фильтровальную бумагу измельчают, помещают в термостойкий стеклянный или фарфоровый стакан и наливают дистиллированную воду в таком объеме, чтобы бумагу можно было перемешивать стеклянной палочкой. Стакан с размокшей бумагой кипятят при постоянном помешивании до получения однородной массы. Горячей целлюлозной массой запаривают двойные фильтры, вложенные в воронки. После того как вода стечет, фильтры высушивают в

термостате при температуре 50 °С или на воздухе и используют для фильтрования.

По окончании фильтрования фильтраты тщательно перемешивают круговыми движениями и используют для определения катионно-анионного состава водной вытяжки. Анализ начинают с определения ионов карбоната и бикарбоната.

4.5. Определение плотного остатка вытяжки. Отбирают дозатором или пипеткой 25 см³ фильтрата, помещают в высушенную и взвешенную с погрешностью не более 0,001 г фарфоровую чашку и ставят на водяную баню для выпаривания фильтрата. По окончании выпаривания чашку помещают в термостат, выдерживают в нем в течение 3 ч при температуре 105 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с погрешностью не более 0,001 г.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. За результат анализа принимают значение единичного определения.

Удельную электрическую проводимость анализируемой вытяжки (X), мСм/см, вычисляют по формуле

$$X = a \cdot C \cdot k,$$

где a — измеренная электрическая проводимость вытяжки, мСм; C — константа кондуктометрической ячейки (датчика), см⁻¹; k — коэффициент температурной поправки для приведения электрической проводимости, измеренной при данной температуре, к 25 °С, найденный по табл. 6.3.

Массовую долю плотного остатка водной вытяжки в анализируемой почве (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(m - m_1) \times 500}{25},$$

где m — масса чашки с остатком, г; m_1 — масса пустой чашки, г; 500 — коэффициент пересчета в проценты; 25 — объем пробы вытяжки, см³.

5.2. Допускаемые относительные отклонения при доверительной вероятности $P = 0,95$ от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле составляют:

при определении удельной электрической проводимости до 0,3 мСм/см — 11 %; свыше 0,3 мСм/см — 7 %;

при массовой доле плотного остатка свыше 0,1 до 0,3 % — 30 %; свыше 0,3 до 1,0 % — 10 %; свыше 1,0 % — 7 %;

при измерении рН — 0,2 единицы рН.

5.3. При полном анализе катионно-анионного состава водной вытяжки точность результатов оценивают по близости сумм количеств эквивалентов катионов и анионов, а также по воспроизводимости суммы катионов, суммы анионов и общей суммы ионов при повторных анализах.

Допускаемые отклонения (X), ммоль в 100 г почвы, при доверительной вероятности $P = 0,95$, от среднего арифметического суммы катионов, суммы анионов или общей суммы ионов в почве при повторных анализах, а также допускаемую разность сумм катионов и анионов вычисляют по формуле

$$X = \sqrt{\sum \varepsilon_j^2},$$

где ε_j — допускаемое отклонение от среднего арифметического при повторных анализах для j -го иона, ммоль в 100 г почвы.

Если допускаемое отклонение нормировано в относительных процентах, то его абсолютное значение (ε_j) вычисляют по формуле

$$\varepsilon_j = \frac{a_j \cdot V_j}{100},$$

где a_j — количество вещества-эквивалента j -го иона в почве, ммоль в 100 г; V_j — допускаемое отклонение при определении j -го иона в соответствии с методом его определения, %, 100 — коэффициент пересчета процентов в сотые доли.

5.4. Количественное соотношение между значением удельной электрической проводимости и содержанием водорастворимых солей в почве устанавливают для различных типов засоления по результатам анализа водной вытяжки не менее 20 почвенных проб данного типа засоления.

6.8. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛЬНОСТИ ТОРФЯНЫХ И ОТОРФОВАННЫХ ГОРИЗОНТОВ ПОЧВ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 27784–88)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения зольности торфяных и оторфованных горизонтов почв при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием почв.

Суммарная относительная погрешность метода, выражаемая коэффициентом вариации, составляет 6 % при зольности 10 % и 3 % при зольности свыше 10 %.

Термины, применяемые в настоящем стандарте, и пояснения к ним приведены в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Термины	Пояснение
Торфяные и оторфованные горизонты почв	Органические горизонты, образующиеся из разложившихся в разной степени растительных остатков
Сухая почва	Почва, высушенная до постоянной массы при температуре $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Отбор, упаковка и транспортирование проб почвы — в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.3.01–83.

1.2. Образцы почвы, поступившие на анализ, доводят до воздушно-сухого состояния. Масса воздушно-сухой пробы почвы должна быть не менее 1 кг.

1.3. Почву измельчают и просеивают через сито с отверстиями диаметром 5 мм до тех пор, пока вся почва не пройдет через сито, тщательно перемешивают, методом квартования отбирают 150–200 г и помещают в коробку или банку.

1.4. Приступая к анализу, всю почву из банки высыпают на лист стекла, пластмассы или полиэтиленовой пленки, распределяют тонким слоем (не более 1 см), затем не менее чем из 5 мест отбирают пробы шпателем или ложечкой. Масса анализируемой пробы — от 3 до 5 г.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Шкаф сушильный с автоматическим регулированием температуры (105 ± 2) °С.

Печь муфельная с электрическим обогревом и с автоматическим регулированием температуры (525 ± 25) °С.

Тигли фарфоровые — ГОСТ 9147—80, обеспечивающие размещение пробы массой 3—5 г без уплотнения.

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г — ГОСТ 24104—80.

Измельчитель почвенных и растительных проб, обеспечивающий измельчение до 5 мм.

Сито с отверстиями диаметром 5 мм с поддоном и крышкой; щипцы тигельные.

Эксикатор — ГОСТ 25336—82.

Перчатки термозащитные.

Кальций хлористый — ГОСТ 4161—77, ч.д.а.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

Водорода перекись — ГОСТ 10929—76, 3 %-ный раствор.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Чистые сухие пронумерованные тигли прокаливают в муфельной печи при температуре (525 ± 25) °С, охлаждают в эксикаторе с хлористым кальцием с погрешностью не более 0,001 г. Проводят повторное прокаливание и взвешивание до установления постоянной массы.

Если расхождение между результатами взвешиваний превышает 0,005 г, прокаливание заканчивают. Тигли хранят в эксикаторе с хлористым кальцием, периодически проверяя их массу.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Определение сухой массы почвы. Анализируемые пробы торфяных и оторфованных горизонтов почв помещают в предварительно взвешенные фарфоровые тигли с таким расчетом, чтобы почва занимала не более 2/3 объема тигля, взвешивают их с погрешностью не более 0,001 г, помещают в холодный сушильный шкаф и нагревают его до 105 °С.

Содержание влаги в пробах определяют по ГОСТ 19723—74.

4.2. Определение зольности. Тигли с пробами почв, высушенными при (105 ± 2) °С до постоянной массы, ставят в холодную муфельную печь и постепенно доводят температуру

до 200 °С. При появлении дыма печь отключают и дверцу приоткрывают. В течение 1 ч постепенно доводят температуру в муфельной печи до 300 °С. После прекращения появления дыма печь закрывают, температуру в муфельной печи доводят до (525 ± 25) °С и тигли прокаливают в течение 3 ч.

Тигли с зольным остатком вынимают из муфельной печи, закрывают их крышками и ставят в эксикатор. Охлажденные до комнатной температуры тигли взвешивают с погрешностью не более 0,001 г.

Несгоревшие частицы почвы дополнительно выжигают. Для этого в тигли добавляют несколько капель горячей дистиллированной воды температурой более 90 °С или 3 %-ного раствора перекиси водорода и повторно прокаливают при температуре (525 ± 25) °С в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с погрешностью не более 0,001 г.

После охлаждения и взвешивания оценивают изменение массы зольного остатка. Если изменение массы в сторону уменьшения или увеличения будет менее 0,005 г, то анализ заканчивают и для расчета берут наименьшее значение массы. При уменьшении массы на 0,005 г и более тигли с зольным остатком прокаливают дополнительно. Прокаливание заканчивают, если разность в массе при двух последовательных взвешиваниях будет менее 0,005 г.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Массовую долю зольности торфяных и оторфованных горизонтов почв (A), в процентах, вычисляют по формуле

$$A = \frac{(m - m_1)}{m_2} \times 100,$$

где m — масса тигля с зольным остатком, г; m_1 — масса пустого тигля, г; m_2 — масса сухой почвы, г.

Допускаемые расхождения между результатами повторных определений от их среднего арифметического при выборочном статистическом контроле и доверительной вероятности $P = 0,95$ составляют, в процентах: 16,8 — при зольности 10 %; 8,4 — при зольности свыше 10 %.

6. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении анализа опасными производственными факторами являются возможность поражения электрическим током и наличие высокой температуры.

Лабораторные помещения должны быть оснащены проточно-вытяжной вентиляцией (ГОСТ 12.4.021 – 75). Воздух рабочей зоны должен соответствовать инструкциям предприятий-изготовителей, а также требованиям ГОСТ 12.1.019 – 79.

6.9. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ КАРБОНАТА И БИКАРБОНАТА В ВОДНОЙ ВЫТЯЖКЕ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26424–85)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения ионов карбоната и бикарбоната в водной вытяжке из засоленных почв при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием солевого режима почв.

Суммарная погрешность метода, выраженная средним квадратическим отклонением, составляет 0,07 ммоль в 100 г почвы.

Сущность метода заключается в титровании раствором серной кислоты в водной вытяжке ионов карбоната до pH 8,3, бикарбоната — до pH 4,4. Конечную точку титрования устанавливают с помощью pH-метра или по изменению окраски индикаторов — фенолфталеина (pH 8,3) и метилового оранжевого (pH 4,4).

Для анализа темноокрашенных вытяжек титрование с использованием индикаторов не применяют.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Метод отбора проб — по ГОСТ 26423 – 85.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

pH-метр или иономер с погрешностью измерений не более 0,05 pH.

Электрод стеклянный для определения активности ионов водорода.

Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда — ГОСТ 17792 – 72 или аналогичный.

Блок автоматического титрования БАТ-15 или аналогичный прибор.

Магнитная мешалка.

Бюретка вместимостью 5 см³ 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % или пипетки 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Стаканы химические вместимостью 100 см³—ГОСТ 25336—82.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Кислота серная, стандарт-титр с (1/2 H₂SO₄) = 0,1 моль/дм³ (0,1 н.).

Фенолфталеин, индикатор—ГОСТ 5850—72, раствор с массовой долей 2 % в этиловом спирте.

Метилловый оранжевый, индикатор—ГОСТ 10816—64, раствор с массовой долей 0,1 %.

Спирт этиловый ректификационный технический — ГОСТ 18300—72.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Готовят раствор серной кислоты концентрации с (1/2 H₂SO₄) = 0,1 моль/дм³ (0,1 н.) из стандарт-титра.

3.2. Готовят раствор серной кислоты концентрации с (1/2 H₂SO₄) = 0,02 моль/дм³ (0,02 н.).

Отбирают пипеткой 100 см³ раствора, приготовленного по п. 3.1, в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 мес.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Приготавливают вытяжку из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26424—85.

4.2. Определяют ионы карбоната и бикарбоната.

Отбирают дозатором или пипеткой 20 см³ водной вытяжки в химический стакан и помещают стакан на магнитную мешалку. Заполняют бюретку раствором серной кислоты концентрации 0,02 моль/дм³. В пробу вытяжки погружают электродную пару и кончик дозирующей трубки бюретки. На блоке автоматического титрования задают значение pH конечной точки титрования, равное 8,3. Включают магнитную мешалку, pH-метр и блок автоматического титрования. Когда показа-

ния рН-метра установятся, открывают кран бюретки, титруют пробу до рН 8,3 и регистрируют расход кислоты. Затем задают на блоке автоматического титрования значение рН конечной точки титрования, равное 4,4, и продолжают титрование. По окончании титрования регистрируют расход кислоты по бюретке.

При отсутствии блока автоматического титрования пробы титруют вручную. Значение рН контролируют с помощью рН-метра или по индикаторам. При использовании индикаторов сначала к пробе прибавляют одну каплю раствора фенолфталеина и, если раствор приобретает малиновую окраску, титруют до ее исчезновения (рН 8,3). Затем прибавляют одну каплю раствора метилового оранжевого и титруют раствор до перехода окраски от желтой к оранжевой (рН 4,4).

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Количество эквивалентов карбонат-иона (X), ммоль в 100 г почвы, вычисляют по формуле

$$X = \frac{2 \times c \times V \times 500}{V_1},$$

где 2 — коэффициент, учитывающий, что при рН 8,3 карбонат-ион оттитрован наполовину; c — концентрация раствора серной кислоты c ($1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4$), ммоль/см³; V — объем раствора серной кислоты, израсходованный на титрование пробы до рН 8,3, см³; 500 — коэффициент пересчета, ммоль в 100 г почвы; V_1 — объем пробы вытяжки, см³.

Массовую долю карбонат-иона в почве (X_1), в процентах, вычисляют по формуле

$$X_1 = C \times 0,030,$$

где C — количество эквивалентов карбонат-иона в анализируемой почве, ммоль в 100 г; 0,030 — коэффициент пересчета в проценты.

5.2. Количество эквивалентов бикарбонат-иона (X), ммоль в 100 г почвы, вычисляют по формуле

$$X = \frac{c(V_1 - V) \times 500}{V_2},$$

где c — концентрация раствора серной кислоты, ммоль/см³; V_1 — объем раствора серной кислоты, израсходованный на титрование пробы от рН 8,3 (или ниже, если отсутствует

карбонат-ион) до pH 4,4; V — объем раствора серной кислоты, израсходованный на титрование пробы до pH 8,3; 500 — коэффициент пересчета в ммоль в 100 г почвы; V_2 — объем пробы вытяжки, см³.

Массовую долю бикарбонат-иона в почве (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = C \times 0,061,$$

где C — количество эквивалентов бикарбонат-иона в анализируемой почве, ммоль в 100 г; 0,061 — коэффициент пересчета в проценты.

За результат анализа принимают значение единичного определения карбонат- и бикарбонат-иона. Результат выражают в миллимолях в 100 г почвы и в процентах с округлением до трех значащих цифр.

5.3. Допускаемое отклонение при доверительной вероятности $P = 0,95$ от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле составляет 0,10 ммоль в 100 г почвы.

6.10. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА ХЛОРИДА В ВОДНОЙ ВЫТЯЖКЕ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26425–85)

Настоящий стандарт устанавливает методы определения иона хлорида в водной вытяжке из засоленных почв при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного обследования угодий и контроля за состоянием солевого режима почв.

Суммарная относительная погрешность составляет:

в argentометрическом методе для количества эквивалентов иона хлорида в 100 г почвы до 2 ммоль — 10 %; свыше 2 ммоль — 5 %;

в методе прямой ионометрии для количества эквивалентов иона хлорида до 0,5 ммоль в 100 г почвы — 12 %;

в методе ионометрического титрования для количества эквивалентов иона хлорида в 100 г почвы до 2 ммоль — 15 %; свыше 2 до 6 ммоль — 8 %; свыше 6 ммоль — 5 %.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ХЛОРИДА АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПО МОРУ

Сущность метода заключается в титровании иона хлорида в водной вытяжке раствором азотнокислого серебра, образующим с ионом хлорида труднорастворимое соединение. Для установления конечной точки титрования в раствор добавляют хромат калия, образующий с избытком серебра осадок, вызывающий переход окраски раствора от желтой к красно-бурой.

Метод не применяют для анализа темноокрашенных вытяжек.

1.1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Метод отбора проб — по ГОСТ 26423—85.

1.2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—80.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 %.

Пипетки и бюретки 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Колбы конические вместимостью 250 см³ — ГОСТ 25336—82.

Калий хромовокислый — ГОСТ 4459—75, х.ч. или ч.д.а., раствор с массовой долей 10 %.

Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч., или стандарт-титр, $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ (0,1 н.).

Серебро азотнокислое — ГОСТ 1277—75, х.ч. или ч.д.а.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

1.3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

1.3.1. Приготавливают раствор хлорида концентрации 0,1 моль/дм³. 7,456 г хлористого калия, прокаленного до постоянной массы при температуре 500 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде,

доводя объем раствора до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. В случае помутнения, образования хлопьев, осадка, раствор заменяют свежеприготовленным.

Для приготовления раствора допускается использовать стандарт-титр хлористого калия или хлористого натрия.

1.3.2. Приготавливают раствор хлорида концентрации 0,01 моль/дм³.

10 см³ раствора, приготовленного по п. 1.3.1, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Раствор готовят в день применения.

1.3.3. Приготавливают раствор азотнокислого серебра концентрации 0,02 моль/дм³.

3,4 г азотнокислого серебра, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Точную концентрацию раствора проверяют титрованием. Для этого отбирают 10 см³ раствора хлорида концентрации 0,01 моль/дм³ в коническую колбу, приливают 1 см³ раствора хромовокислого калия с массовой долей 10 % и титруют раствором азотнокислого серебра до перехода окраски от желтой к красно-бурой. Титрование проводят 3 раза и для расчета точной концентрации используют среднее арифметическое результатов трех титрований. Точную концентрацию раствора азотнокислого серебра (X), моль/дм³, вычисляют по формуле

$$X = 0,01 \times V / V_1,$$

где 0,01 — концентрация раствора хлорида, взятого для титрования, моль/дм³; V — объем раствора хлорида, взятый для титрования, см³; V₁ — объем раствора азотнокислого серебра, пошедший на титрование, см³.

Раствор хранят в склянке оранжевого цвета с притертой пробкой. Концентрацию раствора проверяют титрованием не реже одного раза в неделю.

1.4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

1.4.1. Приготавливают вытяжку из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26423—85.

1.4.2. Определяют ион хлорида. Пробу водной вытяжки

объемом от 2 до 20 см³ отбирают дозатором или пипеткой в коническую колбу, приливают дистиллированную воду до объема 20–30 см³, 1 см³ раствора хромовокислого калия с массовой долей 10 % и титруют раствором азотнокислого серебра до перехода окраски от желтой к красно-бурой.

Объем пробы вытяжки (устанавливают по значению удельной электрической проводимости или по величине плотного остатка):

20 см³ – при удельной электрической проводимости вытяжки до 1,5 мСм/см или массовой доле плотного остатка до 0,7 %;

10 см³ – при удельной электрической проводимости 1,5–3 мСм/см или массовой доле плотного остатка 0,7–1,5 %;

2 см³ – при удельной электрической проводимости свыше 3 мСм/см или массовой доле плотного остатка свыше 1,5 %.

Для анализа допускается использовать пробу вытяжки, в которой проводилось определение карбонат- и бикарбонат-иона.

1.5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1.5.1. Количество эквивалентов иона хлорида (X), ммоль в 100 г почвы, вычисляют по формуле

$$X = V \cdot c \cdot 500 / V_1,$$

где V – объем раствора азотнокислого серебра, пошедший на титрование, см³; c – концентрация раствора азотнокислого серебра, ммоль/см³; 500 – коэффициент пересчета на 100 г почвы; V_1 – объем пробы водной вытяжки, см³.

Массовую долю иона хлорида в почве (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = C \times 0,0355,$$

где C – количество эквивалентов иона хлорида в почве, ммоль в 100 г; 0,0355 – коэффициент пересчета в проценты.

За результат анализа принимают значение единичного определения иона хлорида.

Результат выражают в миллимолях в 100 г почвы и в процентах с округлением до трех значащих цифр.

1.5.2. Допускаемые относительные отклонения при доверительной вероятности $P = 0,95$ от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле составляют:

21 % — для количества эквивалентов иона хлорида до 2 ммоль в 100 г почвы; 7 % — свыше 2 ммоль в 100 г почвы.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ХЛОРИДА МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ИОНОМЕТРИИ

Сущность метода заключается в определении разности потенциалов хлоридного ионоселективного и вспомогательного электродов, значение которой зависит от концентрации иона хлорида в растворе. В качестве вспомогательного электрода используют насыщенный хлорсеребряный электрод. Для предотвращения загрязнения анализируемого раствора хлористым калием из солевого контакта вспомогательного электрода применяют переходную электролитическую ячейку, заполненную раствором азотнокислого калия концентрации 1 моль/дм³.

2.1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

2.1.1. Метод отбора проб — по ГОСТ 26423—85.

2.2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—80.

Иономер или рН-метр милливольтметр с погрешностью измерений не более 5 мВ.

Ионоселективный хлоридный электрод типа ЭМ-С1-01 или аналогичный с твердой мембраной.

Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда — ГОСТ 17792—82.

Ячейка электролитическая, заполненная раствором азотнокислого калия концентрации 1 моль/дм³.

Стаканы химические вместимостью 50 и 100 см³ — ГОСТ 25336—82.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч. или ч.д.а. или стандартный с (KCl) = 0,1 моль/дм³ (0,1 н.).

Калий азотнокислый — ГОСТ 4217–77, х.ч. или ч.д.а., раствор концентрации 1 моль/дм³.

Пипетки и бюретки 2-го класса точности — ГОСТ 20292–74.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709–72.

2.3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

2.3.1. Готовят раствор хлорида концентрации 0,1 моль/дм³ (pC_{Cl}) = 1).

2.3.2. Готовят растворы сравнения концентрации 0,01; 0,001 и 0,0001 моль/дм³ последовательным десятикратным разбавлением раствора хлорида концентрации 0,1 моль/дм³. pC_{Cl} приготовленных растворов соответственно равен 2; 3 и 4.

2.3.3. Подготавливают электроды к работе. Ионоселективный хлоридный электрод готовят к работе следующим образом: внутреннюю полость корпуса электрода промывают дистиллированной водой, ополаскивают раствором хлористого калия концентрации 0,0001 моль/дм³.

Вспомогательный электрод готовят к работе в соответствии с инструкцией завода-изготовителя. К подготовленному к работе электроду присоединяют электролитическую ячейку, входящую в комплект иономера, или аналогичную, заполненную раствором азотнокислого калия концентрации 1 моль/дм³.

2.4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

2.4.1. Приготавливают вытяжку из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26423–85.

2.4.2. Определяют ион хлорида. Электродную пару погружают в растворы сравнения и определяют ЭДС с помощью иономера или рН-метра милливольтметра в милливольтках. Измерение начинают с раствора хлорида концентрации 0,0001 моль/дм³. Показания прибора считывают не ранее чем через 2 мин после погружения электродов в раствор, после прекращения заметного дрейфа прибора.

Определение ЭДС в растворах сравнения повторяют не менее трех раз в течение рабочего дня для проверки работы прибора и электродов.

После определения ЭДС в растворах сравнения электродную пару тщательно обмывают дистиллированной водой,

промокают фильтровальной бумагой, погружают в анализируемые вытяжки и определяют ЭДС. При переносе электродов из одного фильтрата в другой их обмывают дистиллированной водой и промокают фильтровальной бумагой.

Температура анализируемых вытяжек и растворов сравнения должна быть одинаковой.

2.5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

2.5.1. По результатам определения ЭДС в растворах сравнения на масштабнo-координатной бумаге марки Н (миллиметровке) строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают значения pC_{Cl} растворов сравнения, а по оси ординат — соответствующие им показания прибора. Пересчет величины pC_{Cl} проводят в соответствии с данными табл. 6.5.

Используя градуировочный график, определяют pC_{Cl} анализируемых вытяжек. Количество эквивалентов иона хлорида в почве определяют с помощью табл. 6.5 по значению pC_{Cl} .

Таблица 6.5

Пересчет pC_{Cl} в миллимоли в 100 г почвы

pC_{Cl}	Сотые доли pC_{Cl}									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
1,0	50,0	48,9	47,7	46,7	45,6	44,6	43,5	42,6	41,6	40,6
1,1	39,7	38,8	37,9	37,1	36,2	35,4	34,6	33,8	33,0	32,3
1,2	31,5	30,8	30,1	29,4	28,8	28,1	27,5	26,9	26,2	25,6
1,3	25,1	24,5	23,9	23,4	22,9	22,3	21,8	21,3	20,8	20,4
1,4	19,9	19,5	19,0	18,6	18,2	17,7	17,3	16,9	16,6	16,2
1,5	15,8	15,5	15,1	14,8	14,4	14,1	13,8	13,5	13,2	12,9
1,6	12,6	12,3	12,0	11,7	11,5	11,2	10,9	10,7	10,4	10,2
1,7	9,98	9,75	9,53	9,31	9,10	8,89	8,69	8,49	8,30	8,11
1,8	7,92	7,74	7,57	7,40	7,23	7,06	6,90	6,74	6,59	6,44
1,9	6,29	6,15	6,01	5,87	5,74	5,61	5,48	5,36	5,23	5,12
2,0	5,00	4,89	4,77	4,67	4,56	4,46	4,35	4,26	4,16	4,06
2,1	3,97	3,88	3,79	3,71	3,62	3,54	3,46	3,38	3,30	3,23
2,2	3,15	3,08	3,01	2,94	2,88	2,81	2,75	2,69	2,62	2,56
2,3	2,51	2,45	2,39	2,34	2,29	2,23	2,18	2,13	2,08	2,04
2,4	1,99	1,95	1,90	1,86	1,81	1,77	1,73	1,69	1,66	1,62
2,5	1,58	1,55	1,51	1,48	1,44	1,41	1,38	1,35	1,31	1,29
2,6	1,26	1,23	1,20	1,17	1,15	1,12	1,09	1,07	1,05	1,02
2,7	0,998	0,975	0,953	0,931	0,910	0,889	0,869	0,849	0,830	0,811
2,8	0,792	0,774	0,757	0,740	0,723	0,706	0,690	0,675	0,659	0,644
2,9	0,629	0,615	0,601	0,587	0,574	0,561	0,548	0,536	0,524	0,512
3,0	0,500	0,489	0,477	0,467	0,456	0,446	0,435	0,426	0,416	0,406
3,1	0,397	0,388	0,379	0,371	0,362	0,354	0,346	0,338	0,330	0,323
3,2	0,315	0,308	0,301	0,294	0,288	0,281	0,275	0,269	0,262	0,256
3,3	0,251	0,245	0,239	0,234	0,229	0,223	0,218	0,213	0,208	0,204
3,4	0,199	0,195	0,190	0,186	0,182	0,177	0,173	0,169	0,166	0,162
3,5	0,158	0,155	0,151	0,148	0,144	0,141	0,138	0,135	0,132	0,129

Допускается проводить градуировку иономера по растворам сравнения непосредственно в единицах pC_{Cl} в день проведения анализа.

Массовую долю иона хлорида в почве (X), в процентах, вычисляют по формуле

$$X = C \times 0,0355,$$

где C — количество эквивалентов иона хлорида в почве, ммоль в 100 г; 0,0355 — коэффициент пересчета в проценты.

За результат анализа принимают значение единичного определения иона хлорида.

Результат выражают в миллимолях в 100 г почвы и в процентах с округлением до трех значащих цифр.

2.5.2. Допускаемые относительные отклонения при доверительной вероятности $P = 0,95$ от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле составляют:

для количества эквивалентов иона хлорида до 0,5 ммоль в 100 г почвы до 0,5 ммоль — 17 %;
свыше 0,5 до 50 ммоль — 12 %.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ХЛОРИДА МЕТОДОМ ИОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Сущность метода заключается в титровании иона хлорида в водной вытяжке раствором азотнокислого серебра, образующим с ионом хлорида труднорастворимое соединение. Индикацию конечной точки титрования проводят ионометрически с помощью хлоридного ионоселективного электрода.

3.1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

3.1.1. Метод отбора проб — по ГОСТ 26423—85.

3.2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Иономер или рН-метр милливольтметр с блоком автоматического титрования с погрешностью измерений не более 5 мВ.

Магнитная мешалка.

Ионоселективный хлоридный электрод типа ЭМ-С1-01 или аналогичный с твердой мембраной.

Электрод сравнения, насыщенный хлорсеребряный образцовый 2-го разряда — ГОСТ 17792—72.

Ячейка электролитическая, заполненная раствором азотнокислого калия концентрации 1 моль/дм³.

Кислота азотная — ГОСТ 4461—77, х.ч. или ч.д.а., разбавленная дистиллированной водой 1 : 150.

Калий азотнокислый — ГОСТ 4217—77, х.ч. или ч.д.а., раствор концентрации 1 моль/дм³.

Аппаратура, материалы и реактивы по п. 1.2, кроме хромоокислого калия.

3.3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.3.1. Готовят раствор хлорида концентрации 0,1 моль/дм³ по п. 1.3.1.

3.3.2. Готовят раствор хлорида концентрации 0,01 моль/дм³ по п. 1.3.2.

3.3.3. Готовят раствор хлорида концентрации 0,001 моль/дм³. 10 см³ раствора хлорида концентрации 0,01 моль/дм³ помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Раствор готовят в день применения.

3.3.4. Подготовку электродов к работе выполняют по п. 2.3.3.

3.3.5. Готовят раствор азотнокислого серебра концентрации 0,02 моль/дм³ по п. 1.3.3. Устанавливают точную концентрацию ионометрическим титрованием. Для этого отбирают дозатором или пипеткой 10 см³ раствора хлорида концентрации 0,01 моль/дм³ в химический стакан и прибавляют дозатором или из бюретки 1 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 150. Заполняют бюретку раствором азотнокислого серебра. Устанавливают на блоке автоматического титрования значение ЭДС конечной точки титрования. Стакан с раствором хлорида ставят на магнитную мешалку и помещают в него магнит. Включают мешалку, опускают в титруемый раствор электродную пару, включают блок автоматического титрования и титруют раствор до заданного значения ЭДС. По окончании титрования регистрируют расход азотнокислого серебра.

Значение ЭДС конечной точки титрования (X), мВ, вычисляют по формуле

$$X = E + 110 \text{ мВ},$$

где E — ЭДС используемой для титрования электродной пары в растворе хлорида концентрации 0,001 моль/дм³, мВ.

Титрование проводят 3 раза и для расчета точной концентрации используют среднее арифметическое результатов трех титрований. Концентрацию раствора азотнокислого серебра вычисляют по формуле, приведенной в п. 1.3.3.

3.4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.4.1. Приготавливают вытяжку из почвы. Для проведения анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26423–85.

3.4.2. Определяют ион хлорида. Отбирают дозатором или пипеткой 2–20 см³ анализируемой вытяжки в химический стакан. Объем пробы для анализа устанавливают по п. 1.4.2. К пробе приливают дозатором или из бюретки 1 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 150. Заполняют бюретку раствором азотнокислого серебра концентрации 0,02 моль/дм³. На блоке автоматического титрования устанавливают значение ЭДС конечной точки титрования по п. 3.3.5, помещают стакан с пробой на магнитную мешалку, включают блок автоматического титрования и титруют раствор до заданного значения ЭДС. По окончании титрования регистрируют расход азотнокислого серебра по бюретке.

3.5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

3.5.1. Количество эквивалентов иона хлорида (X), ммоль в 100 г почвы, вычисляют по формуле

$$X = V \times c \times 500 / V_1,$$

где V — объем раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование, см³; c — концентрация раствора азотнокислого серебра, ммоль/см³; 500 — коэффициент пересчета на 100 г почвы; V_1 — объем пробы водной вытяжки, взятый для титрования, см³.

Массовую долю иона хлорида в почве (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = C \times 0,0355,$$

где C — количество эквивалентов иона хлорида в почве, ммоль в 100 г; 0,0355 — коэффициент пересчета в проценты.

За результат анализа принимают значение единичного определения иона хлорида.

Результат анализа выражают в миллимолях в 100 г почвы и в процентах с округлением до трех значащих цифр.

3.5.2. Допускаемые относительные отклонения при доверительной вероятности $P = 0,95$ от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле составляют:

для количества эквивалентов иона хлорида в 100 г почвы до 2 ммоль — 21 %; свыше 2 до 6 ммоль — 11 %; свыше 6 ммоль — 7 %.

6.11. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА СУЛЬФАТА В ВОДНОЙ ВЫТЯЖКЕ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26426–85)

Настоящий стандарт устанавливает методы определения иона сульфата в водной вытяжке из засоленных почв при проведении почвенного агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием солевого режима почв.

Суммарная относительная погрешность составляет:

для весового метода:

для количества эквивалентов иона сульфата в 100 г почвы свыше 1 до 3 ммоль — 10 %; свыше 3 ммоль — 5 %;

для турбидиметрического метода:

для количества эквивалентов иона сульфата в 100 г почвы свыше 0,5 до 3 ммоль — 10 %; свыше 3 ммоль — 7,5 %.

1. ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА СУЛЬФАТА

Сущность метода заключается в осаждении иона сульфата раствором хлористого бария и взвешивании прокаленного остатка. Для предотвращения осаждения карбоната, фосфата бария и других соединений анализируемую пробу подкисляют соляной кислотой.

1.1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Метод отбора проб — по ГОСТ 26423–85.

1.2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г — ГОСТ 24104–80.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % или пипетки 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Печь муфельная, обеспечивающая температуру нагрева 700—750 °С.

Баня водяная.

Электроплитка.

Воронки стеклянные — ГОСТ 25336—82.

Эксикатор с прокаленным хлористым кальцием.

Стаканы химические вместимостью 100 см³ — ГОСТ 25336—82.

Чашки фарфоровые.

Тигли фарфоровые.

Стекла часовые.

Палочки стеклянные.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Барий хлористый 2-водный — ГОСТ 4108—72, х.ч. или ч.д.а., раствор с массовой долей 10 %.

Кислота соляная — ГОСТ 3118—77, х.ч. или ч.д.а., разбавленная дистиллированной водой в отношении 1 : 3 и 1 : 100.

Кислота серная — ГОСТ 4204—77, х.ч. или ч.д.а., раствор с массовой долей 10 %.

Метиловый красный индикатор, ч.д.а., раствор, приготовленный по ГОСТ 4919.1—77.

Фильтры обеззоленные "синяя лента" диаметром 7 см.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

1.3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

1.3.1. Приготовление вытяжки из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26423—85.

1.3.2. Определение иона сульфата. Отбирают дозатором или пипеткой 20 см³ анализируемой вытяжки в химический стакан. К пробе прибавляют дистиллированную воду до общего объема раствора 40—50 см³, 3 капли раствора метилового красного и подкисляют соляной кислотой, разбавленной 1 : 3 до кислой реакции, добавив избыток кислоты в 3—4 капли. Если при этом раствор мутнеет, его фильтруют через обеззоленный фильтр в чистый химический стакан. Фильтр промывают соляной кислотой, разбавленной 1 : 100, тремя порциями по 3—5 см³.

При анализе темноокрашенных вытяжек пробу помещают в фарфоровую чашку, выпаривают на водяной бане досуха и

прокаливают в муфельной печи в течение 2 ч при температуре 700 °С. После охлаждения смачивают прокаленный остаток 1 см³ разбавленной 1 : 3 соляной кислоты и выпаривают кислоту досуха на водяной бане. Остаток растворяют при нагревании в разбавленной 1 : 100 соляной кислоте и фильтруют раствор в чистый химический стакан через обеззоленный фильтр. Чашку и фильтр промывают разбавленной 1 : 100 соляной кислотой, доводя объем фильтрата до 40–50 см³.

Стакан с разбавленной и подкисленной пробой вытяжки нагревают до кипения. К горючему раствору прибавляют по каплям 5 см³ раствора хлористого бария с массовой долей 10 %, тщательно перемешивая раствор палочкой после прибавления каждой капли. Стакан накрывают часовым стеклом и помещают на кипящую водяную баню на 2–3 ч для отстаивания осадка.

Затем делают пробу на полноту осаждения сульфата бария. Для этого в прозрачный отстоявшийся раствор по стенке стакана приливают несколько капель раствора хлористого бария с массовой долей 10 %. Если около стенки образуется муть, в раствор добавляют еще 3 см³ раствора хлористого бария, нагревают до кипения и дают осадку отстояться. Затем приступают к фильтрованию. Осадок на фильтре промывают горячей дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, до прекращения реакции на барий (раствор серной кислоты с массовой долей 10 %).

Фильтр с осадком подсушивают на воронке, помещают во взвешенный с погрешностью не более 0,001 г фарфоровый тигель и ставят в холодную муфельную печь. Осадок прокаливают в течение 30 мин при температуре 700–750 °С (при температуре выше 800 °С осадок разлагается). Затем тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают с погрешностью не более 0,001 г. Для достижения постоянной массы осадок прокаливают повторно в течение 20 мин при той же температуре.

Таким же образом проводят холостой опыт, взяв вместо пробы вытяжки 20 см³ дистиллированной воды.

Допускается увеличение до 50 см³ или уменьшение до 5 см³ объема пробы вытяжки при условии, что масса образующегося осадка сульфата бария будет 20–200 мг.

1.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1.4.1. Количество эквивалентов иона сульфата (X), ммоль в 100 г почвы, вычисляют по формуле

$$X = (m - m_1) \cdot 500 / 116,7 \cdot V,$$

где m — масса осадка сульфата бария, мг; m_1 — результат холостого определения, мг; 500 — коэффициент пересчета на 100 г почвы; 116,7 — молярная масса эквивалента сульфата бария, мг/ммоль; V — объем пробы вытяжки, см³.

Массовую долю иона сульфата в анализируемой почве (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = C \cdot 0,048,$$

где C — количество эквивалента иона сульфата в почве, ммоль в 100 г; 0,048 — коэффициент пересчета в проценты.

За результат анализа принимают значение единичного определения иона сульфата.

Результат анализа выражают в миллимолях в 100 г почвы и в процентах с округлением до трех значащих цифр.

1.4.2. Допускаемые относительные отклонения при доверительной вероятности $P = 0,95$ от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле составляют:

для количества эквивалентов иона сульфата в 100 г почвы свыше 1 до 3 ммоль — 14 %; свыше 3 ммоль — 7 %.

2. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА СУЛЬФАТА

Сущность метода заключается в осаждении сульфата хлористым барием и турбидиметрическом определении его в виде сульфата бария. В качестве стабилизатора взвеси используют поливиниловый спирт или глицерин.

Метод не применяется для анализа водных вытяжек, окрашенных органическим веществом.

2.1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

2.1.1. Метод отбора проб — по ГОСТ 26423—85.

2.2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр.

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—80.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % или пипетки и бюретки 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Пробирки стеклянные диаметром 16 мм и вместимостью не менее 15 см³ — ГОСТ 25336—82.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Барий хлористый 2-водный — ГОСТ 4108—72, х.ч. или ч.д.а.

Кислота соляная — ГОСТ 3118—77, х.ч. или ч.д.а., раствор концентрации $c(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$.

Поливиниловый спирт, ч.д.а., или глицерин — ГОСТ 6259—75, ч.д.а.

Натрий сернокислый безводный — ГОСТ 4166—76, х.ч.

Натрия гидроокись — ГОСТ 4328—77, ч.д.а., раствор с массовой долей 0,5 %.

Соль динатриевая этилендиамина — N, — N, — N', — N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) — ГОСТ 10652—73, ч.д.а.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

2.3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

2.3.1. Приготавливают запасной осаждающий раствор с поливиниловым спиртом.

5 г поливинилового спирта и 20 г хлористого бария взвешивают с погрешностью не более 0,1 г и помещают в стакан из термостойкого стекла вместимостью 1000 см³. Приливают примерно 800 см³ дистиллированной воды, 60 см³ раствора соляной кислоты концентрации 1 моль/дм³ и нагревают смесь при перемешивании до полного растворения реактивов.

После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 мес. В случае помутнения, образования хлопьев, осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

2.3.2. Приготавливают рабочий осаждающий раствор с поливиниловым спиртом. В день проведения анализа запасной осаждающий раствор разбавляют дистиллированной водой в отношении 2 : 1.

2.3.3. Приготавливают осаждающий раствор с глицерином. Взвешивают 20 г хлористого бария с погрешностью не более 0,1 г и помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³. Приливают примерно 300 см³ дистиллированной воды и 60 см³ соляной кислоты концентрации 1 моль/дм³. После полного растворения хлористого бария объем раствора доводят до

метки дистиллированной водой и перемешивают. Приготовленный раствор смешивают с глицерином в отношении 1 : 1. Раствор хранят не более 3 мес.

2.3.4. Приготавливают раствор сернокислого натрия концентрации $c(1/2 \text{ Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$ (0,2 н.).

14,2 г безводного сернокислого натрия, высушенного до постоянной массы при температуре 100–105 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем раствора до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. В случае помутнения, образования хлопьев, осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

2.3.5. Приготавливают растворы сравнения.

В мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают указанные в табл. 6.6 объемы раствора, приготовленного по п. 2.3.4. Объемы растворов доводят до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Растворы хранят в склянках с притертыми пробками не более 1 мес.

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа.

2.3.6. Приготавливают щелочной раствор трилона Б. 30 г трилона Б, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 1000 см³ раствора гидроокиси натрия с массовой долей 0,5 %.

Раствор используют для мытья кювет фотоэлектроколориметра и пробирок, в которых проводят определение. Кюветы и пробирки помещают в раствор на 1 ч.

Таблица 6.6

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора, приготовленного по п. 2.3.4, см ³	0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10	12
Концентрация иона сульфата $c(1/2 \text{ SO}_4)$: в растворах сравнения, моль/дм ³	0	0,002	0,004	0,008		0,016	0,020	0,024
в пересчете на 100 г почвы, ммоль	0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10	12

2.4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

2.4.1. Приготавливают вытяжку из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26423–85.

2.4.2. Определяют ион сульфата. Отбирают дозатором или пипеткой по 1 см³ анализируемых вытяжек и растворов сравнения в пробирки. К пробам приливают дозатором или из бюретки по 10 см³ рабочего осаждающего раствора, приготовленного по п. 2.3.2. или п. 2.3.3. и тщательно перемешивают. Фотометрирование взвеси проводят не ранее чем через 10 мин после прибавления осаждающего раствора, в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 10 мм относительно раствора сравнения № 1, при длине волны 520 нм или используя светофильтр с максимумом пропускания в области 500–540 нм. Перед помещением в кювету фотоэлектроколориметра содержимое пробирки необходимо взболтать. Взвесь оптически устойчива в течение 7 ч.

Допускается пропорциональное изменение объемов пробы вытяжки, растворов сравнения и осаждающего раствора при погрешности дозирования не более 1 %.

2.5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

2.5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации иона сульфата в растворах сравнения в пересчете на миллимоли в 100 г почвы, а по оси ординат — соответствующие им показания фотоэлектроколориметра.

Количество эквивалентов сульфата в анализируемой почве определяют непосредственно по градуировочному графику; определение повторяют, предварительно разбавив вытяжку дистиллированной водой. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько была разбавлена вытяжка.

Массовую долю иона сульфата в анализируемой почве (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = C \cdot 0,048,$$

где C — количество эквивалентов иона сульфата в анализируемой почве, ммоль в 100 г; 0,048 — коэффициент пересчета в проценты.

За результат анализа принимают значение единичного определения иона сульфата.

Результат анализа выражают в миллимолях в 100 г почвы с округлением до первого десятичного знака и в процентах с округлением до второго десятичного знака.

2.5.2. Допускаемые относительные отклонения при доверительной вероятности $P = 0,95$ от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле составляют:

14 % — для количества эквивалентов иона сульфата свыше 0,5 до 3 ммоль в 100 г почвы; 10 % — свыше 3 ммоль в 100 г почвы.

6.12. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО АЗОТА (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26107–84)

Настоящий стандарт устанавливает методы определения общего азота в почвах естественного и нарушенного сложения, во вскрышных и вмещающих породах. Стандарт применяется при выполнении почвенных, агрохимических и мелиоративных исследований и при оценке пригодности нарушенного плодородного слоя почв для землевания. Стандарт не распространяется на почвы с массовой долей органического вещества более 25 %.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Пробы почвы должны храниться в помещении, свободном от паров аммиака. Поступающая на анализ почва должна быть предварительно доведена до воздушно-сухого состояния, измельчена, пропущена через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм, хорошо перемешана и распределена по ровной поверхности слоем толщиной не более 1 см. Аналитическую пробу массой 15 г отбирают ложкой или шпателем не менее чем из пяти разных мест, равномерно расположенных по площади, на всю глубину слоя, выбирают из нее видимые глазом корни и полностью пропускают через плетеное проволочное сито с отверстиями ячеек 0,25 мм. Частицы, оставшиеся на сите, измельчают с помощью любых устройств и снова пропускают через сито.

Из аналитической пробы берут две навески почвы для определения гигроскопической влаги по ГОСТ 5180–75.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр — ГОСТ 12083—78 или другие аналогичные приборы, позволяющие работать в интервале длин волн 630—655 нм.

Плитка электрическая — ГОСТ 306—76 или колбонагреватель.

Устройство для нагревания колб Кьельдаля.

Устройство для нагревания пробирок с температурой нагрева не менее 400 °С и глубиной погружения не менее 5 см.

Сито с сеткой 0,25 — ГОСТ 3584—73.

Мерка, вмещающая 4,5 г сухой смеси катализаторов.

Весы лабораторные 2-го класса точности с предельной нагрузкой 200 г и весы лабораторные 4-го класса точности с предельной нагрузкой 1 кг — ГОСТ 24104—80.

Колбы мерные наливные — ГОСТ 1770—74.

Цилиндры мерные наливные — ГОСТ 1770—74.

Колбы плоскодонные конические Кьельдаля — ГОСТ 25336—82.

Дистилляционное устройство, каплеуловитель, холодильник шариковый, аллонж изогнутый, воронка капельная — ГОСТ 25336—82.

Дозаторы ШД-115 и ДАЖ-115 или бюретки и пипетки — ГОСТ 20292—74, 2-го класса.

Стаканы и пробирки стеклянные — ГОСТ 25336—82.

Стаканы, чашки выпарительные, ступки и пестики фарфоровые — ГОСТ 9147—80.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72, без следов аммиака.

Аммоний хлористый — ГОСТ 3773—72.

Известь хлорная техническая.

Кислота серная концентрированная — ГОСТ 4204—77, раствор с $(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$.

Кислота борная — ГОСТ 9656—76, х.ч., раствор с массовой долей 2 %.

Калий йодистый — ГОСТ 4232—74, раствор с массовой долей 2 %.

Калий-натрий виннокислый — ГОСТ 5845—79.

Калий сернокислый — ГОСТ 4145—74.

Медь сернокислая — ГОСТ 4165—78.

Метиловый красный — ГОСТ 5853—51, спиртовой раствор с массовой долей 0,4 %.

Метиленовый голубой, спиртовой раствор с массовой долей 0,2 %.

Натрия тиосульфат — ГОСТ 244—76, раствор $c(1/2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Натрия гидроокись — ГОСТ 4328—77, раствор $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ моль/дм}^3$.

Натрий углекислый безводный — ГОСТ 83—79.

Натрий салициловокислый — ГОСТ 17628—72.

Натрий нитропруссидный.

Перекись водорода — ГОСТ 10929—76, раствор с массовой долей 30 %.

Реактив Несслера — ГОСТ 4517—75.

Селен металлический — ГОСТ 5455—74, х.ч.

Соль динатриевая этилендиамин — N, — N, — N', — N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) — ГОСТ 10652—73.

Спирт этиловый ректификованный технический высшего сорта — ГОСТ 18300—72.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Готовят смесь катализаторов. Смешивают 150,0 г безводного сернокислого калия; 0,25 г металлического селена, 10,0 г сернокислой меди и тщательно растирают в фарфоровой ступке.

3.2. Готовят серную кислоту, содержащую селен. Растертый металлический селен растворяют при нагревании в концентрированной серной кислоте из расчета 1 г селена на 200 см^3 кислоты.

3.3. Приготавливают раствор с массовой долей гидроокиси натрия 40 %, не содержащий аммиак. О содержании аммиака в растворе гидроокиси натрия свидетельствует желтое окрашивание при прибавлении реактива Несслера. Для удаления аммиака раствор кипятят, затем охлаждают и доводят до нужной концентрации.

3.4. Приготавливают смешанный индикатор. Смешивают равные объемы спиртового раствора с массовой долей метилового красного 0,4 % и спиртового раствора с массовой долей метиленового голубого 0,2 % или готовят индикатор по ГОСТ 4919.1—77.

3.5. Приготавливают раствор хлористого аммония с массовой концентрацией азота $0,1 \text{ мг/см}^3$. 0,382 г хлористого аммония растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды без аммиака, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доливают до метки водой, затем перемешивают.

3.6. Приготавливают запасной окрашивающий раствор на

присутствие аммиака. 56,7 г салициловокислого натрия; 16,7 г калия-натрия виннокислого; 26,7 г гидроокиси натрия растворяют в 500—700 см³ дистиллированной воды. Раствор кипятят 20 мин, чтобы удалить следы аммиака, охлаждают, вводят 0,4 г нитропруссидного натрия и разбавляют до 1 дм³ дистиллированной водой. Хранят в закрытой склянке не более двух месяцев.

3.7. Приготавливают рабочий окрашивающий раствор. Рабочий окрашивающий раствор готовят в день анализа. К 250 см³ запасного раствора по п. 3.6 добавляют 1750 см³ дистиллированной воды без аммиака, 250 см³ раствора гидроокиси натрия с молярной концентрацией $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ моль/дм}^3$, 4,5 г трилона Б и хорошо перемешивают.

3.8. Приготавливают запасной раствор гипохлорита натрия. В стакан вместимостью 500 см³ наливают 255 см³ дистиллированной воды без аммиака и при перемешивании добавляют 150,0 г хлорной извести. В другой стакан вместимостью 1000 см³ наливают 255 см³ дистиллированной воды и при перемешивании вводят 105,0 г углекислого натрия. Затем содержимое обоих стаканов смешивают. Масса сначала становится густой, а затем более жидкой. Суспензию оставляют на 1—2 сут, после чего осторожно сливают верхний прозрачный слой в склянку из темного стекла. Раствор можно хранить в холодильнике до года. В приготовленном растворе необходимо определить концентрацию активного хлора. Для этого 1 см³ запасного раствора разбавляют дистиллированной водой в конической колбе вместимостью 250 см³ до 100 см³. К раствору добавляют 20 см³ раствора с массовой долей йодистого калия 10 %, 10 см³ раствора с массовой долей серной кислоты 10 % и оттитровывают выделившийся свободный йод раствором тиосульфата $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ до исчезновения желтой окраски. 1 см³ раствора тиосульфата $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ соответствует 0,0035 г свободного хлора.

3.9. Приготавливают рабочий раствор гипохлорита натрия. Рабочий раствор готовят в день анализа. Запасной раствор по п. 3.8 разбавляют дистиллированной водой без аммиака до массовой концентрации свободного хлора 0,12 г в 100 см³.

3.10. Приготавливают серию растворов сравнения для фотометрического определения азота. В мерные колбы вместимостью 250 см³ из бюретки наливают разные количества раствора хлористого аммония с массовой концентрацией азота 0,1 мг/см³: 0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0 см³. В каждую колбу до половины объема приливают дистиллированную воду без аммиака и по 7 см³ концентрированной серной кисло-

ты, содержащей селен. Растворы охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

3.11. Приготавливают растворы шкалы сравнения. Шкалу сравнения готовят в день анализа. Из каждой колбы по п. 3.10 дозатором берут 1 см³ раствора и переносят в сухую плоскодонную или коническую колбу вместимостью 100 см³. Далее проводят все операции, как с раствором после разложения почвы при фотометрическом методе.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Титриметрический метод

4.1.1. *Разложение почвы.* Для почв с массовой долей гумуса более 2 % берут навеску 2,000 г, для почв с массовой долей гумуса менее 2 % — 4,000 г. Навеску берут на лабораторных весах и помещают в сухую колбу Кьельдаля вместимостью 100 см³. В колбу вносят меркой 4,5 г сухой смеси катализаторов, приливают дозатором 10 см³ концентрированной серной кислоты и перемешивают круговыми движениями, пока вся почва не будет смочена кислотой. Колбу помещают в наклонном положении на электронагреватель в вытяжной шкаф и постепенно доводят содержимое колбы до кипения. Нагрев регулируют так, чтобы пары серной кислоты конденсировались в нижней трети горла колбы. Озольнение органического вещества считают полным, когда произошло полное обесцвечивание надосадочной жидкости. После этого кипячение продолжают еще 15–20 мин, затем оставляют для охлаждения при комнатной температуре. Одновременно проводят контрольный анализ без почвы.

4.1.2. *Определение азота.* После разложения почвы по п. 4.1.1 колбу Кьельдаля слегка наклоняют и приливают в нее небольшими порциями при перемешивании круговыми движениями 30–40 см³ дистиллированной воды. Суспензии дают отстояться 1 мин и затем переливают надосадочную жидкость в отгонную колбу — плоскодонную колбу из термостойкого стекла вместимостью 1000 см³. Операцию повторяют несколько раз, доводя объем жидкости до половины объема отгонной колбы. В коническую колбу-приемник вместимостью 250 см³ вливают мерным цилиндром 20 см³ раствора с массовой долей борной кислоты 2 %. Добавляют три капли смешанного индикатора и присоединяют приемник к шариковому холодильнику через аллонж таким образом, чтобы конец аллонжа был погружен в раствор борной кислоты на 3–

5 мм. В отгонную колбу с раствором, осторожно наклонив ее, по стенке горла колбы приливают 80 см³ раствора с массовой долей гидроокиси натрия 40 %. Жидкости в колбе при этой операции не должны перемешиваться. Не взбалтывая раствор, отгонную колбу присоединяют через стеклянный каплеуловитель к шариковому холодильнику. После этого содержимое колбы тщательно перемешивают круговыми движениями. Допускается приливание гидроокиси натрия через капельную воронку. В этом случае отгонную колбу с раствором сначала присоединяют к дистилляционному устройству, а затем открывают кран капельной воронки для введения гидроокиси натрия. После того как дистилляционное устройство собрано и обеспечена его герметичность, пропускают водопроводную воду через холодильник. Включают нагревательный прибор и нагревают раствор в отгонной колбе до кипения. Когда раствор из приемника начнет засасываться в аллонж, колбу-приемник опускают так, чтобы конец аллонжа был выше уровня жидкости в приемнике. Отгонку продолжают до тех пор, пока объем дистиллята в приемнике не достигнет 150 см³. Раствор в приемнике титруют раствором серной кислоты с $(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$ до изменения зеленой окраски индикатора на красно-фиолетовую. Одновременно проводят контрольный анализ на чистоту реактивов.

4.2. Фотометрический метод "индофеноловой зелени" по ЦИНАО.

4.2.1. Разложение почвы. Навеску почвы 0,200 г берут на лабораторных весах и помещают в термостойкую пробирку вместимостью 50 см³. В пробирку по стенке приливают 2 см³ раствора с массовой долей перекиси водорода 30 %, смачивая ею всю навеску почвы. Через 2 мин дозатором приливают 3 см³ концентрированной серной кислоты, содержащей селен. Содержимое пробирки перемешивают круговыми движениями, ставят в устройство для нагревания пробирок, помещают его в вытяжной шкаф и постоянно нагревают пробирки до 400 °С. Озеление ведут при этой температуре до полного обесцвечивания раствора. Затем раствор оставляют для охлаждения при комнатной температуре и доливают дистиллированной водой до метки на пробирке. При отсутствии термостойких пробирок или нагревательного устройства допускается использование колб Кьельдаля вместимостью 50 см³. В этом случае после озеленения органического вещества раствор количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 см³ и доливают дистиллированной водой до

метки. Одновременно проводят контрольный анализ без почвы.

4.2.2. *Определение азота.* 1 см³ прозрачного раствора, полученного при разложении почвы по п. 4.2.1, переносят дозатором в сухую плоскодонную или коническую колбу вместимостью 100 см³. К раствору добавляют дозатором 45 см³ рабочего окрашивающего реактива по п. 3.7 и 2,5 см³ рабочего раствора гипохлорита по п. 3.9. После добавления каждого реактива раствор перемешивают. Колбу с раствором оставляют на 1 ч для образования устойчивой окраски. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют относительно нулевого раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см при длине волны 655 нм.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. При титриметрическом методе азот рассчитывают по количеству серной кислоты, затраченной на титрование бора аммония. Общий азот в почве (N_o), в процентах, вычисляют по формуле

$$N_o = V \cdot c \cdot 0,014 \cdot 100 / m = V \cdot c \cdot 1,4 / m,$$

где V — объем серной кислоты, затраченной на титрование, см³; c — молярная концентрация серной кислоты, c (1/2 H₂SO₄), моль/дм³; 0,014 — молярная масса азота, г/моль; m — масса сухой почвы, г; 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы.

Из полученного результата вычитают количество азота, найденное в контрольном анализе.

5.2. При фотометрическом методе строят градуировочный график. При построении графика по оси ординат откладывают значения измеренных оптических плотностей в растворах сравнения, приготовленных по п. 3.11, по оси абсцисс — соответствующие количества азота: 0; 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,006; 0,008; 0,012 мг. Градуировочный график строят в день анализа так, чтобы прямая проходила как можно ближе к точкам, полученным в результате единичного измерения растворов сравнения. По графику находят количество азота в миллиграммах в анализируемом объеме раствора. Общий азот в почве (N_{ϕ}), в процентах, вычисляют по формуле

$$N_{\phi} = \frac{a \cdot V_1 \cdot 100}{V_2 \cdot m \cdot 1000} = \frac{a \cdot V_1}{V_2 \cdot m \cdot 10},$$

где a — количество азота в анализируемом объеме, найден-

ное по графику, мг; V_1 — общий объем раствора после разложения почвы, см³; V_2 — объем раствора, взятый для анализа, см³; m — масса сухой почвы, г; 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы; 1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

5.3. Массу сухой почвы (m), в граммах, вычисляют по формуле

$$m = \frac{m_1}{1 + 0,01 \cdot W_r},$$

где m_1 — масса воздушно-сухой почвы, г; W_r — гигроскопическая влага, %.

5.4. За окончательный результат принимают единичные определения. Допускаемые расхождения между результатами двух анализов при оперативном контроле воспроизводимости измерений в одной пробе, выполненных в одной лаборатории (d) и разных лабораториях (D) с доверительной вероятностью $P = 0,95$, не должны превышать значений

$$d = 0,006 + 0,08 X;$$

$$D = 0,07 + 0,11 X,$$

где X — среднее арифметическое значение сравниваемых результатов измерений, %.

6.13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО АММОНИЯ ПО МЕТОДУ ЦИНАО (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26489–85)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения обменного аммония в почвах, вскрышных и вмещающих породах при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием почв.

Суммарная относительная погрешность метода составляет 15 % при массовой доле азота аммония в почве до 10 млн^{–1}, 10 % — свыше 10 до 30 млн^{–1}, 7,5 % — свыше 30 млн^{–1}.

Сущность метода заключается в извлечении обменного аммония из почвы раствором хлористого калия, получении окрашенного индофенольного соединения, образующегося при взаимодействии аммония с гипохлоритом и салицилатом натрия в щелочной среде и последующем фотометрировании окрашенного раствора.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Отбор проб — по ГОСТ 26483—85.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр.

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—80.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % или пипетки и бюретки 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Электроплитка.

Кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов, или колбы конические вместимостью 100 см³ — ГОСТ 25336—82.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Кислота соляная — ГОСТ 3118—77, х.ч., раствор концентрации $c(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ (1 н.).

Натрия гидроокись — ГОСТ 4328—77, ч.д.а.

Аммоний хлористый — ГОСТ 3773—72, х.ч.

Известь хлорная.

Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч., раствор концентрации $c(\text{KCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ (1 н.).

Калий-натрий виннокислый — ГОСТ 5845—79, ч.д.а.

Калий йодистый — ГОСТ 4234—74, х.ч. или ч.д.а.

Натрий нитропруссидный, 2-водный, ч.д.а.

Натрий салициловокислый — ГОСТ 17628—72, ч.

Натрий серноватистокислый, 5-водный — СТ СЭВ 223—75, х.ч. или ч.д.а. или стандарт-титр, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ (0,1 н.).

Натрий углекислый, безводный — ГОСТ 83—79, х.ч. или ч.д.а.

Соль динатриевая этилендиамина — N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) — ГОСТ 10652—73, ч.д.а.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72, проверенная на отсутствие аммония.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготавливают запасной окрашивающий раствор. 56,7 г салициловокислого натрия, 16,7 г виннокислого калия-натрия и 26,7 г гидроксида натрия, взвешенных с погрешностью не более 0,1 г, помещают в стакан из термостойкого стекла вместимостью 1000 см³, растворяют в 700 см³ дистиллированной воды и кипятят в течение 20 мин для удаления аммиака. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 0,4 г нитропруссидного натрия, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, и после полного растворения навески доводят дистиллированной водой объем раствора до метки.

Раствор хранят в холодильнике в склянке из оранжевого стекла с притертой пробкой не более 2 мес.

3.2. Приготавливают рабочий окрашивающий раствор. Запасной окрашивающий раствор разбавляют дистиллированной водой в соотношении 1 : 9 и растворяют в нем трилон Б из расчета 2 г на 1000 см³ конечного раствора.

Раствор готовят в день проведения анализа.

3.3. Приготавливают раствор серноватистокислого натрия концентрации $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ (0,1 н.). Готовят по СТ СЭВ 3675—82 или стандарт-титру.

3.4. Приготавливают запасной раствор гипохлорита натрия. 150 г, хлорной извести взвешивают с погрешностью не более 0,1 г помещают в химический стакан вместимостью 1000 см³, прибавляют 250 см³ дистиллированной воды и перемешивают.

150 г углекислого натрия взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, помещают в химический стакан вместимостью 500 см³ и растворяют в 250 см³ дистиллированной воды.

Раствор углекислого натрия вливают в раствор хлорной извести при непрерывном перемешивании. Полученную смесь оставляют на 1—2 сут для отстаивания, затем надосадочную жидкость сливают и фильтруют.

Концентрацию активного хлора в растворе гипохлорита натрия устанавливают титрованием. Для этого в коническую колбу вместимостью 100 см³ отбирают 1 см³ приготовленного раствора и разбавляют дистиллированной водой до объема 40—50 см³. Прибавляют 2 г йодистого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, и 10 см³ раствора соляной кислоты концентрации 1 моль/дм³. Образовавшийся йод титруют раствором серноватистокислого натрия до исчезновения вишневой окраски.

Массовую долю активного хлора (X), в процентах, в запасном растворе гипохлорита натрия вычисляют по формуле

$$X = 0,00355 \cdot V \cdot 100,$$

где 0,00355 — количество хлора, соответствующее 1 см³ раствора серноватистокислого натрия концентрации 0,1 моль/дм³, г; V — объем раствора серноватистокислого натрия концентрации 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование, см³; 100 — коэффициент пересчета в проценты.

Концентрацию раствора проверяют по п. 3.4 не реже одного раза в 3 мес.

Раствор хранят в холодильнике в склянке из оранжевого стекла с притертой пробкой не более 1 года.

3.5. Приготавливают раствор гипохлорита натрия с массовой долей 0,125 %.

Запасной раствор гипохлорита натрия, приготовленный по п. 3.4, разбавляют дистиллированной водой до заданной концентрации в день проведения анализа.

3.6. Приготавливают раствор азота аммония массовой концентрации 0,25 мг/см³.

0,955 г хлористого аммония, высушенного при температуре 100—105 °С до постоянной массы, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в растворе хлористого калия концентрации 1 моль/дм³, доводя объем до метки.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более 1 мес.

3.7. Приготавливают растворы сравнения. В мерные колбы вместимостью 250 см³ помещают указанные в табл. 6.7 объемы раствора, приготовленного по п. 3.6, и доводят объемы до меток раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³.

Таблица 6.7

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора, приготовленного по п. 3.6, см ³	0	2	4	8	12	16	20	24
Концентрация азота аммония: в растворе сравнения, мг/дм ³	0	2	4	8	12	16	20	24
в пересчете на массовую долю в почве, млн ⁻¹	0	5	10	20	30	40	50	60

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа. Окрашивание растворов сравнения проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Приготавливают вытяжку из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26483—85.

4.2. Определяют аммоний. В технологические емкости или конические колбы отбирают по 2 см³ фильтратов и растворов сравнения. К пробам прибавляют по 40 см³ рабочего окрашивающего раствора, затем по 2 см³ раствора гипохлорита натрия с массовой долей 0,125 %. Растворы перемешивают после каждого дозирования. Окрашенные растворы не ранее, чем через 1 ч, и не позже, чем через 2,5 ч после прибавления раствора гипохлорита натрия, фотометрируют в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 1 см относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 655 нм или используя красный светофильтр с максимумом пропускания в области 630—670 нм.

Допускается пропорциональное изменение объемов проб анализируемых вытяжек, растворов сравнения и растворов реагентов при погрешности дозирования не более 1 %.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам фотометрирования раствора сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации азота аммония в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (мгн⁻¹), а по оси ординат — соответствующие им показания фотоэлектроколориметра.

Массовую долю азота аммония в анализируемой почве определяют непосредственно по градуировочному графику и вычитают из нее результат холостого опыта.

Если результат определения выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора по растворам сравнения в день проведения анализа.

За результат анализа принимают значение единичного определения аммония.

Результат анализа выражают в миллионных долях (млн^{-1}) с округлением до первого десятичного знака.

Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле, доверительной вероятности $P = 0,95$ составляют: при массовой доле азота аммония в почве до 10 млн^{-1} — 25 %; свыше 10 до 30 млн^{-1} — 15 %; свыше 30 млн^{-1} — 10 %.

6.14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ ИОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26951–86)

Настоящий стандарт распространяется на почвы, вскрышные и вмещающие породы и устанавливает метод определения массовой доли нитратов при почвенном, агрохимическом, мелиоративном контроле за состоянием почв. Стандарт не распространяется на анализ проб с массовой долей иона хлорида, в 50 раз превышающей массовую долю нитратов.

Сущность метода заключается в извлечении нитратов раствором алюмокалиевых квасцов с массовой долей 1 % или раствором сернокислого калия концентрации $c(1/2 \text{ K}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль/дм}^3$ (1 н.) при соотношении массы пробы почвы и объема раствора 1 : 2,5 и последующем определении нитратов в вытяжке с помощью ионоселективного электрода.

Предельные значения суммарной относительной погрешности метода при двусторонней доверительной вероятности $P = 0,95$ составляют:

30 % — при массовой доле азота нитратов в почве до 10 млн^{-1} ;
20 % — свыше 10 млн^{-1} .

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Пробы почвы анализируют в состоянии естественной влажности, но не более чем через 5 ч после их отбора, или доводят до воздушно-сухого состояния путем подсушивания при температуре до 40°C . Допускается хранение проб в состоянии естественной влажности не более 2 сут при темпера-

туре 1–5 °С, после чего они должны быть проанализированы или высушены.

1.2. Пробы в воздушно-сухом состоянии измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм и помещают в коробки или пакеты. Пробу на анализ из коробки отбирают шпателем или ложкой, предварительно перемешав почву на всю глубину коробки. Из пакетов пробу высыпают на ровную поверхность, тщательно перемешивают, распределяют слоем не более 1 см и отбирают не менее чем из пяти точек пробу для анализа массой 20,0 г.

1.3. Пробы в состоянии естественной влажности тщательно перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 см на ровной поверхности и отбирают не менее чем из десяти точек пробу для анализа массой 20,0 г. Аналогично отбирают для определения влажности пробу массой 5–10 г.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Иономер или рН-метр милливольтметр с погрешностью измерений не более 5 мВ.

Электрод нитратный ионоселективный типа ЭИМ-1, ЭИМ-П, ЭМ-NO₃-01 или электрод, имеющий такие же технические и метрологические характеристики.

Электрод сравнения хлорсеребрянный насыщенный образцовый 2-го разряда — ГОСТ 17792–72, или электрод, имеющий такие же технические и метрологические характеристики.

Мешалка лабораторная электромеханическая или встряхиватель с возвратно-поступательным движением с частотой колебаний не менее 75 мин⁻¹.

Термостат с автоматической регулировкой температуры в пределах (105 ± 5) °С.

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104–80.

Весы квадрантные с устройством пропорционального дозирования ВКПД-40 с погрешностью дозирования не более 2 %.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % или цилиндры исполнения 1 или 2 вместимостью 50 см³ — ГОСТ 1770–74.

Колбы мерные, исполнения 1 или 2; 2-го класса точности, вместимостью 1000 см³ — ГОСТ 1770–74.

Пипетки и бюретки исполнения 1, 2, 3, 4, 5; 2-го класса точности — ГОСТ 20292–74.

Стаканы химические, исполнения 1 или 2, вместимостью 50 см³ — ГОСТ 25336—82.

Кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями или колбы конические исполнения 1 или 2, вместимостью 250 см³ — ГОСТ 25336—82.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.

Квасцы алюмокалиевые, ч.д.а. — ГОСТ 4329—77.

Калий азотнокислый, х.ч. — ГОСТ 4217—77.

Калий хлористый, х.ч. — ГОСТ 4234—77.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

Калий сернокислый, ч.д.а. — ГОСТ 4145—74, раствор концентрации $c(1/2 K_2SO_4) = 1 \text{ моль/дм}^3$ (1 н.).

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление раствора алюмокалиевых квасцов с массовой долей 1 %. Готовят из расчета 10 г алюмокалиевых квасцов, взвешенных с погрешностью не более 0,1 г на 1000 см³ раствора.

3.2. Приготовление растворов сравнения.

3.2.1. Готовят раствор концентрации $c(NO_3^-) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ ($pC_{NO_3} = 1$). 10,11 г азотнокислого калия, высушенного до постоянной массы при температуре $(105 \pm 5)^\circ C$, взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в экстрагирующем растворе, доведя объем до метки.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. При появлении мути или осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

3.2.2. Готовят раствор концентрации $c(NO_3^-) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$ ($pC_{NO_3} = 2$) 10-кратным разбавлением раствора, приготовленного по п. 3.2.1, экстрагирующим раствором в день проведения анализа.

3.2.3. Готовят раствор концентрации $c(NO_3^-) = 0,001 \text{ моль/дм}^3$ ($pC_{NO_3} = 3$) 10-кратным разбавлением раствора, приготовленного по п. 3.2.2, экстрагирующим раствором в день проведения анализа.

3.2.4. Готовят раствор концентрации $c(NO_3^-) = 0,0001 \text{ моль/дм}^3$ ($pC_{NO_3} = 4$) 10-кратным разбавлением раствора, приготовленного по п. 3.2.3, экстрагирующим раствором в день проведения анализа.

3.3. Приготовление приэлектродного раствора. 10,11 г азотнокислого калия и 0,37 г хлористого калия, взвешенных с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. При появлении мути или осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

3.4. Подготовка электродов к работе. Новый нитратный ионоселективный электрод тщательно промывают дистиллированной водой и ополаскивают приэлектродным раствором. Затем электрод заполняют приэлектродным раствором и выдерживают в течение 24 ч в растворе концентрации $c(\text{NO}_3^-) = 0,1$ моль/дм³. После этого электрод помещают на 10 мин в дистиллированную воду, промокают фильтровальной бумагой и проверяют его функцию, используя растворы сравнения. В диапазоне от 2 до 4 единиц pC_{NO_3} электрод должен иметь линейную функцию с наклоном (56 ± 3) мВ на единицу pC_{NO_3} . Если характеристика отличается от заданной, то электрод непригоден для работы. В перерывах между работой электрод хранят в растворе концентрации $c(\text{NO}_3^-) = 0,1$ моль/дм³.

Электрод сравнения готовят к работе в соответствии с инструкцией завода-изготовителя. В перерывах между работой электрод хранят в дистиллированной воде. Первичная и периодическая проверка электрода — по ГОСТ 8.149–75.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Пробы почвы массой 20,0 г взвешивают с погрешностью не более 0,1 г и помещают в технологические емкости или конические колбы. К пробам приливают по 50 см³ экстрагирующего раствора. Пробу с раствором перемешивают на электромеханической мешалке или встряхивателе в течение 3 мин. Полученные суспензии используют для определения нитратов.

При использовании весов с устройством пропорционального дозирования экстрагента допускается отбор пробы массой 15,0–25,0 г. Допускается пропорциональное изменение массы пробы почвы и объема экстрагирующего раствора при погрешности дозирования не более 2 %.

4.2. Определение нитратов. Перед измерением нитратный ионоселективный электрод тщательно ополаскивают дистиллированной водой и выдерживают его в дистиллированной воде в течение 10 мин.

При непосредственном определении pC_{NO_3} прибор настраивают по растворам сравнения с pC_{NO_3} , равным 4 и 2, используя для контроля раствор с pC_{NO_3} , равным 3. При этом отклонения значений pC_{NO_3} не должны превышать 0,02 единицы pC_{NO_3} от номинального значения контрольного раствора сравнения.

При измерении в милливольты электродную пару погружают в растворы сравнения, начиная с меньшей концентрации, и определяют ЭДС.

После градуировки прибора электроды тщательно ополаскивают дистиллированной водой, промокают фильтровальной бумагой и приступают к определению нитратов в суспензиях.

Перед измерениями суспензии взбалтывают. Электродную пару погружают в суспензию и считывают показания прибора не ранее чем через 1 мин после прекращения заметного дрейфа показаний прибора.

Настройку прибора проверяют по растворам сравнения не менее трех раз в течение рабочего дня, используя каждый раз свежие порции растворов сравнения. Температура анализируемых вытяжек и растворов сравнения должна быть одинаковой.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. При непосредственном измерении pC_{NO_3} массовую долю азота нитратов в почве в миллионных долях определяют с помощью таблицы пересчета по значению pC_{NO_3} (табл. 6.8).

5.2. При измерении в милливольты по результатам определения ЭДС в растворах сравнения строят градуировочный график в линейном масштабе. По оси абсцисс откладывают значения pC_{NO_3} растворов сравнения, а по оси ординат — соответствующие им показания прибора (мВ). По градуировочному графику определяют значения pC_{NO_3} анализируемых суспензий.

Массовую долю азота нитратов в миллионных долях в почве определяют по значению pC_{NO_3} с помощью табл. 6.8.

Таблица 6.8

Пересчет pC_{NO_3} в массовую долю азота нитратов в почве,
млн⁻¹ (мг на 1 кг почвы)

pC_{NO_3}	Сотые доли pC_{NO_3}									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
2,5	109	107	105	102	100	97,7	95,5	93,3	91,2	89,1
2,6	87,1	85,1	83,2	81,3	79,4	77,6	75,9	74,1	72,4	70,8
2,7	69,2	67,6	66,1	64,6	63,1	61,7	60,3	58,9	57,5	56,2
2,8	55,0	53,7	52,5	51,3	50,1	49,0	47,9	46,8	45,7	44,7
2,9	43,6	42,7	41,7	40,7	39,8	38,9	38,0	37,2	36,3	35,5
3,0	34,7	33,9	33,1	32,4	31,6	30,9	30,2	29,5	28,8	28,2
3,1	27,5	26,9	26,3	25,7	25,1	24,6	24,0	23,4	22,9	22,4
3,2	21,9	21,4	20,9	20,4	20,0	19,5	19,1	18,6	18,2	17,8
3,3	17,4	17,0	16,6	16,2	15,9	15,5	15,1	14,8	14,5	14,1
3,4	13,8	13,5	13,2	12,9	12,6	12,3	12,0	11,8	11,5	11,2
3,5	11,0	10,7	10,5	10,2	10,0	9,80	9,60	9,30	9,10	8,90
3,6	8,70	8,50	8,30	8,10	7,90	7,80	7,60	7,40	7,20	7,10
3,7	6,90	6,80	6,60	6,50	6,30	6,20	6,00	5,90	5,80	5,60
3,8	5,50	5,40	5,20	5,10	5,00	4,90	4,80	4,70	4,60	4,50
3,9	4,40	4,30	4,20	4,10	4,00	3,90	3,80	3,70	3,60	3,50
4,0	3,50	3,40	3,30	3,20	3,20	3,10	3,00	3,00	2,90	2,80

При построении градуировочного графика масштаб выбирают такой, чтобы длина оси абсцисс была равна 20 см, а оси ординат — 15—20 см. Градуировочный график строят по результатам единичных определений.

5.3. При анализе проб в состоянии естественной влажности результат анализа пересчитывают на сухое состояние, умножая на коэффициенты K_1 и K_2 , учитывающие массовую долю влаги в почве и увеличение объема экстрагирующего раствора, взаимодействующего с анализируемой пробой, за счет содержащейся в почве влаги, которые вычисляют по формулам

$$K_1 = 100/(100 - W),$$

$$K_2 = \frac{100}{100 - W / 2,5} \text{ или } K_2 = \frac{250}{250 - W},$$

где W — массовая доля влаги в анализируемой почве, %; 2,5 — соотношение массы пробы почвы и объема экстрагирующего раствора.

Массовую долю влаги в почве (W) в процентах определяют, высушивая пробу в термостате при температуре $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 6 ч, и вычисляют по формуле

$$W = \frac{m - m_1}{m - m_2} \cdot 100,$$

где m — масса пробы с бюксой до высушивания, г; m_1 —

масса пробы с бюксой после высушивания, г; m_2 — масса пустой бюксы, г; 100 — коэффициент пересчета в проценты.

Массовую долю азота нитратов в пересчете на сухую почву (X_1) в миллионных долях вычисляют по формуле

$$X_1 = X \cdot K_1 \cdot K_2,$$

где X — массовая доля азота нитратов во влажной почве, млн^{-1} .

5.4. За результат анализа принимают значение единичного определения. Результат анализа выражают в миллионных долях (мг на 1 кг почвы) с округлением до первого десятичного знака.

5.5. Допускаемые относительные отклонения при двусторонней доверительной вероятности $P = 0,95$ от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле составляют:

20 % — при массовой доле азота нитратов в почве до 10 млн^{-1} ;

15 % — при массовой доле азота нитратов в почве свыше 10 млн^{-1} .

6.15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ ПО МЕТОДУ ЦИНАО (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26488–85)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения нитратов в почвах, вскрышных и вмещающих породах при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием почв.

Суммарная относительная погрешность метода составляет 20 % при массовой доле азота нитратов в почве до 5 млн^{-1} , 7,5 % — свыше 5 млн^{-1} .

Сущность метода заключается в извлечении нитратов из почвы раствором хлористого калия, последующем восстановлении нитратов до нитритов гидразином в присутствии меди в качестве катализатора и фотометрическом определении их в виде окрашенного диазосоединения.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Отбор проб производится по ГОСТ 26483–85.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр.

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—80.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % или пипетки и бюретки 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов, или колбы конические вместимостью 100 см³ — ГОСТ 25336—82.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74; кислота фосфорная, х.ч. или ч.д.а. — ГОСТ 6552—68.

Натрия гидроокись, х.ч. или ч.д.а. — ГОСТ 4328—77.

Гидразин сернокислый, ч.д.а. — ГОСТ 5841—74.

Калий азотнокислый, х.ч. или ч.д.а. — ГОСТ 4217—77.

Калий хлористый, х.ч. или ч.д.а. — ГОСТ 4234—77, раствор концентрации с (KCl) = 1 моль/дм³.

Медь (II) сернокислая 5-водная, х.ч. или ч.д.а. — ГОСТ 4165—78.

Натрий пирофосфорнокислый 10-водный, ч.д.а. — ГОСТ 342—77.

1-нафтиламин, ч.д.а. — ГОСТ 8827—74 или N-этил-1-нафтиламин гидрохлорид, ч., или N-(1-нафтил)-этилендиамин дигидрохлорид, ч.

Сульфаниламид, белый стрептоцид (препарат с маркой "растворимый в воде" непригоден для анализа).

Соль динатриевая этилендиамин — N₁ — N₂ — N' — N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) — ГОСТ 10652—73.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготавливают раствор катализатора.

2,5 г 5-водной сернокислой меди взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до 1000 см³.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более одного года.

3.2. Приготавливают запасной восстанавливающий раствор. 27,5 г сернокислого гидразина, взвешенного с погрешностью

не более 0,1 г, растворяют в дистиллированной воде, доводя объем раствора до 1000 см³.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 мес.

3.3. Приготавливают рабочий восстанавливающий раствор. 6 см³ раствора, приготовленного по п. 3.1, и 200 см³ раствора, приготовленного по п. 3.2, помещают в мерную колбу и дистиллированной водой доводят объем до 1000 см³. Раствор готовят в день проведения анализа.

3.4. Приготавливают запасной окрашивающий раствор. В мерную колбу вместимостью 1000 см³ наливают примерно 500 см³ дистиллированной воды, приливают 100 см³ фосфорной кислоты, добавляют 5 г сульфаниламида, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, и 1 г реактива нафтиламинной группы, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г. Колбу встряхивают до полного растворения реактивов, затем доводят дистиллированной водой объем раствора до метки.

Раствор хранят в склянке из оранжевого стекла с притертой пробкой не более 3 мес.

3.5. Приготавливают рабочий окрашивающий раствор. Запасной окрашивающий раствор разбавляют дистиллированной водой в соотношении 1 : 4 и растворяют в нем трилон Б из расчета 0,2 г на 1000 см³ раствора.

Раствор готовят в день проведения анализа

3.6. Приготавливают щелочной раствор пирофосфорнокислого натрия.

5 г пирофосфорнокислого натрия и 8 г гидроокиси натрия, взвешенных с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в дистиллированной воде, доводя объем раствора до 1000 см³.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 мес.

3.7. Приготавливают раствор азота нитратов массовой концентрации 0,125 мг/см³.

0,903 г азотнокислого калия, высушенного при температуре 100—105 °С до постоянной массы, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в растворе хлористого калия концентрации 1 моль/дм³, доводя объем до метки.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более 1 мес.

3.8. Приготавливают растворы сравнения.

В мерные колбы вместимостью 250 см³ помещают указанные в табл. 6.9 объемы раствора, приготовленного по п. 3.7,

Таблица 6.9

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора, приготовленного по п. 3.7, см ³	0	2	4	8	12	16	20	24
Концентрация азота нитратов:								
в растворе сравнения, мг/дм ³	0	1	2	4	6	8	10	12
в пересчете на массовую долю в почве, млн ⁻¹	0	2,5	5,0	10	15	20	25	30

и доводят объемы до меток раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³.

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа. Окрашивание растворов сравнения проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Приготавливают вытяжку из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26483–85.

4.2. Определяют нитраты. В технологические емкости или конические колбы отбирают по 5 см³ фильтратов и растворов сравнения. К пробам приливают по 10 см³ щелочного раствора натрия пироглосфорнокислого и по 10 см³ рабочего восстанавливающего раствора, все перемешивают. Через 10 мин приливают по 25 см³ рабочего окрашивающего раствора и перемешивают. Окрашенные растворы не ранее, чем через 15 мин, и не позднее, чем через 1,5 ч после прибавления рабочего окрашивающего раствора, фотометрируют в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 1 см относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 545 нм или используя светофильтр с максимумом пропускания 510–560 нм.

Допускается пропорциональное изменение объемов проб анализируемых вытяжек, растворов сравнения и растворов реагентов при погрешности дозирования не более 1 %.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откла-

дывают концентрации азота нитратов в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (млн^{-1}), а по оси ординат — соответствующие им показания фотоэлектроколориметра. Массовую долю азота нитратов в анализируемой почве определяют непосредственно по градуировочному графику и вычитают из нее результат холостого опыта. Если результат определения выходит за пределы градуировочного графика, то определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм^3 . Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

За результат анализа принимают значение единичного определения нитратов.

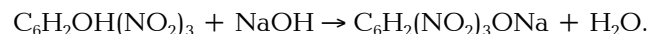
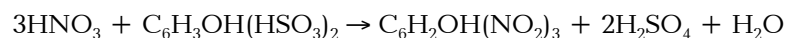
Результат анализа выражают в миллионных долях (млн^{-1}) с округлением до первого десятичного знака.

5.2. Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле с доверительной вероятностью $P = 0,95$ составляют 30 % при массовой доле азота нитратов в почве до 5 млн^{-1} и 10 % при массовой доле азота нитратов свыше 5 млн^{-1} .

6.16. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРАТОВ В ПОЧВЕ (ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД)

1. ПРИНЦИП И ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА

Метод основан на образовании пикриновой кислоты при взаимодействии нитратов с дисульфофеноловой кислотой, которая, взаимодействуя со щелочью, образует соединения, окрашивающие раствор в желтый цвет. Реакция идет по уравнению



Чувствительность определения $0,1 \text{ мкг/см}^3$ раствора.

Диапазон измеряемых концентраций от 25 до 400 мг/кг почвы.

Мешающее влияние, которое устраняется в процессе определения, оказывают соли аммония и хлориды.

2. АППАРАТУРА И ПОСУДА

Фотоэлектроколориметр с кюветами с толщиной слоя 30 мм и светофильтром с максимумом светопропускания при длине волны 480 нм.

Посуда мерная лабораторная стеклянная — ГОСТ 20292—72, ГОСТ 1770—74 (пипетки емкостью 1, 2, 5 и 10 см³, колбы емкостью 100, 500 и 1000 см³).

Колбы конические емкостью 250—300 см³ — ГОСТ 10394—72.

Воронки стеклянные — ГОСТ 8613—75.

Водяная баня.

Чашки фарфоровые выпарительные — ГОСТ 9147—73.

Фильтры "синяя лента".

Палочки стеклянные.

3. РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Фенол кристаллический — ГОСТ 6417—72.

Кислота серная плотностью 1,84 — ГОСТ 4204—66.

Натр едкий, 20 %-ный раствор — ГОСТ 4328—66.

Калий азотнокислый (KNO₃) — ГОСТ 4217—73.

Исходный стандартный раствор с содержанием нитратов 0,1 мг/см³. 2—3 г азотнокислого калия высушивают до постоянной массы. Навеску (0,7218 г высушенного азотнокислого калия) растворяют в мерной колбе емкостью 1 дм³ в дистиллированной воде, доводят объем до метки и тщательно перемешивают. Для консервации прибавляют 1 см³ толуола.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 0,01 мг/см³ нитратов. Готовят перед определением, соответственно разводя исходный стандартный раствор водой.

Толуол (C₆H₅CH₃) — ГОСТ 5789—69.

Дисульфифеноловый реактив. 25 г кристаллического бесцветного фенола растворяют в 150 см³ концентрированной серной кислоты и нагревают на водяной бане в течение 6 ч в колбе с обратным холодильником. Хранят в темной склянке с притертой пробкой.

Серебро сернокислое, ч.д.а.

Натрий сернокислый (Na₂SO₄), 10 %-ный раствор — ГОСТ 4166—66.

4. ОТБОР ПРОБ ПОЧВЫ

С исследуемого участка отбирают смешанный образец почвы, состоящий из пяти проб, отобранных по методу кон-

верта или диагонали. Пробы отбирают лопатой или буром на глубину пахотного слоя (20 см). Взятый образец тщательно перемешивают на листе фанеры или полиэтиленовой пленки. Для составления смешанной пробы из него отбирают мерным стаканчиком (1 дм³) объем почвы. Из всех отдельных образцов в среднюю смешанную пробу должно попасть приблизительно одинаковое количество почвы. Все пять проб ссыпают вместе, освобождают от камней, корней и других включений и тщательно перемешивают. После перемешивания из средней пробы методом квартования отбирают 1,0–1,5 кг почвы. Пробы упаковывают в хлопчатобумажные или полиэтиленовые мешочки вместе с сопроводительным талоном и отсылают в лабораторию для анализа.

5. ХОД АНАЛИЗА

Свежеотобранную пробу почвы (10–20 г) помещают в плоскодонную колбу, содержащую пятикратное количество 0,05 %-ного раствора сернокислого калия. Содержимое колбы взбалтывают в течение 3 мин и фильтруют через предварительно промытый безаммиачной водой бумажный фильтр "синяя лента". Первые порции фильтрата (5–10 см³) отбрасывают. Мутный раствор несколько раз перефильтровывают.

Одновременно берут навеску исследуемой почвы для определения содержания в ней влаги.

Перед определением нитратов необходимо сделать качественное испытание вытяжки на содержание в ней аммонийных солей и хлоридов. В присутствии значительного количества аммонийных солей к вытяжке добавляют несколько капель 10 %-ного раствора сернокислого натрия. Хлориды осаждают сернокислым серебром.

В зависимости от ожидаемого содержания нитратов берут 5–10 см³ подготовленной вытяжки, помещают в фарфоровую чашку соответствующего объема и выпаривают на водяной бане с электрическим подогревом. После выпаривания чашки охлаждают до комнатной температуры и прибавляют по 1 см³ дисульфифенолового реактива, растирают сухой остаток стеклянной палочкой. Растирание следует проводить не только на середине чашки, но и по ее бокам, где осадка не видно. Через 10 мин в чашку приливают 15 см³ дистиллированной воды, смачивая водой всю поверхность чашки. Нейтрализуют кислый раствор 20 %-ным раствором едкого натра до щелочной среды, т.е. до появления стойкой желтой окраски. Окрашенный раствор переливают в мерную колбу емкостью

100 см³, обмывают чашку вместе со стеклянной палочкой 3–4 раза дистиллированной водой и прибавляют эту воду к основному раствору. Доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой, перемешивают и фотометрируют относительно контроля при длине волны 400–450 нм. Если интенсивность окраски анализируемого раствора для непосредственного сравнения слишком велика, берут его определенную часть и разбавляют до нужного объема. В этом случае результаты определения вычисляют с учетом разбавления.

Содержание изучаемого вещества в пробе определяют по калибровочному графику.

6. КАЛИБРОВОЧНЫЙ ГРАФИК

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов. Для этого в мерные колбы емкостью 100 см³ вносят по 50 см³ дистиллированной воды и по 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,5; 6,0; 10,0; 12,5; 15,0 см³ рабочего стандартного раствора азотнокислого калия. В каждую колбу вносят по 1 см³ дисульфогенолового реактива и по 10 см³ 20 %-ного раствора едкого натра, объем доводят водой до метки. Содержимое колб тщательно перемешивают и фотоколориметрируют относительно контроля при длине волны 400–450 нм.

Шкала стандартов соответствует содержанию нитратов: 0,5; 1,0; 2,0; 3,5; 6,0; 10,0; 12,5; 15,0 мкг/см³.

По средним данным, полученным из трех-пяти измерений каждого стандарта, строят калибровочный график зависимости "оптическая плотность — содержание нитратов".

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание нитратов в почве (мг/кг) рассчитывают по формуле

$$C = \frac{A \cdot V}{V_1 \cdot b} \cdot K,$$

где A — содержание нитратов в анализируемом объеме пробы, мкг; V — общий объем фильтрата (почвенной вытяжки), см³; V_1 — объем фильтрата (почвенной вытяжки), взятый для анализа, см³; b — навеска почвы, г; $K = 100/(100 - H_2O)$ — пересчетный коэффициент на абсолютную сухую почву, % (здесь H_2O — влажность почвы, %).

6.17. МЕТОДИКА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРИТОВ В ПОЧВЕ С РЕАКТИВОМ ГРИССА

Методика предназначена для определения нитритов во всех типах почв. Так как нитриты растворяются в воде, их извлекают из почв водной вытяжкой и определяют фотоколориметрированием, используя светофильтр с областью пропускания 520–550 нм.

Диапазон определяемых концентраций 0,02–0,03 мг/дм³ NO₂ в растворе водной вытяжки.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Метод основан на образовании в кислой среде (при pH = 2,5–3) в присутствии нитритов и ароматических аминов (сульфаниловой кислоты и α-нафтиламина) окрашенного в красно-розовый цвет газосоединения.

Окраска развивается сравнительно медленно и на прямом солнечном свете быстро обесцвечивается. Определению мешают мутность и взвешенные вещества.

СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, измеряющий оптическую плотность при $\lambda = 520$ нм, – ГОСТ 12083–78.

Кюветы с толщиной слоя 10 и 50 мм.

Весы лабораторные общего назначения и образцовые, погрешность измерения 0,0002 г – ГОСТ 24104–88.

Сушильный шкаф электрический – ГОСТ 16.0.801.307.

pH-метр или иономер любого типа.

Эксикатор – ГОСТ 23932–79.

Колбы конические вместимостью 100 см³ – ГОСТ 25336–82.

Пипетки с делениями вместимостью 1 и 5 см³ – ГОСТ 20292–74.

Пипетки Мора вместимостью 10–100 см³ – ГОСТ 1770–74.

Колбы мерные вместимостью 50, 500 см³ – ГОСТ 1770–74.

Фильтры беззольные "синяя лента" – ТУ 6-09-1678–86.

Основной стандартный образец с аттестованным содержанием нитрит-ионов — ОСО-006—87.

Натрий азотистокислый — ГОСТ 4197—74.

Сульфаниловая кислота — ГОСТ 5821—78.

Ацетат натрия — ГОСТ 199—78.

Хлороформ — ГОСТ 20015—88.

Уксусная кислота — ГОСТ 61—75.

α -нафтиламин — ГОСТ 8827—74.

Реактив Грисса — ТУ-6-09-3569—86.

Аммиак водный — ГОСТ 3760—79.

Соляная кислота — ГОСТ 3118—77.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

Все реактивы должны быть квалификации х.ч. или ч.д.а.

ОТБОР ПРОБ

Отбор проб почвы производится в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02—84.

Нитриты очень нестойки, поэтому их надо определять сразу же после отбора пробы.

Допустимо хранение проб в течение суток при температуре не выше 3 °С в герметично закрытой емкости из стекла.

ПОДГОТОВКА К ПРОВЕДЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ, ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

1. Основной стандартный раствор натрия азотнокислого, 0,1 мг/см³. Раствор готовят, используя ГСО, или берут 0,150 г NaNO_2 , высушенного при 105 °С, помещают в мерную колбу емкостью 1 дм³, растворяют в дистиллированной воде, перемешивают и получают раствор с содержанием 0,1 мг NO_2^- в 1 см³. Раствор консервируют 1 см³ хлороформа и хранят в склянке из темного стекла в холодном месте. Устойчив в течение месяца.

2. Натрий азотистокислый, рабочий раствор, 0,01 мг/см³. 5 см³ основного стандартного раствора (0,1 мг/см³) помещают в мерную колбу емкостью 500 см³, доводят до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. 1 см³ раствора содержит 0,01 мг нитритов. Раствор готовят в день проведения анализа.

3. Уксусная кислота, 12 %-ный раствор. 25 см³ ледяной уксусной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 200 см³.

4. Раствор сульфаниловой кислоты

Первый вариант. Растворяют 0,6 г сульфаниловой кислоты (ч.д.а.) в 75 см³ горячей дистиллированной воды, охлаждают, добавляют 20 см³ концентрированной соляной кислоты, разбавляют до 100 см³ дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Второй вариант. Растворяют 0,6 г сульфаниловой кислоты в 75 см³ горячей дистиллированной воды. К полученному раствору добавляют 25 см³ горячей дистиллированной воды.

Третий вариант. Растворяют 0,6 г сульфаниловой кислоты в 75 см³ горячей дистиллированной воды. К полученному раствору добавляют 25 см³ ледяной уксусной кислоты.

5. Раствор α -нафтиламина

Первый вариант. Смешивают 0,6 г гидрохлорида α -нафтиламина с 1 см³ концентрированной соляной кислоты и разбавляют дистиллированной водой до 100 см³.

Второй вариант. Растворяют 1,2 г α -нафтиламина в дистиллированной воде, прибавляют 50 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят объем дистиллированной водой до 200 см³. При образовании мути раствор фильтруют через хлопчатобумажную ткань, промытую дистиллированной водой. Раствор годен 2—3 мес.

6. Ацетат натрия, двухмолярный водный раствор. 27,2 г уксуснокислого натрия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 100 см³.

7. Реактив Грисса, 10 %-ный раствор. 10 г реактива Грисса, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 100 см³ 12 %-ного раствора уксусной кислоты. Хранят в темной склянке с притертой пробкой. Признаком непригодности раствора является появление розовой окраски.

ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА

При построении калибровочного графика готовят серию из восьми стандартных растворов с концентрациями нитрит-ионов 0,03—0,5 мг/дм³.

Для этого последовательно отбирают 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 25 см³ рабочего раствора (0,01 мг/см³), помещают в мерные колбы на 50 см³, доводят дистиллированной водой до 40—45 см³, прибавляют 1 см³ раствора сульфаниловой кислоты, тщательно перемешивают; после того как он 5 мин постоял, прибавляют 1 см³ ацетата натрия (раствор ацетата натрия добавляют лишь в том случае, если раствор α -нафтиламина го-

товят с добавлением соляной кислоты), смесь перемешивают, прибавляют 2 см³ реактива Грисса и доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Через 35–40 мин определяют оптическую плотность на СФ при $\lambda = 510 - 540$ нм или на ФЭКе со светофильтрами в области $\lambda = 510 - 540$ нм. Оптическую плотность растворов с концентрациями 0,02; 0,04; 0,06; 0,10; 0,20; 0,30 мг/дм³ измеряют в кюветах с толщиной слоя 5 см, а растворов с концентрациями 0,40; 0,50 мг/дм³ — в кюветах с толщиной слоя 1 см. Одновременно проводят все операции с холостой пробой, далее используют ее в качестве раствора сравнения при измерении оптической плотности.

По результатам определения строят калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации. Каждую точку на графике получают как среднее из трех параллельных определений.

ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10–100 г свежей почвы помещают в колбу или склянку, приливают пятикратное количество дистиллированной воды, взбалтывают 3 мин и отфильтровывают через сухой плотный фильтр. Одновременно берут навеску для определения гигроскопической влажности. Если вытяжка получается мутной, ее готовят заново с добавлением гипса для коагуляции суспензии (5 г гипса на 100 г почвы).

В мерную колбу на 50 см³ отбирают аликвоту объемом 2–25 см³ (в зависимости от предполагаемого содержания нитритов), добавляют реактивы, как указано выше, и доводят до метки дистиллированной водой. Через 35–40 мин измеряют оптическую плотность в кюветах с толщиной слоя 1 или 5 см.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Концентрацию нитритов в мг/кг почвы рассчитывают по формуле

$$C = A \cdot n \cdot 500/m,$$

где A — концентрация нитрит-ионов, найденная по калибровочному графику, мг/дм³; n — кратность разбавления водной вытяжки; m — навеска почвы, пересчитанная на сухую почву, г.

6.18. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА И КАЛИЯ ПО МЕТОДУ ЧИРИКОВА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26204–84)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения подвижных форм фосфора и калия в черноземах, серых лесных и других почвах, вскрышных и вмещающих породах степной и лесостепной зон при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием почв.

Стандарт не распространяется на почвенные горизонты, содержащие карбонаты.

Метод основан на извлечении подвижных форм фосфора и калия из почвы раствором уксусной кислоты концентрации $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,5$ моль/дм³ (0,5 н.) при отношении массы почвы к объему раствора 1 : 25 с последующим определением фосфора в виде синего фосфорно-молибденового комплекса на фотоэлектроколориметре и калия на пламенном фотометре.

Суммарная относительная погрешность метода, %, составляет:

- 10 — при массовой доле P_2O_5 до 50 мг/кг;
- 7,5 — при массовой доле P_2O_5 свыше 50 мг/кг;
- 7,5 — при массовой доле K_2O до 100 мг/кг;
- 5,0 — при массовой доле K_2O свыше 100 мг/кг.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Образцы почвы доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм и хранят в коробках или пакетах. Пробу на анализ из коробки отбирают ложкой или шпателем, предварительно перемешав почву на всю глубину коробки. Из пакетов почву высыпают на ровную поверхность, перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 см и отбирают пробу для анализа не менее чем из пяти мест. Масса пробы 4 г.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр.

Фотометр пламенный с использованием газовой смеси состава: пропан — бутан — воздух, сетевой газ — воздух.

Ротатор для взбалтывания почвенной суспензии с оборо-

том на 360 °С и частотой вращения 30–40 мин⁻¹ или взбалтыватель с возвратно-поступательным движением и частотой колебаний 75 мин⁻¹.

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104–88.

Весы квадрантные с устройством пропорционального дозирования ВКПД-40 с погрешностью не более 2 %.

Дозаторы растворов с погрешностью дозирования не более 1 %.

Цилиндры вместимостью 100 см³ 2-го класса точности — ГОСТ 1770–74.

Кассеты десятипозиционные с бытовыми банками — ГОСТ 5717–81 или другими емкостями из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770–74.

Колбы конические вместимостью 250 см³.

Воронки стеклянные — ГОСТ 25336–82.

Бумага фильтровальная лабораторная — ГОСТ 12026–76.

Аммоний молибденовокислый, х.ч. или ч.д.а. — ГОСТ 3765–78.

Кислота аскорбиновая.

Калий сурьмянокислый, ч.

Калий фосфорнокислый однозамещенный, х.ч. — ГОСТ 4198–75.

Калий хлористый, х.ч. — ГОСТ 4234–77.

Натрия гидроокись, х.ч. или ч.д.а. — ГОСТ 4328–77, титрованный раствор концентрации $c(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³, приготовленный по ГОСТ 25794.1–83.

Кислота серная, х.ч. или ч.д.а. — ГОСТ 4204–77 — раствор концентрации $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 5$ моль/дм³.

Кислота уксусная, х.ч. или ч.д.а. — ГОСТ 61–75.

Фенолфталеин, индикатор, раствор массовой концентрации 10 г/дм³ в этиловом спирте.

Спирт этиловый ректификованный технический — ГОСТ 18300–87.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709–72.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление экстрагирующего раствора — раствора уксусной кислоты концентрации $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,5$ моль/дм³

(0,5 н.). 30 см³ уксусной кислоты смешивают с дистиллированной водой так, чтобы объем раствора составил 1000 см³. Концентрацию полученного раствора проверяют титрованием, для чего отбирают 5 см³ приготовленного раствора в коническую колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 50 см³ дистиллированной воды, две капли фенолфталеина и оттитровывают раствором гидроокиси натрия концентрации 0,1 моль/дм³ до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Концентрацию раствора уксусной кислоты (X), в моль/дм³, вычисляют по формуле

$$X = c \cdot V/V_1,$$

где c — концентрация раствора гидроокиси натрия, моль/дм³; V — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование, см³; V_1 — объем раствора уксусной кислоты, взятый для титрования, см³.

Допускается использовать раствор уксусной кислоты концентрации от 0,49 до 0,51 моль/дм³.

3.2. Приготовление окрашивающего реактива.

3.2.1. Готовят реактив А. 6 г аммония молибденовокислого, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют примерно в 200 см³ дистиллированной воды.

0,15 г сурьмяновиннокислого калия взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, растворяют примерно в 100 см³ дистиллированной воды. Оба раствора готовят при слабом нагревании. Охлажденные растворы приливают к 500 см³ раствора серной кислоты концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 5$ моль/дм³ (5 н.). Раствор перемешивают, доводят объем дистиллированной водой до 1000 см³ и снова перемешивают.

Реактив хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла.

3.2.2. Готовят реактив Б. 1 г аскорбиновой кислоты, взвешенной с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 180 см³ реактива А, доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 см³ и тщательно перемешивают.

Реактив готовят в день проведения анализа.

3.3. Приготовление раствора массовой концентрации P_2O_5 и K_2O 1 мг/см³. 1,918 г однозамещенного фосфорнокислого калия и 0,532 г хлористого калия, взвешенных с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в экстрагирующем растворе и доводят объем раствора в мерной колбе до 1000 см³.

3.4. Приготовление раствора массовой концентрации P_2O_5 и K_2O 0,1 мг/см³. 100 см³ раствора, приготовленного по п. 3.3,

Таблица 6.10

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения						
	1	2	3	4	5	6	7
Объем раствора, приготовленного по п. 3.4, см ³	0	4,0	10	20	30	40	50
Концентрация Р ₂ О ₅ или К ₂ О:							
в растворах сравнения, мг/500 см ³	0	0,4	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
в пересчете на массовую долю в почве, мг/г	20	50	100	150	200	250	

помещают в мерную колбу и доводят объем до 1000 см³ экстрагирующим раствором.

3.5. Приготовление растворов сравнения. В мерные колбы вместимостью 500 см³ помещают указанные в табл. 6.10 объемы раствора, приготовленного по п. 3.4. Объемы растворов в колбах доводят до метки экстрагирующим раствором и тщательно перемешивают. Растворы сравнения допускается использовать в течение 15 дней.

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра и пламенного фотометра в день проведения анализа.

Окрашивание растворов сравнения при определении фосфора проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Приготовление вытяжки из почвы. Пробы почвы массой 4 г, взвешенные с погрешностью не более 0,1 г, пересыпают в емкости, установленные в десятипозиционные кассеты или конические колбы. К пробам приливают дозатором или цилиндром по 100 см³ экстрагирующего раствора. При использовании весов с устройством пропорционального дозирования экстрагента допускается отбор пробы почвы массой 3–5 г. Кассеты или одинарные емкости устанавливают в ротатор или встряхиватель и взбалтывают почву с раствором в течение 1 ч. Затем кассеты или емкости вынимают из ротатора, встряхивают вручную для удаления частиц почвы с их крышек и оставляют в вертикальном положении на 18–20 ч. Затем суспензии взбалтывают вручную и фильтруют через бумажные фильтры. Фильтраты используют для определения фосфора и калия.

4.2. Определение фосфора. Отбирают дозатором или пипеткой по 10 см³ фильтратов и растворов сравнения. К пробам приливают дозатором или цилиндром по 90 см³ реактива Б, приготовленного по п. 3.2.2, и перемешивают. Окрашенные растворы фотометрируют на фотоэлектроколориметре не ранее чем через 10 мин после прибавления реактива Б, в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 20 мм относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 710 нм или используя красный светофильтр с максимумом пропускания в области 600–750 нм.

Допускается пропорциональное уменьшение объема фильтрата и окрашивающего реактива при погрешности дозирования не более 1 %.

4.3. Определение калия. Калий определяют на пламенном фотометре, используя светофильтр с максимумом пропускания в области 766–770 нм.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации Р₂О₅ или К₂О в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (млн⁻¹), а по оси ординат — соответствующие им показания фотоэлектроколориметра или пламенного фотометра. Массовую долю Р₂О₅ или К₂О в анализируемых почвах определяют непосредственно по градуировочному графику.

За результат анализа принимают значение единичного определения фосфора и калия.

Результат анализа выражают в миллионных долях (млн⁻¹) и округляют до целого числа.

Если результат измерений выходит за пределы градуировочного графика, то определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат экстрагирующим раствором. Результат,

Таблица 6.11

Массовая доля в почве, млн ⁻¹ (мг/кг)	Допустимые отклонения, %	
	в одной лаборатории	в разных лабораториях
Р ₂ О ₅ :		
до 50	20	20
свыше 50	15	20
К ₂ О:		
до 100	15	20
свыше 100	10	15

найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора по растворам сравнения в день проведения анализа.

5.2. Допускаемые отклонения от аттестованного значения стандартного образца при доверительной вероятности $P = 0,95$ или от среднего арифметического при повторных анализах указаны в табл. 6.11.

6.19. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА (ОБЩЕГО) В ПОЧВЕ

Метод основан на образовании молибденовой сини при взаимодействии фосфат-ионов с молибдатом аммония в присутствии восстановителя. Интенсивность окраски растворов пропорциональна содержанию фосфора.

Чувствительность определения 0,5 мкг в анализируемом объеме пробы.

Диапазон измерения концентраций составляет от 25,0 до 500 мг/кг почвы.

Мешают определению соединения кремния, мышьяка, железа. Влияние их устраняют в процессе обработки пробы.

АППАРАТУРА И ПОСУДА

Фотоэлектроколориметр со светофильтром с максимумом светопоглощения при длине волны 700 нм.

Баня водяная.

Набор сит Кноппа.

Ступка агатовая.

Бюретки.

Чашки фарфоровые.

Колбы мерные емкостью 50, 100, 500, 1000 мл — ГОСТ 1770—59.

РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Азотная кислота — ГОСТ 4461—67; плотность 1,4 см³.

Соляная кислота — ГОСТ 3118—67 ($\rho = 1,19$ г/см³ и 10 %-ный раствор).

Серная кислота, концентрированная — ГОСТ 4204—66 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) и 2 н. раствор.

Хлорная кислота, 30 %-ный раствор.

Бикарбонат натрия, 1 %-ный раствор.

Желтая кровяная соль ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$), 10 %-ный раствор.

Калий марганцевоокислый, фиксаж 0,1 н. — ТУ 6-09-2540—72.

Марганец сернокислый (MnSO_4), 10 %-ный раствор.

Щавелевая кислота, 0,1 н. раствор.

Аммиак водный — ГОСТ 3760—64, 25 %-ный раствор.

N-динитрофенол, насыщенный водный раствор, 0,2-динитрофенола растворяют в 100 мл воды при нагревании и оставляют на ночь при комнатной температуре, затем раствор фильтруют от выделившихся кристаллов.

Молибденовокислый аммоний ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) — ГОСТ 3765—72. 25 г молибдата аммония растворяют в 200 мл дистиллированной воды, нагретой до 60°C . Затем фильтруют и разбавляют серной кислотой, которую готовят следующим образом: 280 мл концентрированной серной кислоты разводят до 800 мл дистиллированной водой. По охлаждении раствора серной кислоты в колбу емкостью 1 л вносят 750 мл этого раствора, к которому приливают раствор молибдата аммония (при помешивании). Затем содержимое колбы охлаждают и доводят до метки раствором серной кислоты. Раствор хранят в темной склянке, и он может использоваться в течение года.

Олово хлористое, двухводное ($\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) — ГОСТ 36—68. 0,25 г $\text{SnCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ растворяют в 10 мл 10 %-ной соляной кислоты (готовят непосредственно перед употреблением).

Калий фосфорнокислый однозамещенный. KH_2PO_4 — ГОСТ 4198—75, перекристаллизованный.

Стандартный раствор с содержанием 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл готовят из однозамещенного фосфата калия. 0,1917 г KH_2PO_4 растворяют в воде в мерной колбе емкостью 1 л.

ОТБОР ПРОБ

Отбор проб почв лучше производить осенью после уборки урожая. С выбранного участка площадью 200 м^2 отбирают смешанный образец почвы, состоящий из пяти проб, взятых по методу конверта. Пробы отбирают лопатой или буром на глубину пахотного слоя почвы (20 см). Почву отрезают лопатой отвесно в виде прямоугольной пластины. Следят за тем, чтобы в каждый образец попало примерно такое количество почвы верхнего и нижнего слоев, которое пропорционально

их мощности. Взятый образец тщательно перемешивают на листе фанеры, куске брезента или полиэтиленовой пленке. Затем для составления смешанной пробы из образца отбирают какой-нибудь меркой (например, банка, стакан) небольшой объем почвы и высыпают в чистый мешочек. Из всех отдельных образцов в смешанную среднюю пробу должно попасть приблизительно одинаковое количество почвы. Все пять проб ссыпают вместе, освобождают от камней, корней, других включений и тщательно перемешивают. После перемешивания из средней массы почвы методом квартования отбирают 1,0–1,5 кг почвы. Пробу упаковывают в хлопчатобумажный или полиэтиленовый мешочек, заполняют сопроводительный талон, вместе с которым пробу отсылают в лабораторию.

ХОД АНАЛИЗА

Поступившие в лабораторию пробы почвы высушивают до воздушно-сухого состояния на бумаге в тени. После высушивания пробу почвы перетирают с фарфоровой ступке и просеивают через почвенное сито с размером отверстий 1,0 мм. Взвешивают на аналитических весах 2 г подготовленной пробы, помещают в колбу емкостью 100 мл, смачивают 3 мл воды, добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и оставляют на 60 мин (или на ночь). По истечении этого времени к пробе добавляют пять-шесть капель раствора хлорной кислоты. (При наличии органических веществ проба приобретает темно-серую окраску). Затем закрывают колбу маленькой воронкой, ставят на плитку. Если смесь во время кипячения в течение 5–7 мин обесцветится, то нагревание следует продолжить еще в течение 15–20 мин, после чего сжигание прекращают и колбу снимают с плитки. Если же после кипячения смеси в течение 5–7 мин раствор не обесцветится, то следует добавить еще 1 каплю хлорной кислоты и продолжить нагревание. Эту процедуру повторяют до полного обесцвечивания смеси. Затем раствор охлаждают, дают отстояться до полного осаждения осадка, т.е. до тех пор, пока раствор над осадком не станет прозрачным и бесцветным или слабо-желтым.

К раствору добавляют 30 мл дистиллированной воды, фильтруют через двойной бумажный фильтр в мерную колбу емкостью 250 мл. Осадок на фильтре промывают 30 мл горячей дистиллированной воды, подкисленной серной кислотой (10 капель концентрированной серной кислоты на 1 л). Опе-

рацию повторяют трижды. Затем раствор в колбе доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Для анализа отбирают 50 мл пробы и переносят в колбу емкостью 100 мл. Добавляют 3 мл 10 %-ного раствора $K_4Fe(CN)_6$ для осаждения железа и 2,5 мл 10 %-ного раствора $MnSO_4$, в результате чего образуется осадок феррицианида марганца $Mn_2Fe(CN)_6$. Для более полного осаждения смесь подщелачивают раствором аммиака до появления фиолетовой окраски. По истечении 5 мин добавляют несколько капель 2 н. серной кислоты до появления синей окраски. Содержимое колбы перемешивают и оставляют на 30 мин для формирования осадка. Затем доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют через двойной фильтр (синяя лента).

50 мл раствора вносят в мерную колбу на 10 мл, добавляют 4 мл раствора молибдата аммония и серной кислоты и 45 мл дистиллированной воды, затем добавляют 6 капель (0,3 мл) раствора $SnCl_2$, перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой. По истечении 7 мин отбирают 30 мл раствора в кювету и фотометрируют при длине волны 700 нм.

ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА

В несколько колб емкостью 100 мл вносят рабочий стандартный раствор KH_2PO_4 (табл. 6.12).

Таблица 6.12

Рабочий стандартный раствор	Номер раствора сравнения						
	1	2	3	4	5	6	7
С содержанием P_2O_5 0,01 мг/мл, мл	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	10,0
Содержание P_2O_5 , мкг/мл	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0

Затем в каждую колбу добавляют по 4 мл молибдата аммония, по 0,3 мл $SnCl_2$ и доводят водой до метки. Измеряют оптическую плотность окрашенных растворов при длине волны 700 нм. По средним результатам строят калибровочный график в координатах концентрация — оптическая плотность. Калибровочный график проверяют ежедневно по двум-трем растворам.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Концентрацию общего фосфора (C , мг/кг) в почве рассчитывают по формуле

$$C = \frac{a \times b \times 10}{d},$$

где a — количество P_2O_5 , найденное в исследуемом объеме раствора по калибровочному графику, мкг/мл; b — объем анализируемой пробы, мл; d — навеска почвы, г; 10 — коэффициент, учитывающий разбавление пробы при анализе.

6.20. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА И КАЛИЯ ПО МЕТОДУ МАЧИГИНА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26205–84)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения подвижных форм фосфора и калия в сероземах, серо-бурых, бурых, каштановых, черноземах и других почвах, вскрышных и вмещающих породах пустынной, полупустынной, сухостепной и степной зон, в регионах распространения карбонатных почв, в карбонатных почвах других зон при проведении почвенного контроля за состоянием почв.

Метод основан на извлечении подвижных форм фосфора и калия из почвы раствором углекислого аммония массовой концентрации 10 г/дм³ при отношении почвы к раствору 1 : 20 с последующим определением фосфора в виде синего фосфорно-молибденового комплекса на фотоэлектроколориметре и калия на пламенном фотометре. Суммарная относительная погрешность метода составляет, %:

- 17,5 — при массовой доле P_2O_5 в почве до 15 млн⁻¹ (мг/кг);
- 12,5 — при массовой доле P_2O_5 в почве св. 15 до 30 млн⁻¹ (мг/кг);
- 10 — при массовой доле P_2O_5 в почве св. 30 млн⁻¹ (мг/кг);
- 5 — при массовой доле K_2O в почве до 400 млн⁻¹ (мг/кг).

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Образцы почвы доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм и хранят в коробках или пакетах.

Пробу на анализ из коробки отбирают ложкой или шпателем, предварительно перемешав почву на всю глубину коробки. Из пакетов почву высыпают на ровную поверхность, перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 см и отбирают пробу для анализа не менее чем из пяти мест. Масса пробы — 5 г.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр.

Фотометр пламенный с использованием газовой смеси состава пропан — бутан — воздух, сетевой газ — воздух.

рН-метр.

Ротатор для перемешивания почвы с раствором с оборотом на 360° и частотой вращения $30-40 \text{ мин}^{-1}$ или взбалтыватель с возвратно-поступательным движением и частотой колебаний 75 мин^{-1} .

Термостат с автоматической регулировкой температуры в пределах $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Кондиционер.

Нагревательное устройство Н-1 для колб, Н-2 для пробирок или другие нагревательные устройства.

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—88;

Весы квадрантные с устройством пропорционального дозирования ВКПД-40 с погрешностью не более 2 %.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % или цилиндры вместимостью 100 см^3 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Пипетки вместимостью 15 см^3 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Бюретки вместимостью 50 и 100 см^3 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Кассеты десятипозиционные с банками бытовыми — ГОСТ 5717—81 или другими емкостями из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Кассеты десятипозиционные из нержавеющей стали с коническими колбами вместимостью 100 см^3 из термостойкого стекла — ГОСТ 25336—82 или пробирками диаметром 25 мм из термостойкого стекла — ГОСТ 25336—82.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Воронки стеклянные — ГОСТ 25336—82.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.

Аммиак водный — ГОСТ 3760—79, ч.д.а.

Аммоний углекислый — ГОСТ 3770—75, х.ч. или ч.д.а.

Кислота аскорбиновая.

Калий марганцовокислый — ГОСТ 20490—75, х.ч. или ч.д.а.

Калий сурьмяновиннокислый, ч.
 Калий фосфорнокислый однозамещенный — ГОСТ 4198—75, х.ч.
 Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч.
 Метилловый оранжевый, индикатор, раствор массовой концентрации 1 г/дм³.
 Кислота серная — ГОСТ 4204—77, х.ч. или ч.д.а., растворы концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 6 \text{ моль/дм}^3$ и 5 моль/дм^3 и раствор с массовой долей 30 %.
 Кислота соляная — ГОСТ 3118—77, х.ч. или ч.д.а., титрованный раствор концентрации $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.
 Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление экстрагирующего раствора — раствора углекислого аммония массовой концентрации 10 г/дм³ и pH 9,0. Перед приготовлением раствора соль измельчают и тщательно перемешивают. Готовят раствор из расчета 10 г соли на 100 м³ раствора и измеряют pH. Если pH менее 9,0, то добавляют водный аммиак до pH 9,0. Концентрацию углекислого аммония в растворе проверяют титрованием, для чего 5 см³ раствора помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 50 см³ дистиллированной воды, добавляя две капли метилового оранжевого и оттитровывают раствором соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм³ до перехода желтой окраски в оранжевую.

Концентрацию раствора (X), в моль/дм³, вычисляют по формуле

$$X = c \cdot V/V_1,$$

где c — концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм³; V — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см³; V_1 — объем раствора углекислого аммония, взятый для титрования, см³.

Допускается использовать раствор углекислого аммония молярной концентрации $c(1/2 (\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3))$ от 0,198 до 0,218 моль/дм³ (н.).

Если концентрация в растворе ниже заданной, то добавляют необходимое количество углекислого аммония и снова проверяют pH и концентрацию реактива. Процесс повторяют до тех пор, пока значения pH и концентрации раствора не будут соответствовать заданным.

3.2. Приготовление раствора калия марганцовокислого. 17,5 г калия марганцовокислого, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 1000 см³ дистиллированной воды.

3.3. Приготовление смеси растворов серной кислоты и калия марганцовокислого. Растворы серной кислоты с массовой долей 30 % и марганцовокислого калия смешивают в отношении 1 : 2,5. Готовят в день проведения анализа.

3.4. Приготовление окрашивающего раствора для определения фосфора в вытяжках с окислением органического вещества.

3.4.1. Готовят реактив А. 6 г молибденовокислого аммония, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 200 см³ дистиллированной воды.

0,15 г сурьмяновиннокислого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Растворы готовят при слабом нагревании. Охлажденные растворы приливают к 500 см³ раствора серной кислоты концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ моль/дм}^3$, перемешивают, доводят объем до 1000 см³ дистиллированной водой и снова перемешивают.

Реактив хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла.

3.4.2. Готовят реактив Б. 2,5 г аскорбиновой кислоты, взвешенной с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 220 см³ реактива А, по п. 3.4.1, доводят объем дистиллированной водой до 1000 см³ и перемешивают. Раствор готовят в день проведения анализа.

3.5. Приготовление окрашивающего раствора для определения фосфора в вытяжках без окисления органического вещества.

3.5.1. Готовят реактив А. 6 г молибденовокислого аммония, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 200 см³ дистиллированной воды. 0,15 г сурьмяновиннокислого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Оба раствора готовят при слабом нагревании. Охлажденные растворы приливают к 500 см³ раствора серной кислоты концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 6 \text{ моль/дм}^3$, перемешивают, доводят объем дистиллированной водой до 1000 см³ и снова перемешивают.

Реактив хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла.

3.5.2. Готовят реактив Б. 1,2 г аскорбиновой кислоты, взвешенной с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 220 см³ реактива А по п. 3.5.1, доводят объем дистиллированной водой до 1000 см³ и перемешивают.

Таблица 6.13

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения						
	1	2	3	4	5	6	7
Объем раствора, приготовленного по п. 3.6, см ³	0	2,5	5	7,5	10	15	20
Концентрация P ₂ O ₅ : в растворах сравнения, мг/дм ³	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0
в пересчете на массовую долю в почве, млн ⁻¹	0	10	20	30	40	60	80
Концентрация K ₂ O: в растворах сравнения, мг/дм ³	0	2,5	5,0	7,5	10	15	20
в пересчете на массовую долю в почве, млн ⁻¹	0	50	100	150	200	300	400

Раствор готовят в день проведения анализа.

3.6. Приготовление раствора массовой концентрации P₂O₅ 1 мг/см³ и K₂O 0,5 мг/см³. 0,192 г однозамещенного фосфорнокислого калия и 0,686 г хлористого калия, взвешенных с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в экстрагирующем растворе, доводя объем в мерной колбе до 1000 см³. Полученный раствор тщательно перемешивают.

3.7. Приготовление раствора сравнения. В мерные колбы вместимостью 500 см³ помещают указанные в табл. 6.13 объемы раствора, приготовленного по п. 3.6. Объемы растворов доводят до метки экстрагирующим раствором и тщательно перемешивают. Растворы сравнения допускается использовать в течение 15 дней.

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектродетектора и пламенного фотометра в день проведения анализа.

Окрашивание растворов сравнения при определении фосфора проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Приготовление вытяжки из почвы. Пробы почвы массой 5 г, взвешенные с погрешностью не более 0,1 г, пересыпают в емкости, установленные в десятипозиционные касеты или в конические колбы. К пробам приливают дозатором или цилиндром по 100 см³ экстрагирующего раствора. При использовании весов с устройством пропорционального дозирования экстрагирующего раствора допускается отбор

пробы почвы массой 4–6 г. Почву с раствором взбалтывают в течение 5 мин и оставляют на 18–20 ч при температуре $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$. После этого кассеты встряхивают вручную и фильтруют суспензии. Фильтраты используют для определения фосфора и калия.

4.2. Определение фосфора.

4.2.1. Определяют фосфор в вытяжках из почв с окислением органического вещества.

Отбирают дозатором или пипеткой по 15 см^3 фильтратов и растворов сравнения в конические колбы или пробирки из термостойкого стекла, установленные в десятипозиционные кассеты из нержавеющей стали. Приливают к пробам дозатором или из бюретки по 2 см^3 смеси серной кислоты и калия марганцовокислого и кипятят растворы на нагревательной установке в течение 2 мин с момента полного закипания.

После охлаждения в колбы приливают дозатором или цилиндром по 36 см^3 реактива Б, приготовленного по п. 3.4.2, и перемешивают растворы. Окрашенные растворы фотометрируют на фотозлектроколориметре не ранее, чем через 10 мин, и не позднее, чем через 2,5 ч, в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 15–20 мм относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 710 нм или используя красный светофильтр с максимумом пропускания в области 600–750 нм. Допускается пропорциональное уменьшение объема фильтрата и прибавляемых к нему реактивов при погрешности дозирования не более 1 %.

4.2.2. Определяют фосфор в вытяжках из почв без окисления органического вещества.

Отбирают дозатором или пипеткой по 15 см^3 фильтратов и растворов сравнения, прибавляют к ним по 35 см^3 окрашивающего раствора, приготовленного по п. 3.5, и перемешивают. Окрашенные растворы фотометрируют на фотозлектроколориметре не ранее, чем через 10 мин, и не позднее, чем через 2,5 ч после прибавления окрашивающего реактива, в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 15–20 мм относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 710 нм или используя красный светофильтр с максимумом пропускания в области 600–750 нм.

Допускается пропорциональное уменьшение объема фильтрата и окрашивающего раствора при погрешности дозирования не более 1 %.

4.3. Определение калия. Калий определяют на пламенном фотометре, используя светофильтр с максимумом пропускания в области 766–770 нм.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают содержание P_2O_5 или K_2O в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве ($млн^{-1}$), по оси ординат — соответствующие им показания фотоэлектроколориметра или пламенного фотометра. Массовую долю P_2O_5 или K_2O в анализируемых почвах определяют непосредственно по градуировочному графику.

За результат анализа принимают значение единичного определения фосфора и калия.

Результат анализа выражают в миллионных долях ($млн^{-1}$) и округляют до целого числа.

Таблица 6.14

Массовая доля в почве, $млн^{-1}$ ($мг/кг$)	Допустимые отклонения, %	
	в одной лаборатории	в разных лабораториях
P_2O_5 :		
до 50	35	40
свыше 15 до 30	25	30
свыше 30	20	20
K_2O :		
до 200	10	20
свыше 200	10	15

Если результат измерений выходит за пределы градуировочного графика, то определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат экстрагирующим раствором. Результат, найденный по градуировочному графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора по растворам сравнения в день проведения анализа.

5.2. Допускаемые отклонения от аттестованного значения стандартного образца при доверительной вероятности $P = 0,95$ или от среднего арифметического при повторных анализах указаны в табл. 6.14.

6.21. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА И КАЛИЯ ПО МЕТОДУ ОНИАНИ В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26206–84)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения подвижных форм фосфора и калия в красноземах и других почвах, вскрышных и вмещающих породах влажных субтропиков, при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием почв.

Стандарт не распространяется на почвенные горизонты, содержащие карбонаты.

Метод основан на извлечении фосфора и калия из почвы раствором серной кислоты концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ при отношении почвы к раствору 1 : 25 с последующим определением фосфора в виде синего фосфорномolibденового комплекса на фотоэлектроколориметре и калия на пламенном фотометре.

Суммарная относительная погрешность метода составляет, %:

10 — при массовой доле P_2O_5 в почве до 50 мг/кг ;

7,5 — при массовой доле P_2O_5 св. 50 мг/кг ;

7,5 — при массовой доле K_2O в почве до 100 мг/кг ;

5 — при массовой доле K_2O св. 100 мг/кг .

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Образцы почвы доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм и хранят в коробках или пакетах. Пробу на анализ из коробки отбирают ложкой или шпателем, предварительно перемешав почву на всю глубину коробки. Из пакетов почву высыпают на ровную поверхность, перемешивают, распределяют слоем не более 1 см и отбирают пробу не менее чем из пяти мест. Масса пробы 4 г.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр.

Фотометр пламенный с использованием газовой смеси состава: пропан — бутан — воздух, сетевой газ — воздух.

Мешалка для перемешивания почвы с раствором с частотой вращения лопастей 700 мин^{-1} .

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—88.

Весы квадрантные с устройством пропорционального дозирования ВКПД-40 г, с погрешностью не более 2 %.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 %.

Цилиндры вместимостью 100 см³ 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Пипетки вместимостью 5 см³ 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Кассеты десятипозиционные с банками бытовыми — ГОСТ 5717—81, или другими емкостями, устойчивыми к действию применяемых реактивов.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Колбы конические вместимостью 250 см³ — ГОСТ 25336—82.

Воронки стеклянные — ГОСТ 25336—82.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.

Аммоний молибденовокислый — ГОСТ 3765—78, х.ч. или ч.д.а.

Кислота аскорбиновая.

Калий сурьмяновиннокислый, ч.

Калий фосфорнокислый однозамещенный — ГОСТ 4198—75, х.ч.

Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч.

Натрия гидроокись — ГОСТ 4328—77, х.ч. или ч.д.а., титрованный раствор концентрации $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ (0,1 н.).

Кислота серная — ГОСТ 4204—77, х.ч. или ч.д.а., концентрированная или раствор концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ моль/дм}^3$ (5 н.)

Фенолфталеин, индикатор, ч.д.а., раствор массовой концентрации 10 г/дм³ в этиловом спирте.

Спирт этиловый ректификованный технический — ГОСТ 18300—87.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление экстрагирующего раствора — раствора серной кислоты концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ (0,1 н.). Серную кислоту смешивают с водой из расчета

2,8 см³ на 1000 см³ раствора. Концентрацию серной кислоты в растворе проверяют титрованием, для чего 10 см³ приготовленного раствора помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 50 см³ дистиллированной воды, две капли фенолфталеина и оттитровывают раствором гидроокиси натрия концентрации 0,1 моль/дм³ до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Концентрацию раствора (X) в моль/дм³ вычисляют по формуле

$$X = c \cdot V/V_1,$$

где c — концентрация раствора гидроокиси натрия, моль/дм³; V — объем раствора серной кислоты, взятый для титрования, см³; V_1 — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование, см³.

Для анализа допускается использовать раствор серной кислоты концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4)$ от 0,096 до 104 моль/дм³.

3.2. Приготовление окрашивающего реактива.

3.2.1. Готовят реактив А. 6 г молибденовокислого аммония, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 200 см³ дистиллированной воды. 0,15 г сурьмяновиннокислого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Оба раствора готовят при слабом нагревании. Охлажденные растворы приливают к 500 см³ серной кислоты концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 5$ моль/дм³ (5 н.), перемешивают, доводят объем до 1000 см³ дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Реактив хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

3.2.2. Готовят реактив Б. 1 г аскорбиновой кислоты, взвешенной с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 170 см³ реактива А, доводят объем дистиллированной водой до 1000 см³ и тщательно перемешивают.

Реактив готовят в день проведения анализа.

3.3. Приготовление раствора массовой концентрации P_2O_5 и K_2O 1 мг/см³. 1,918 г однозамещенного фосфорнокислого калия и 0,532 г хлористого калия, взвешенных с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в экстрагирующем растворе, доводя объем в мерной колбе до 1000 м³.

Полученный раствор тщательно перемешивают.

3.4. Приготовление растворов сравнения. В мерные колбы вместимостью 500 см³ помещают указанные в табл. 6.15 объемы раствора, приготовленного по п. 3.3. Объемы растворов

Таблица 6.15

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора, приготовленного по п. 3.3, см ³	0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10	12
Концентрация P ₂ O ₅ или K ₂ O:								
в растворах сравнения, мг/дм ³	0	2,0	4,0	8,0	12	16	20	24
в пересчете на массовую долю в почве, млн ⁻¹	0	50	100	200	300	400	500	600

доводят до метки экстрагирующим раствором. Растворы сравнения используют в течение 1 мес.

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра и пламенного фотометра в день проведения анализа.

Окрашивание растворов сравнения при определении фосфора проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Приготовление вытяжки из почвы. Пробы почвы массой 4 г, взвешенные с погрешностью не более 0,1 г, пересыпают в емкости, установленные в десятипозиционные каскеты, или в конические колбы. К пробам приливают дозатором или цилиндром по 100 см³ экстрагирующего раствора. При использовании весов с устройством пропорционального дозирования экстрагента допускается отбор пробы почвы массой 3–5 г.

Почву с раствором перемешивают в течение 3 мин и фильтруют суспензии. Фильтраты используют для определения фосфора и калия.

4.2. Определение фосфора. Отбирают дозатором или пипеткой по 5 см³ фильтратов и растворов сравнения, приливают дозатором или цилиндром по 95 см³ реактива Б и перемешивают. Окрашенные растворы фотометрируют на фотоэлектроколориметре не ранее, чем через 10 мин после прибавления окрашивающего раствора, в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 10 мм относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 710 нм или используя красный сфетофильтр с максимумом пропускания в области 600–750 нм.

Допускается пропорциональное уменьшение объема филь-

трата и окрашивающего раствора при погрешности дозирования не более 1 %.

4.3. Определение калия. Калий определяют на пламенном фотометре, используя светофильтр с максимумом пропускания в области 766—770 нм.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации P_2O_5 и K_2O в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве ($млн^{-1}$), по оси ординат — соответствующие им показания фотозлектроколориметра или пламенного фотометра. Массовую долю P_2O_5 или K_2O в анализируемых почвах определяют непосредственно по градуировочному графику.

За результат анализа принимают значение единичного определения фосфора и калия.

Результат анализа выражают в миллионных долях ($млн^{-1}$) и округляют до целого числа.

Если результат измерения выходит за пределы градуировочного графика, то определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат экстрагирующим раствором. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

Таблица 6.16

Массовая доля в почве, $млн^{-1}$ (мг/кг)	Допустимые отклонения, %	
	в одной лабора- тории	в разных лабо- раториях
P_2O_5 %:		
до 50	20	20
свыше 50	15	15
K_2O :		
до 100	15	20
свыше 100	10	10

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора по растворам сравнения в день проведения анализа.

5.2. Допускаемые отклонения от аттестованного значения стандартного образца при доверительной вероятности $P = 0,95$ или от среднего арифметического при повторных анализах указаны в табл. 6.16.

6.22. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА И КАЛИЯ ПО МЕТОДУ КИРСАНОВА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26207–84)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения подвижных форм фосфора и калия в подзолистых, дерново-подзолистых, серых лесных и других почвах, вскрышных и вмещающих породах лесной зоны при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием почв.

Стандарт не распространяется на почвенные горизонты, содержащие карбонаты.

Метод основан на извлечении фосфора и калия из почвы раствором соляной кислоты концентрации 0,2 моль/дм³ (0,2 н.) при отношении почвы к раствору 1 : 5 для минеральных горизонтов почв и 1 : 50 для органических горизонтов почв с последующим определением фосфора в виде синего фосфорно-молибденового комплекса на фотоэлектроколориметре и калия на пламенном фотометре.

Суммарная относительная погрешность метода составляет, %:

- 10 — при массовой доле P_2O_5 в почве до 30 мг/кг;
- 7,5 — при массовой доле P_2O_5 в почве св. 30 мг/кг;
- 7,5 — при массовой доле K_2O в почве до 120 мг/кг;
- 5 — при массовой доле K_2O в почве св. 120 мг/кг.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Образцы почвы доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм и хранят в коробках или пакетах. Пробу на анализ из коробки отбирают ложкой или шпателем, предварительно перемешав почву на всю глубину коробки. Из пакетов почву высыпают на ровную поверхность, перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 см и отбирают пробу не менее чем из пяти мест. Масса пробы для минеральных горизонтов почв 10 г, для органических — 1 г.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр.

Фотометр пламенный с использованием газовой смеси состава: сетевой газ — воздух, пропан — бутан — воздух.

Мешалка для перемешивания почвы с раствором с частотой вращения лопастей 700 мин^{-1} (для анализа минеральных горизонтов почв).

Взбалтыватель с возвратно-поступательным движением и частотой колебаний 75 мин^{-1} (для анализа торфяных и органических горизонтов почв).

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—88.

Весы квадрантные с устройством пропорционального дозирования ВКПД-40 г с погрешностью не более 2 %.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 %.

Цилиндры вместимостью 50 и 100 см^3 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Пипетки вместимостью 5 см^3 2-го класса точности — ГОСТ 20292—72.

Кассеты десятипозиционные с банками бытовыми — ГОСТ 5717—81 или другими емкостями из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Колбы конические вместимостью 250 см^3 — ГОСТ 25336—82.

Воронки стеклянные — ГОСТ 25336—82.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.

Аммоний молибденовокислый — ГОСТ 3765—78, х.ч. или ч.д.а.

Кислота аскорбиновая.

Калий сурьмяновиннокислый, ч.

Калий фосфорнокислый однозамещенный — ГОСТ 4198—75, х.ч.

Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч.

Натрия гидроокись — ГОСТ 4328—77, х.ч. или ч.д.а., титрованный раствор концентрации $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ (0,1 н.), приготовленный по ГОСТ 25794.1—83.

Кислота серная — ГОСТ 4204—77, х.ч. или ч.д.а., раствор концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ моль/дм}^3$ (5 н.).

Кислота соляная — ГОСТ 3118—77, х.ч. или ч.д.а.

Фенолфталеин, индикатор, раствор массовой концентрации 10 г/дм^3 в этиловом спирте.

Спирт этиловый ректификованный технический — ГОСТ 18300—87.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление экстрагирующего раствора – раствора соляной кислоты концентрации $c(\text{HCl}) = 0,2$ моль/дм³ (0,2 н.) Соляную кислоту смешивают с водой из расчета 16 см³ на 1000 см³ раствора. Концентрацию раствора проверяют титрованием, для чего 5 см³ приготовленного раствора помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 50 см³ дистиллированной воды, две капли фенолфталеина и оттитровывают раствором гидроокиси натрия концентрации 0,1 моль/дм³ до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Концентрацию раствора соляной кислоты (X), в моль/дм³, вычисляют по формуле

$$X = c \cdot V/V_1,$$

где c — концентрация раствора гидроокиси натрия, моль/дм³; V — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование, см³; V_1 — объем раствора соляной кислоты, взятый для титрования, см³.

Допускается использовать раствор соляной кислоты концентрации от 0,18 до 0,21 моль/дм³.

3.2. Приготовление окрашивающего реактива.

3.2.1. Приготавливают реактив А. 6 г молибденовокислого аммония, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 200 см³ дистиллированной воды. 0,15 г сурьмяно-виннокислого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Оба раствора готовят при слабом нагревании. Охлажденные растворы приливают к 500 см³ раствора серной кислоты концентрации $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 5$ моль/дм³. Раствор тщательно перемешивают, доводят объем дистиллированной водой до 1000 см³ и снова перемешивают.

Реактив хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла.

3.2.2. Приготавливают реактив Б. 1 г аскорбиновой кислоты, взвешенной с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 170 см³ реактива А, доводят объем дистиллированной водой до 1000 см³ и тщательно перемешивают.

Реактив готовят в день проведения анализа.

3.3. Приготовление раствора массовой концентрации P_2O_5 1 мг/см³ и K_2O 2 мг/см³. 1,918 г калия фосфорнокислого однозамещенного и 2,113 г хлористого калия, взвешенных с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в экстрагирую-

Таблица 6.17

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора, приготовленного по п. 3.3, см ³	0	2,5	5,0	7,5	10,0	15,0	20,0	25,0
Концентрация P ₂ O ₅ : в растворах сравнения, мг/дм ³	0	5,0	10	15	20	30	40	50
в пересчете на массовую долю в почве, мг г ⁻¹ :								
для минеральных горизонтов почв	0	25	50	75	100	150	200	250
для торфяных и органических горизонтов почв	0	250	500	750	1000	Не применяются		
Концентрация K ₂ O: в растворах сравнения, мг/дм ³	0	10	20	30	40	60	80	100
в пересчете на массовую долю в почве, мг г ⁻¹ :								
для минеральных горизонтов почв	0	50	100	150	200	300	400	500
для торфяных и органических горизонтов почв	0	500	1000	1500	2000	Не применяются		

щем растворе, доводя объем в мерной колбе до 1000 см³. Полученный раствор тщательно перемешивают.

3.4. Приготовление растворов сравнения. В мерные колбы вместимостью 500 см³ помещают указанные в табл. 6.17 объемы раствора, приготовленного по п. 3.3. Объемы растворов доводят до метки экстрагирующим раствором и тщательно перемешивают. Растворы сравнения допускается использовать в течение 1 мес.

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектродетектора и пламенного фотометра в день проведения анализа.

Окрашивание растворов сравнения при определении фосфора проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Приготовление вытяжки из почвы

4.1.1. Приготавливают вытяжку из минеральных горизонтов почв. Пробы почвы массой 10 г, взвешенные с погрешностью не более 0,1 г, пересыпают в емкости, установленные в десятипозиционные кассеты или в конические колбы. К пробам приливают дозатором или цилиндром по 50 см³ экстрагирующего раствора. Температура экстрагирующего раствора

(18 ± 3) °С. При использовании весов с устройством пропорционального дозирования экстрагента допускается отбор почвы массой 8–12 г. Почву с раствором перемешивают мешалкой в течение 1 мин и оставляют на 15 мин. После этого суспензии фильтруют через бумажные фильтры. Фильтраты используют для определения фосфора и калия.

4.1.2. Приготавливают вытяжки из органических горизонтов почв. Пробы почвы массой 1 г, взвешенные с погрешностью не более 0,1 г, пересыпают в емкости, установленные в десятипозиционные кассеты, или в конические колбы. К пробам приливают дозатором или цилиндром по 50 см³ экстрагирующего раствора. Почву с раствором перемешивают на взбалтывателе в течение 15 мин и фильтруют через бумажные фильтры.

4.2. Определение фосфора. Отбирают дозатором или пипеткой по 5 см³ фильтратов и растворов сравнения. К пробам приливают дозатором или цилиндром по 95 см³ реактива Б. Окрашенные растворы фотометрируют не ранее, чем через 10 мин, в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 5–10 мм относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 710 нм или используя красный светофильтр с максимумом пропускания в области 600–750 нм.

Допускается пропорциональное уменьшение объема фильтрата и окрашивающего реактива при погрешности дозирования не более 1 %.

4.3. Определение калия. Калий определяют на пламенном фотометре, используя светофильтр с максимумом пропускания в области 766–770 нм.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации Р₂О₅ или К₂О в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (млн⁻¹), а по оси ординат — соответствующие им показания фотоэлектроколориметра или пламенного фотометра.

Массовую долю Р₂О₅ или К₂О в анализируемых почвах определяют непосредственно по градуировочному графику.

За результат анализа принимают значение единичного определения фосфора и калия.

Если результат измерения выходит за пределы градуировочного графика, то определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат экстрагирующим раствором. Результат,

Таблица 6.18

Массовая доля в почве, млн ⁻¹ (мг/кг)	Допустимые отклонения, %	
	в одной лабора- тории	в разных лабо- раториях
P ₂ O ₅ :		
до 30	20	35
свыше 30 до 60	15	25
свыше 60	15	20
K ₂ O:		
до 80	15	20
свыше 80 до 120	15	15
свыше 120	10	15

Таблица 6.19

Массовая доля в почве, млн ⁻¹ (мг/кг)	Допустимые отклонения, %	
	в одной лабора- тории	в разных лабо- раториях
P ₂ O ₅ :		
до 300	20	35
свыше 300 до 600	15	25
свыше 600	15	20
K ₂ O:		
до 800	15	20
свыше 800 до 1200	15	15
свыше 1200	10	15

найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

Результат анализа выражают в миллионных долях (млн⁻¹) и округляют до целого числа.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора по растворам сравнения в день проведения анализа.

5.2. Допускаемые отклонения от аттестованного значения стандартного образца при доверительной вероятности $P = 0,95$ или от среднего арифметического при повторных анализах проб минеральных горизонтов в почве указаны в табл. 6.18; при анализе проб органических горизонтов — в табл. 6.19.

6.23. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА И КАЛИЯ ПО МЕТОДУ ЭГНЕРА–РИМА–ДОМИНГО (АЛ-МЕТОД) (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26208–84)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения подвижных форм фосфора и калия в подзолистых, дерново-подзолистых и других почвах, вскрышных и вмещающих породах лесной зоны при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием почв.

Метод основан на извлечении фосфора и калия из почвы буферным раствором с рН 3,7, содержащим молочную и уксусную кислоты и уксуснокислый аммоний, при отношении почвы к раствору 1:20 с последующим определением фосфора в виде синего фосфорно-молибденового комплекса на фотоэлектроколориметре и калия на пламенном фотометре.

Суммарная относительная погрешность метода составляет, %:

- 10 — при массовой доле P_2O_5 в почве до 30 мг/кг ;
- 7,5 — при массовой доле P_2O_5 в почве св. 30 мг/кг ;
- 7,5 — при массовой доле K_2O в почве до 120 мг/кг ;
- 5 — при массовой доле K_2O в почве св. 120 мг/кг .

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Образцы почвы доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм и хранят в коробках или пакетах. Пробу из коробки отбирают ложкой или шпателем, предварительно тщательно перемешав почву на всю глубину коробки. Из пакетов почву высыпают на ровную поверхность, тщательно перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 см и отбирают пробу не менее чем из пяти мест. Масса пробы 5 г.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр.

Фотометр пламенный с использованием газовой смеси состава: сетевой газ — воздух, пропан — бутан — воздух.

рН-метр.

Ротатор для перемешивания почвы с раствором с оборотом на 360°C .

Ротатор-взбалтыватель с вращением под углом 45° или встряхиватель с возвратно-поступательным движением и частотой колебаний 75 мин^{-1} .

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—88.

Весы квадрантные с устройством пропорционального дозирования ВКПД-40 с погрешностью не более 2 %.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 %.

Цилиндры вместимостью 100 см^3 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Пипетки вместимостью 5 см^3 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Бюретки вместимостью 25 и 100 см^3 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Кассеты десятипозиционные с банками бытовыми — ГОСТ 5717—81 или другими емкостями из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Колбы конические вместимостью 250 см^3 — ГОСТ 25336—82.

Воронки стеклянные — ГОСТ 25336—82.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.

Аммоний молибденовокислый — ГОСТ 3765—78, х.ч. или ч.д.а.

Аммоний уксуснокислый — ГОСТ 3117—78, х.ч. или ч.д.а.

Кислота аскорбиновая.

Калий сурьмяновиннокислый, ч., массовой концентрации 5 г/дм^3 .

Калий фосфорнокислый однозамещенный — ГОСТ 4198—75, х.ч.

Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч.

Кислота молочная с массовой долей 40 или 80 %, х.ч. или ч.д.а., не содержащая фосфора и калия.

Натрия гидроокись — ГОСТ 4328—77, х.ч. или ч.д.а., титрованный раствор концентрации $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$, приготовленный по ГОСТ 25794.1—83.

Кислота серная — ГОСТ 4204—77, х.ч. или ч.д.а., раствор концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ моль/дм}^3$ (10 н.).

Кислота уксусная — ГОСТ 61—75, х.ч. или ч.д.а.

Фенолфталеин, индикатор, ч.д.а., раствор массовой концентрации 10 г/дм^3 в этиловом спирте.

Спирт этиловый ректификованный технический — ГОСТ 18300—87.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Определение концентрации молочной кислоты. 5 см³ раствора молочной кислоты с массовой долей 40 или 80 % переносят пипеткой в мерную колбу, доводят объем до 100 см³ дистиллированной водой и перемешивают. Отбирают 5 см³ полученного раствора в коническую колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 50 см³ дистиллированной воды, две капли раствора фенолфталеина массовой концентрации 10 г/дм³ и оттитровывают раствором гидроокиси натрия концентрации 0,1 моль/дм³ до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Концентрацию исходной молочной кислоты (X), в моль/дм³, вычисляют по формуле

$$X = c \times V \times 4,$$

где c — концентрация раствора гидроокиси натрия, моль/дм³; V — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование, см³; 4 — коэффициент, учитывающий разбавление молочной кислоты и объем разбавленного раствора, взятого для титрования.

3.2. Приготовление экстрагирующего раствора.

3.2.1. Приготавливают запасной экстрагирующий раствор. 77 г уксуснокислого аммония растворяют в 500 см³ дистиллированной воды, прибавляют к полученному раствору 175 см³ уксусной кислоты и 1 моль молочной кислоты в виде раствора с массовой долей 40 или 80 %. Доводят объем раствора до 1000 см³ дистиллированной водой и перемешивают.

Объем исходной молочной кислоты (в дм³), содержащий 1 моль данного вещества, вычисляют по формуле

$$X_1 = 1/c,$$

где 1 — количество молей; c — концентрация молочной кислоты, установленная титрованием, моль/дм³.

Запасной раствор допускается хранить в течение 1 мес.

3.2.2. Приготавливают рабочий экстрагирующий раствор. В день проведения анализа запасной экстрагирующий раствор разбавляют в 10 раз дистиллированной водой.

3.3. Приготовление окрашивающего раствора для определения фосфора.

3.3.1. Приготавливают реактив А. 20 г молибденовокислого

аммония, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 300 см³ дистиллированной воды.

100 см³ раствора сурьмяновиннокислого калия массовой концентрации 5 г/дм³ вливают при перемешивании в 450 см³ раствора серной кислоты концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 10$ моль/дм³. Полученный раствор вливают при перемешивании в раствор молибденовоокислого аммония и разбавляют полученную смесь до 1000 см³ дистиллированной водой. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

3.3.2. Приготавливают реактив Б. 1,5 г аскорбиновой кислоты, взвешенной с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 100 см³ реактива А, приготовленного по п. 3.3.1.

Раствор готовят в день проведения анализа.

3.4. Приготовление раствора массовой концентрации P_2O_5 и K_2O 1 мг/см³. 1,918 г однозамещенного фосфорнокислого калия и 0,532 г хлористого калия, взвешенных с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в дистиллированной воде, доводя объем в мерной колбе до 1000 см³. Полученный раствор тщательно перемешивают.

3.5. Приготовление раствора массовой концентрации P_2O_5 и K_2O 0,1 мг/см³. 25 см³ раствора, приготовленного по п. 3.4, помещают в мерную колбу и доводят объем до 250 см³ дистиллированной водой. Раствор готовят в день проведения анализа.

3.6. Приготовление растворов сравнения. В мерные колбы вместимостью 200 см³ помещают указанные в табл. 6.20 объемы раствора, приготовленного по п. 3.5, и прибавляют по 20 см³ запасного экстрагирующего раствора. Объемы растворов доводят до 200 см³ дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Растворы сравнения готовят в день проведения анализа.

Растворы сравнения используют для градуировки фото-

Таблица 6.20

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем раствора, приготовленного по п. 3.5, см ³	0	2,0	5,0	10	15	20	30	40	50
Концентрация P_2O_5 или K_2O : в растворах сравнения, мг/дм ³	0	1,0	2,5	5,0	7,5	10	15	20	25
в пересчете на массовую долю в почве, млн ⁻¹	0	20	50	100	150	200	300	400	500

электроколориметра и пламенного фотометра в день проведения анализа.

Окрашивание растворов сравнения при определении фосфора проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Готовят вытяжки из почвы. Пробы почвы массой 5 г, взвешенные с погрешностью не более 9,1 г, пересыпают в емкости, установленные в десятипозиционные кассеты, или в конические колбы. К пробам приливают дозатором или цилиндром по 100 см³ экстрагирующего раствора.

При использовании весов с устройством пропорционального дозирования экстрагента допускается отбор пробы почвы массой 4–6 г. Почву с раствором перемешивают в течение 4 ч и отфильтровывают суспензии через двойные бумажные фильтры. Фильтраты используют для определения фосфора и калия.

4.2. Определяют фосфор. Отбирают дозатором или пипеткой по 5 см³ фильтратов и растворов сравнения. К пробам приливают дозатором или из бюретки по 20 см³ дистиллированной воды, перемешивают, затем приливают дозатором или из бюретки по 3 см³ реактива Б и снова перемешивают. Окрашенные растворы фотометрируют не ранее, чем через 30 мин после прибавления окрашивающего раствора в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 10 мм относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 710 нм, или используя красный светофильтр с максимумом пропускания в области 600–750 нм.

4.3. Определяют калий. Калий определяют на пламенном фотометре, используя светофильтр с максимумом пропускания в области 766–770 нм.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации Р₂О₅ или К₂О в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (млн⁻¹), а по оси ординат — соответствующие им показания фотоэлектроколориметра или пламенного фотометра. Массовую долю Р₂О₅ или К₂О в анализируемых почвах определяют непосредственно по градуировочному графику.

Таблица 6.21

Массовая доля в почве, млн ⁻¹ (мг/кг)	Допустимые отклонения, %	
	в одной лабора- тории	в разных лабо- раториях
P ₂ O ₅ :		
до 30	20	35
свыше 30	15	25
K ₂ O:		
до 80	15	20
свыше 80 до 120	15	15
свыше 120 до 170	10	15
свыше 170	10	15

За результат анализа принимают значение единичного определения фосфора и калия.

Результат анализа выражают в миллионных долях (млн⁻¹) и округляют до целого числа.

Если результат измерения выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат экстрагирующим раствором. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора в день проведения анализа по растворам сравнения.

5.2. Допускаемые отклонения от аттестованного значения стандартного образца при доверительной вероятности $P = 0,95$ или от среднего арифметического при повторных анализах указаны в табл. 6.21.

6.24. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА И КАЛИЯ ПО МЕТОДУ ЭГНЕРА-РИМА (ДЛ-МЕТОД) (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26209–84)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения подвижных форм фосфора и калия в подзолистых, дерново-подзолистых и других почвах, вскрышных и вмещающих породах лесной зоны Прибалтики, Якутии при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием почв.

Метод основан на извлечении фосфора и калия из почвы раствором молочнокислого кальция молярной концентрации

$c(\text{Ca}[\text{CH}_3(\text{OH})\text{COO}]_2) = 0,04 \text{ моль/дм}^3$ за буферным раствором соляной кислоты до pH 3,5–3,7 при отношении почвы к раствору 1 : 50 с последующим определением фосфора в виде синего фосфорно-молибденового комплекса на фотоэлектроколориметре и калия на пламенном фотометре.

Суммарная относительная погрешность метода составляет, %:

- 15 – при массовой доле P_2O_5 в почве до 50 мг/кг ;
- 10 – при массовой доле P_2O_5 в почве от 50 до 100 мг/кг ;
- 7,5 – при массовой доле P_2O_5 в почве св. 100 мг/кг ;
- 10 – при массовой доле K_2O в почве до 50 мг/кг ;
- 7,5 – при массовой доле K_2O в почве от 50 до 100 мг/кг ;
- 5 – при массовой доле K_2O в почве св. 100 мг/кг .

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Образцы почвы доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм и хранят в коробках или пакетах. Пробу на анализ из коробки отбирают ложкой или шпателем, предварительно перемешав почву на всю глубину коробки. Из пакетов почву высыпают на ровную поверхность, тщательно перемешивают, распределяют слоем не более 1 см и отбирают пробу для анализа не менее чем из пяти мест. Масса пробы 4 г.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Фотометр пламенный с использованием газовой смеси состава: пропан – бутан – воздух; сетевой газ – воздух.

Фотоэлектроколориметр.

pH-метр.

Ротатор-взбалтыватель для перемешивания почвы с раствором с частотой вращения 30 мин^{-1} под углом 45° .

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г – ГОСТ 24104–88.

Весы квадрантные с устройством пропорционального дозирования ВКПД-40 г с погрешностью не более 2 %.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 %.

Цилиндры вместимостью 200 см^3 2-го класса точности – ГОСТ 1770–74.

Пипетки вместимостью 15 см^3 2-го класса точности – ГОСТ 20292–74.

Бюретки вместимостью 100 см^3 2-го класса точности – ГОСТ 20292–74.

Кассеты десятипозиционные с банками бытовыми — ГОСТ 5717—81 или другими емкостями из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Колбы конические вместимостью 250 см³ — ГОСТ 25336—82.

Воронки стеклянные — ГОСТ 25336—82.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.

Аммоний молибденовокислый — ГОСТ 3765—78, х.ч. или ч.д.а.

Кислота аскорбиновая.

Калий сурьмяновиннокислый, ч.

Калий фосфорнокислый однозамещенный — ГОСТ 4198—75, х.ч.

Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч.

Кальций молочнокислый, ч.

Кислота серная — ГОСТ 4204—77, х.ч. или ч.д.а.

Кислота соляная — ГОСТ 3118—77, х.ч. или ч.д.а., раствор молярной концентрации с (HCl) = 5 моль/дм³.

Хлороформ.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготавливают раствор молочнокислого кальция молярной концентрации с (Ca[CH₃(OH)COO]₂) = 0,8 моль/дм³. 120 г молочнокислого кальция, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют при нагревании в 700—800 см³ дистиллированной воды, приливают 80 см³ раствора соляной кислоты молярной концентрации с (HCl) = 5 моль/дм³.

После охлаждения доводят объем дистиллированной водой до 1000 см³ и добавляют 1—2 капли хлороформа. pH раствора должен быть 3,2.

Раствор хранят в течение недели.

3.2. Приготавливают экстрагирующий раствор молочнокислого кальция молярной концентрации с (Ca[CH₃(OH)COO]₂) = 0,04 моль/дм³. 50 см³ раствора, приготовленного по п. 3.1, разбавляют дистиллированной водой до 1000 см³. pH раствора должен быть 3,5—3,7.

3.3. Приготавливают реактив А.

3.3.1. В мерную колбу вместимостью 1000 см³ наливают 500 см³ дистиллированной воды, осторожно приливают 25 см³

серной кислоты и, не доводя до метки, перемешивают и охлаждают.

3.3.2. 2,08 г молибденовокислого аммония, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, растворяют при нагревании в 300 см³ дистиллированной воды.

3.3.3. 0,05 г сурьмяновиннокислого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в 100 см³ дистиллированной воды.

Реактив А готовят, осторожно приливая в мерную колбу к раствору, приготовленному по п. 3.3.1, по порядку растворы, приготовленные по пп. 3.3.2 и 3.3.3. После охлаждения доводят объем полученного раствора до 1000 см³ дистиллированной водой.

Раствор хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой в течение месяца.

3.4. Готовят реактив Б. 1,76 г аскорбиновой кислоты, взвешенной с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу и растворяют в реактиве А, приготовленном по п. 3.3, доводя объем до 100 см³.

Раствор готовят в день проведения анализа.

3.5. Приготавливают раствор массовой концентрации Р₂О₅ и К₂О 1 мг/см³. 1,918 г однозамещенного фосфорнокислого калия и 0,532 г хлористого калия, взвешенных с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в дистиллированной воде. Объем раствора доводят в мерной колбе до 1000 см³.

3.6. Приготавливают раствор массовой концентрации Р₂О₅ и К₂О 0,1 мг/см³. 100 см³ раствора, приготовленного по п. 3.5, помещают в мерную колбу и доводят объем до 1000 см³ дистиллированной водой.

3.7. Приготавливают растворы сравнения. В мерные колбы вместимостью 500 см³ помещают указанные в табл. 6.22 объемы раствора, приготовленного по п. 3.6.

Таблица 6.22

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем раствора, приготовленного по п. 3.6, см ³	0	2,5	5,0	7,5	10	20	30	40	50
Концентрация Р ₂ О ₅ или К ₂ О: в растворах сравнения, мг/дм ³	0	0,5	1,0	1,5	2,0	4,0	6,0	8,0	10
в пересчете на массовую долю в почве, млн ⁻¹	0	25	50	75	100	200	300	400	500

Прибавляют по 25 см³ раствора молочнокислого кальция молярной концентрации $c(\text{Ca}[\text{CH}_3(\text{OH})\text{COO}]_2) = 0,8 \text{ моль/дм}^3$, приготовленного по п. 3.1, доводят объемы полученных растворов до 500 см³ дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Растворы сравнения готовят в день проведения анализа.

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра и пламенного фотометра в день проведения анализа.

Окрашивание растворов сравнения при определении фосфора проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Приготавливают вытяжку из почвы. Пробы почвы массой 4 г, взвешенные с погрешностью не более 0,1 г, пересыпают в емкости, установленные в десятипозиционные кассеты, или в конические колбы. К пробам приливают дозатором или цилиндром по 200 см³ экстрагирующего раствора (20 ± 2)°С. При использовании весов с устройством пропорционального дозирования экстрагента допускается отбор пробы почвы массой 3–4 г.

Почву с раствором перемешивают в течение 1,5 ч и оставляют на 18–20 ч. Для определения фосфора и калия используют прозрачный отстой суспензий. Допускается фильтрование суспензий.

4.2. Определяют фосфор. Отбирают дозатором или пипеткой по 15 см³ растворов сравнения и отстоявшихся вытяжек или фильтратов. К пробам приливают дозатором или из бюретки по 15 см³ реактива Б и тщательно перемешивают. Окрашенные растворы фотометрируют на фотоэлектроколориметре не ранее, чем через 30 мин после прибавления реактива Б, в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 10 мм относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 710 нм или используя красный светофильтр с максимумом пропускания в области 600–750 нм.

4.3. Определяют калий. Калий определяют на пламенном фотометре, используя светофильтр с максимумом пропускания в области 766–770 нм.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откла-

Таблица 6.23

Массовая доля в почве, млн ⁻¹ (мг/кг)	Допустимые отклонения, %	
	в одной лабора- тории	в разных лабо- раториях
P ₂ O ₅ :		
до 50	30	40
свыше 50 до 100	20	25
свыше 100	15	20
K ₂ O:		
до 50	20	30
свыше 50 до 100	15	25
свыше 100 до 200	10	20
свыше 200	10	15

дывают концентрации P₂O₅ или K₂O в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (млн⁻¹), а по оси ординат — соответствующие им показания фотоэлектроколориметра и пламенного фотометра. Массовую долю P₂O₅ или K₂O в анализируемых почвах определяют непосредственно по градуировочному графику.

За результат анализа принимают значение единичного определения фосфора и калия.

Результат анализа выражают в миллионных долях и округляют до целого числа.

Если результат измерений выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат экстрагирующим раствором. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора в день проведения анализа по растворам сравнения.

5.2. Допускаемые отклонения от аттестованного значения стандартного образца при доверительной вероятности $P = 0,95$ или от среднего арифметического при повторных анализах указаны в табл. 6.23.

6.25. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА ПО МЕТОДУ АРРЕНИУСА В МОДИФИКАЦИИ ВИУА (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26211–84)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения подвижных форм фосфора в бурых и других ненасыщенных основаниями горных почвах, вскрышных и вмещающих породах при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием почв.

Стандарт не распространяется на почвенные горизонты, содержащие карбонаты.

Метод основан на извлечении фосфора из почвы раствором лимонной кислоты с массовой долей 1 % при отношении массы почвы к массе раствора 1 : 10 с последующим определением фосфора в виде синего фосфорно-молибденового комплекса на фотоэлектроколориметре.

Суммарная относительная погрешность метода составляет, %:

- 15 — при массовой доле P_2O в почве до 10 мг/кг ;
- 10 — при массовой доле P_2O в почве от 10 до 40 мг/кг ;
- 7,5 — при массовой доле P_2O в почве св. 40 мг/кг .

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Образцы почвы доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 и хранят в коробках или пакетах. Пробу на анализ из коробки отбирают ложкой или шпателем, предварительно перемешав почву на всю глубину коробки. Из пакетов почву высыпают на ровную поверхность, перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 см и отбирают пробу для анализа не менее чем из пяти мест. Масса пробы — 5 г.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр.

Термостаты с автоматической регулировкой температуры в пределах $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ и $(55 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Взбалтыватель для перемешивания почвы с раствором с возвратно-поступательным движением и частотой колебаний 75 мин^{-1} .

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—88.

Весы квадрантные с устройством пропорционального дозирования ВКПД-40 г с погрешностью не более 2 %.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 %.

Цилиндры вместимостью 50 см³ 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Пипетки вместимостью 10 см³ 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Бюретки вместимостью 100 см³ 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Кассеты десятипозиционные с бутылками молочными, градуированными по ГОСТ 10117—80, или другими емкостями, устойчивыми к действию применяемых реактивов.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Колбы конические вместимостью 250 см³ — ГОСТ 25336—82.

Воронки стеклянные — ГОСТ 25336—82.

Колбы конические вместимостью 100 см³ узкогорлые — ГОСТ 25336—82.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.

Аммоний молибденовокислый — ГОСТ 3765—78, х.ч. или ч.д.а.

Гидрохинон — ГОСТ 19627—74 1-го сорта.

Калий фосфорнокислый однозамещенный — ГОСТ 4198—75, х.ч.

Кислота лимонная — ГОСТ 3652—69, х.ч. или ч.д.а.

Натрий сернистокислый 7-водный — ТУ 6-09—53, ч.д.а., или натрий сернистокислый — ГОСТ 195—77, ч.д.а.

Кислота серная — ГОСТ 4204—77, х.ч. или ч.д.а.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Готовят экстрагирующий раствор — раствор лимонной кислоты с массовой долей 1 % из расчета 10 г лимонной кислоты, взвешенной с погрешностью не более 0,1 г, на 1000 см³ раствора.

3.2. Готовят раствор сернистокислого натрия. 20 г 7-водного сернистого натрия или 10 г безводного сернистокислого натрия, взвешенных с погрешностью не более 0,1 г, рас-

творяют в 80 см³ дистиллированной воды и отфильтровывают через бумажный фильтр.

3.3. Готовят раствор гидрохинона. 0,25 г гидрохинона, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 100 см³ дистиллированной воды и добавляют две капли серной кислоты.

Раствор готовят в день проведения анализа.

3.4. Готовят сульфатмолибденовый реактив. 25 г молибденовокислого аммония, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 825 см³ горячей (80—100 °С) дистиллированной воды. После охлаждения в раствор осторожно небольшими порциями приливают 175 см³ концентрированной серной кислоты.

Реактив хранят в склянке из темного стекла.

3.5. Готовят окрашивающий раствор. Смешивают 300 см³ сульфатмолибденового реактива, 18 см³ раствора гидрохинона и 18 см³ раствора сернистокислого натрия с 2060 см³ дистиллированной воды.

Реактив готовят в день проведения анализа.

3.6. Готовят раствор массовой концентрации Р₂О₅ 0,1 мг/см³. 0,192 г однозамещенного фосфорнокислого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в экстрагирующем растворе, доводя объем в мерной колбе до 1000 см³.

3.7. Готовят растворы сравнения. В мерные колбы вместимостью 250 см³ помещают указанные в табл. 6.24 объемы раствора, приготовленного по п. 3.6. Объемы растворов доводят до метки экстрагирующим раствором и тщательно перемешивают. Растворы сравнения допускается использовать в течение 10 дней.

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа.

Таблица 6.24

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем раствора, приготовленного по п. 3.6, см ³	0	2,5	5,0	7,5	10	15	20	25	30	40
Концентрация Р ₂ О ₅ : в растворах сравнения, мг/дм ³	0	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0	10	12	16
в пересчете на массовую долю в почве, млн ⁻¹ (мкг/кг)	0	10	20	30	40	60	80	100	120	160

Окрашивание растворов сравнения проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Приготавливают вытяжку из почвы. Пробы почвы массой 5 г, взвешенные с погрешностью не более 0,1 г, пересыпают в емкости, установленные в десятипозиционные кассеты или в конические колбы. К пробам приливают дозатором или цилиндром по 50 см³ экстрагирующего раствора. При использовании весов с устройством пропорционального дозирования экстрагента допускается отбор проб почвы массой 4–6 г.

Почву с раствором взбалтывают в течение 4 ч и оставляют на 18–20 ч при температуре (25 ± 2) °С. После этого кассеты встряхивают 2–3 раза вручную и фильтруют суспензии через бумажные фильтры. Фильтраты используют для определения фосфора.

4.2. Определяют фосфор. Отбирают дозатором или пипеткой по 6 см³ фильтратов и растворов сравнения. К пробам приливают дозатором или из бюретки по 24 см³ окрашивающего реактива. Закрывают емкости пробками и выдерживают в термостате в течение 6 ч при температуре (55 ± 2) °С. Затем растворы охлаждают до комнатной температуры. Окрашенные растворы фотометрируют на фотоэлектроколориметре в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 10–20 мм относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 710 нм или используя красный светофильтр с максимумом пропускания в области 600–750 нм.

Допускается фотометрирование растворов на следующий день после термостатирования.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации P_2O_5 в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (млн⁻¹), а по оси ординат — соответствующие им показания фотоэлектроколориметра. Массовую долю P_2O_5 в анализируемых почвах определяют непосредственно по градуировочному графику.

Если результат измерений выходит за пределы градуировочного графика, то определение повторяют, предварительно

Таблица 6.25

Массовая доля P_2O_5 в почве, млн ⁻¹ (мг/кг)	Допускаемые отклонения, %	
	в одной лаборатории	в разных лабораториях
До 10	30	40
Свыше 10—30	20	30
30—40	20	25
Свыше 40	15	20

разбавив фильтрат экстрагирующим раствором. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

За результат анализа принимают значение единичного определения фосфора.

Результат анализа выражают в миллионных долях (млн⁻¹) и округляют до целого числа.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора по растворам сравнения в день проведения анализа.

5.2. Допускаемые отклонения от аттестованного значения стандартного образца при доверительной вероятности $P = 0,95$ или от среднего арифметического при повторных анализах указаны в табл. 6.25.

6.26. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛОВОГО ФОСФОРА И ВАЛОВОГО КАЛИЯ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26261–84)

Настоящий стандарт устанавливает методы определения валового фосфора и валового калия в почвах естественного и нарушенного сложения во вскрышных и вмещающих породах.

Стандарт применяется при выполнении почвенных, агрохимических и мелиоративных обследований и при оценке пригодности нарушенного плодородного слоя почв для землевания.

Стандарт не распространяется на почвы с массовой долей органического вещества более 25 %, а для метода определения калия также и на почвы с массовой долей карбоната кальция более 40 % и с массовой долей водорастворимых солей более 1 %.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Почву, поступающую на анализ, необходимо предварительно довести до воздушно-сухого состояния, измельчить, пропустить через сито с круглыми отверстиями диаметром 142 мм, хорошо перемешать и распределить по ровной поверхности слоем толщиной не более 1 см. Аналитическую пробу массой 10 г отбирают ложкой или шпателем не менее чем из пяти разных мест, равномерно расположенных по площади, на всю глубину слоя. Затем пробу измельчают при помощи любого устройства, не загрязняющего почву, до состояния пудры; при этом почва не должна царапать кожу при втирании.

Из аналитической пробы берут две навески почвы для определения гигроскопической влаги по ГОСТ 5180—75.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр — ГОСТ 12083—78 или другие аналогичные приборы, позволяющие работать в интервале длин волн 360—420 нм и выше 650 нм.

Фотометр пламенный — ГОСТ 22744—77 со светофильтрами, пропускающими аналитические линии калия 766,5 и 769,9 нм.

Плитка электрическая — ГОСТ 306—76 или колбонагреватель.

Плитка электрическая с закрытой эбонитовой поверхностью.

Печь муфельная с терморегулятором, температурой нагрева до 1000 °С.

Шкаф сушильный с терморегулятором.

Баня водяная.

Весы лабораторные 2-го класса точности с предельной нагрузкой 200 г и весы лабораторные с предельной нагрузкой 500 г — ГОСТ 24104—80.

Очки защитные.

Перчатки резиновые кислото- и щелочестойкие.

Палочки, пестики, промывалки стеклянные.

Стеклянные часы.

Ступка яшмовая или халцедоновая с пестиком.

Сита с сетками 1 и 2 — ГОСТ 3584—73.

Асбест листовой толщиной 0,5 см.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.

Фильтры беззольные, белая и синяя лента.

Бюретки из полиэтилена с погрешностью дозирования $\pm 0,25$ мл.

Дозаторы ШД-115 и ДАЖ-115 или бюретки и пипетки 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Колбы и цилиндры мерные — ГОСТ 1770—74, наливные.

Стаканы, воронки, колбы плоскодонные и Кельдаля — ГОСТ 25336—82.

Тигли фарфоровые высотой 4—5 см — ГОСТ 9147—80.

Чашки из фторопласта с крышками, диаметром 5—9 см.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

Алюминий сернокислый — ГОСТ 3758—75.

Алюминий хлористый 6-водный — ГОСТ 3759—75, х.ч.

Аммиак водный — ГОСТ 3760—79, раствор с массовой долей 10 %.

Аммоний ванадиевокислый — ГОСТ 9336—75.

Аммоний молибденовокислый — ГОСТ 3765-78.

Аммоний углекислый — ГОСТ 3770—75, раствор с массовой долей 10 %.

Аммоний хлористый — ГОСТ 3773—72, х.ч.

Калий сурьмяновиннокислый.

Калий фосфорнокислый однозамещенный — ГОСТ 4198—75, х.ч.

Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч.

Кальций углекислый — ГОСТ 4530—76, х.ч.

Кислота азотная — ГОСТ 4461—77, раствор с объемной долей 50 и 5 %.

Кислота аскорбиновая, раствор с массовой долей 1 %; готовят в день анализа.

Кислота серная — ГОСТ 4204—77, раствор с (1/2 H_2SO_4) = = 2,5 моль/л, раствор с массовой долей 10 %.

Кислота соляная — ГОСТ 3118—77, раствор с (HCl) = = 0,025 моль/л, раствор с объемной долей 50 %.

Кислота фтористоводородная — ГОСТ 10484—78.

Кислота хлорная, раствор с массовой долей 50 %.

Метиловый красный — ГОСТ 5853—51, спиртовой раствор с массовой долей 0,4 %.

Фенолфталеин — ГОСТ 5850—72, спиртовой раствор с массовой долей 0,1 %; готовят по ГОСТ 4919.1—77.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготавливают раствор с массовой концентрацией пятиокси фосфора 0,1 мг/мл. (0,1917 \pm 0,0015) г фосфорнокислого однозамещенного калия растворяют в небольшом объеме

ме дистиллированной воды и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 мл. Добавляют 10 мл раствора с массовой долей серной кислоты 10 %, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения раствора 2 мес.

3.2. Приготавливают раствор с массовой концентрацией пятиокси фосфора 0,01 мг/мл. Раствор с массовой концентрацией пятиокси фосфора 0,1 мг/мл разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой в 10 раз. Хранят раствор не более 5 дней.

3.3. Приготавливают раствор с массовой концентрацией калия 500 мкг/мл. $(0,9533 \pm 0,0015)$ г хлористого калия растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения раствора 1 мес.

3.4. Приготавливают смешанный молибденосурьмяный окрашивающий реактив. 6 г молибденовокислого аммония и 0,15 г сурьмяновиннокислого калия растворяют в 100 мл дистиллированной воды, нагретой до 60 °С. Если необходимо, раствор фильтруют. Раствор охлаждают до комнатной температуры, добавляют 500 мл серной кислоты с молярной концентрацией $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2,5$ моль/л и доливают дистиллированной водой до 1 л. В темной склянке раствор можно хранить до 1 мес.

3.5. Приготавливают раствор А. 10 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 мл дистиллированной воды, нагретой до 60 °С. К раствору медленно при перемешивании добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты и охлаждают раствор до комнатной температуры; если необходимо, фильтруют.

3.6. Приготавливают раствор Б. 0,30 г ванадиевокислого аммония растворяют в 50 мл дистиллированной воды, нагретой до 60 °С. Раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют 50 мл раствора с объемной долей азотной кислоты 5 %.

3.7. Приготавливают смешанный молибденованадатный окрашивающий реактив.

К раствору Б небольшими порциями, при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой, приливают раствор А. Затем к смеси добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты и снова перемешивают раствор стеклянной палочкой. В темной склянке раствор можно хранить 1 мес.

3.8. Приготавливают суспензию гидроокси алюминия. В 200 мл дистиллированной воды, подкисленной соляной кисло-

той до изменения окраски индикаторной бумаги, соответствующей рН 2–3, и нагретой до 50–60 °С, растворяют 100 г сернокислого алюминия или 100 г хлористого алюминия, если необходимо, фильтруют. В прозрачный раствор небольшими порциями добавляют, при перемешивании стеклянной палочкой, раствор с массовой долей углекислого аммония 10 % до прекращения выпадения осадка, а затем еще избыток 1–2 мл. Суспензию охлаждают до комнатной температуры и используют для пропитывания беззольных фильтров с синей лентой.

3.9. Приготавливают серию растворов сравнения для определения фосфора по молибденофосфорной сини. В восемь мерных колб вместимостью по 100 мл каждая из бюретки наливают разные объемы раствора с массовой концентрацией пятиокси фосфора 0,01 мг/мл: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0 мл. В каждую колбу до 3/4 объема наливают соляную кислоту с молярной концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,025$ моль/л. Далее проводят все операции, как изложено при описании указанного метода определения фосфора в почве.

3.10. Приготавливают серию растворов сравнения для определения фосфора молибденованадатным методом. В семь мерных колб вместимостью по 50 мл каждая из бюретки наливают разные объемы раствора с массовой концентрацией пятиокси фосфора 0,1 мг/мл: 0; 0,5; 1,0; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 мл. Затем в каждую колбу приливают по 2,5 мл концентрированной азотной кислоты. Далее проводят все операции, как указано при описании данного метода определения фосфора в почве.

3.11. Приготавливают серию растворов сравнения для определения калия методом фотометрии пламени. В шесть мерных колб вместимостью по 100 мл каждая из бюретки наливают разные объемы раствора с массовой концентрацией калия 500 мкг/мл: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 мл. При разложении почвы фтористоводородной кислотой в каждую колбу добавляют по 113 мл раствора с объемной долей соляной или азотной кислоты 50 %. Затем в каждую колбу вводят рассчитанный объем раствора с массовой долей аммиака 10 %, необходимый для нейтрализации введенной кислоты, а также все реактивы, которые добавляют к фильтрату почвы при этом методе. При разложении почвы спеканием по методу Бурьянова в каждую колбу вводят все реактивы, добавляемые к фильтрату почвы при этом методе. Растворы доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают и вводят в распылитель пламенного фотометра. В зависимости от раз-

решающей способности используемого прибора допускается для растворов сравнения использовать концентрации калия большего или меньшего диапазона.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Разложение почвы фтористоводородной кислотой для определения калия и фосфора в одной навеске. Все работы с фтористоводородной кислотой проводят в вытяжном шкафу в резиновых перчатках. Вытяжная система должна иметь хорошую вентиляцию. Стеклоянную поверхность вытяжных шкафов необходимо смазывать парафином или вазелином.

Навеску почвы 1,0–2,0 г взвешивают на лабораторных весах в предварительно взвешенном фарфоровом тигле высотой 4–5 см. Тигель с почвой помещают в холодную муфельную печь и постепенно нагревают до 500 °С. При этой температуре почву прокаливают в течение 3 ч до озоления органического вещества, а затем охлаждают до комнатной температуры. Прокаленную почву количественно переносят во фторопластовую чашку. Оставшиеся частицы почвы смывают с тигля 1–2 мл дистиллированной воды и также переносят в чашку.

В чашку из бюреток приливают 15 мл фтористоводородной кислоты и 5 мл концентрированной азотной кислоты и закрывают ее крышкой из фторопласта. Чашку помещают на электроплитку, покрытую слоем асбеста, на 30 мин, после чего с чашки снимают крышку и выпаривают кислоты из почвы почти досуха. Затем в чашку добавляют еще 1 мл концентрированной азотной и 10 мл фтористоводородной кислоты и повторяют всю операцию. Почву необходимо обработать фтористоводородной и азотной кислотами еще раз, если при выпаривании второй порции на дне чашки останутся неразложившиеся частицы почвы.

После полного разложения почвы содержимое чашки выпаривают досуха. Сухой остаток в чашке обрабатывают 2 раза, используя по 10 мл концентрированной азотной кислоты, каждый раз выпаривая кислоту досуха, чтобы удалить фторид-ион.

При определении фосфора методом молибденофосфорной сини остаток в чашке растворяют в соляной кислоте (раствор с объемной долей 50 %). При определении фосфора молибденованадатным методом — в азотной кислоте (раствор с объемной долей 50 %). Для растворения остатка в чашку прили-

вают 5 мл соответствующей кислоты, закрывают часовым стеклом и нагревают на электроплитке 5 мин. Затем снимают стекло, приливают 15 мл горячей дистиллированной воды и содержимое чашки фильтруют через беззольный фильтр в мерную колбу вместимостью 100 мл. Чашку, стекло и фильтр промывают несколько раз горячей дистиллированной водой с 1–2 каплями соответствующей кислоты. Раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. В растворе определяют фосфор и калий. Одновременно проводят контрольный анализ без почвы.

4.2. Разложение почвы спеканием без применения платиновой посуды по методу Бурьянова для определения калия. Навеску почвы 0,2–0,25 г взвешивают на лабораторных весах и переносят в чистую яшмовую или халцедоновую ступку с гладкой поверхностью. Добавляют равное количество хлористого аммония и тщательно перемешивают смесь пестиком. Затем к смеси порциями добавляют 2 г углекислого кальция, тщательно перетирая его с почвой. На дно фарфорового тигля высотой 4–5 см помещают 3–4 прокладки в виде кружков, вырезанных из сухого беззольного фильтра с синей лентой, пропитанного суспензией гидроокиси алюминия, приготовленной по п. 3.8. Затем в тигель помещают сухой бумажный конус, пропитанный той же суспензией.

Для приготовления прокладок плотные беззольные фильтры с синей лентой по одному опускают в суспензию гидроокиси алюминия; не давая стечь осадку, помещают их в сушильный шкаф на фильтровальную бумагу и просушивают при температуре не выше 70 °С. Для приготовления прокладок в виде конусов два фильтра складывают вместе, свертывают в виде конуса, подгоняют по размеру тигля, в котором будет происходить спекание, и опускают в суспензию. При последующем высушивании в сушильном шкафу конус не должен терять свою форму. Для приготовления более плотной прокладки допускается вторичная обработка в суспензии уже пропитанного и высушенного конуса или фильтрата. Размер прокладок-кружков должен соответствовать диаметру дна тигля. В конусе переносят почву, перетертую с плавнем. Тигель осторожно постукивают о поверхность стола, чтобы уплотнить смесь почвы с плавнем. Чтобы на ступке не оставалось частичек почвы, в нее снова помещают 0,5 г углекислого кальция и, пользуясь пестиком, тщательно протирают поверхность ступки. Углекислый кальций из ступки перено-

сят в конус и распределяют сверху смеси почвы с плавнем. Тигель ставят в холодную муфельную печь с терморегулятором, постепенно нагревают до $250-300^{\circ}\text{C}$ и выдерживают при этой температуре 30 мин. Затем увеличивают нагрев и прокаливают тигель при температуре $800-900^{\circ}\text{C}$ в течение 1–1,5 ч. Готовый спек охлаждают, вынимают из тигля и переносят в стакан, куда приливают 25–30 мл горячей дистиллированной воды. Стакан ставят на горячую водяную баню и через 15–20 мин стеклянным пестиком осторожно измельчают спек в однородную массу. Если частички спека разминаются с трудом, то нагревание на бане повторяют, а затем продолжают измельчение спекшейся массы. Стеклянный пестик в течение всей операции из стакана не вынимают. Раствор из стакана фильтруют через беззольный фильтр с белой лентой, не перенося основную массу осадка на фильтр. Фильтрат собирают в стакан вместимостью 500 мл. Осадок промывают порциями по 25 мл горячей дистиллированной воды, каждый раз сливая на фильтр отстоявшуюся жидкость, по возможности не взмучивая осадка. Собирают 400 мл фильтрата, который используют для определения калия методом фотометрии пламени.

Чтобы проверить полноту спекания, осадок в стакане и на фильтре растворяют в 10–15 мл соляной кислоты (раствор с объемной долей 50 %) при нагревании на водяной бане в вытяжном шкафу. При полном спекании в стакане должны отсутствовать песчинки, которые издадут скребущий звук при перемешивании раствора стеклянным пестиком. После проверки раствор отбрасывают. Если спекание неполное, то операцию разложения почвы повторяют. Одновременно проводят контрольный анализ без почвы.

4.3. Разложение почвы обработкой кислотами для определения фосфора по методу Гинзбург. Навеску почвы от 0,5 до 0,1 г взвешивают на лабораторных весах и переносят в колбу Кьельдаля или плоскодонную колбу вместимостью 100 мл. Почву смачивают несколькими каплями дистиллированной воды и приливают 8 мл концентрированной серной кислоты и 0,5–0,8 мл раствора с массовой долей хлорной кислоты 50 %. Горло колбы закрывают маленькой воронкой, которая служит холодильником, и оставляют на 30–60 мин или на ночь. Разложение почвы кислотами в присутствии хлорной кислоты необходимо вести в защитных очках. Колбу ставят на колбонагреватель или на электрическую плитку в вытяжной шкаф и нагревают раствор до кипения. Разложение почвы ведут до тех пор, пока раствор над осадком почвы

не станет бесцветным, после чего продолжают нагревание еще 5–10 мин. При полном разложении остаток почвы должен иметь белесый цвет со слегка желтоватым или сероватым оттенком. После полного разложения почвы раствор охлаждают и в колбу осторожно по стенке приливают 20–30 мл дистиллированной воды. Суспензию перемешивают и вместе с остатком почвы переносят в мерную колбу вместимостью 200 или 250 мл. Колбу, в которой вели разложение, несколько раз обмывают теплой дистиллированной водой, приливая ее к основному раствору в мерной колбе. Раствор охлаждают до комнатной температуры, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Затем фильтруют раствор через сухой фильтр с белой лентой в чистую сухую колбу. Осадок не промывают и отбрасывают. В фильтрате определяют фосфор фотометрическим методом. Одновременно проводят контрольный анализ с одними реактивами без почвы.

4.4. Определение фосфора по молибденофосфорной сини.

Из солянокислого фильтрата, полученного после разложения почвы по п. 4.1, или из фильтрата, полученного после разложения почвы по п. 4.3, берут 5 мл раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до 3/4 объема колбы и медленно, при перемешивании круговыми движениями, в колбу вливают 16 мл смешанного молибденосурьмяного окрашивающего реактива, приготовленного по п. 3.4. Через 1–2 мин добавляют 2 мл свежеприготовленного раствора с массовой долей аскорбиновой кислоты 1 % и снова хорошо перемешивают круговыми движениями. Раствор доливают до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют на 10–15 мин для образования устойчивой окраски. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют относительно нулевого раствора при длине волны 650 нм и выше. Одновременно проводят контрольный анализ на чистоту реактивов.

4.5. Определение фосфора в виде молибденованадатфосфорного соединения. Из азотнокислого фильтрата, полученного после разложения почвы по п. 4.1, или из фильтрата, полученного после разложения почвы по п. 4.3, берут 25 мл раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Добавляют 2,5 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют раствор дистиллированной водой до 30–35 мл. Затем медленно вводят 10 мл окрашивающего молибденованадатного реактива, приготовленного по п. 3.7, доливают до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют

на 10–15 мин для образования устойчивой окраски. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют относительно нулевого раствора при длине волны 360–420 нм. Одновременно проводят контрольный анализ на чистоту реактивов.

При определении фосфора обоими методами допускается увеличение или уменьшение объемов анализируемого раствора при условии, чтобы погрешность дозирования не превышала $\pm 0,05$ мл и чтобы общий объем окрашенного раствора оставался таким, как указано при описании метода.

4.6. Определение калия. Из фильтрата, полученного после разложения почвы по п. 4.1, берут 25 мл раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доливают дистиллированной водой до половины колбы и добавляют 1 каплю спиртового раствора с массовой долей метилового красного 0,4 %. Затем в колбу по каплям, при перемешивании круговыми движениями, вводят раствор с массовой долей аммиака 10 % до перехода окраски индикатора в желтую и выпадения обильного осадка гидрооксидов. После этого содержимое колбы доливают до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют на 20–30 мин, чтобы осадок осел на дно колбы. Осторожно, не взмучивая осадка, сливают прозрачный отстоявшийся раствор в сухой стаканчик вместимостью 25 мл и вводят в распылитель пламенного фотометра. Одновременно проводят контрольный анализ.

Фильтрат, полученный после разложения почвы по п. 4.2, нагревают в стакане до 70–80 °С, добавляют 1–2 капли фенолфталеина и по каплям, перемешивая раствор стеклянной палочкой, вводят раствор с массовой долей аммиака 20 % до явно розовой окраски. После этого для осаждения избытка кальция приливают 35 мл раствора с массовой долей углекислого аммония 10 %, перемешивают, кипятят раствор 5 мин и оставляют на 30 мин на горячей водяной бане. Затем раствор охлаждают и отфильтровывают осадок через беззольный фильтр с белой лентой. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 500 мл, осадок промывают 8–10 раз холодной прокипяченной дистиллированной водой, собирая промывные воды в ту же колбу; осадок отбрасывают. Раствор в мерной колбе доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают, затем наливают его в сухой стаканчик вместимостью 25 мл и определяют калий на пламенном фотометре. Одновременно проводят контрольный анализ.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Расчет валового фосфора. Для расчета валового фосфора в почве строят градуировочные графики. При построении графика по оси ординат откладывают значения измеренных оптических плотностей в растворах сравнения, приготовленных по п.п. 3.9 или 3.10, а по оси абсцисс — соответствующие массовые концентрации пятиокси фосфора: для определения по молибденофосфорной сини — 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 мкг/мл; для определения молибденованадатным методом — 1,0; 2,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30 мкг/мл. Градуировочные графики строят в день анализа так, чтобы усредняющая линия проходила как можно ближе к точкам, полученным в результате единичного измерения растворов сравнения. По графику находят массовые концентрации пятиокси фосфора во взятом для анализа растворе и вычисляют валовый фосфор в почве (P_2O_5) в процентах по формуле

$$P_2O_5 = \frac{c \cdot V_1 \cdot 100 \cdot V_3}{1\,000\,000 \cdot V_2 \cdot m} = \frac{c \cdot V_1 \cdot V_3}{10\,000 \cdot V_2 \cdot m},$$

где c — массовая концентрация пятиокси фосфора, найденная по графику, мкг/мл; V_1 — объем раствора после разложения почвы, мл; V_2 — объем раствора, взятый на анализ, мл; V_3 — вместимость мерной колбы, мл; m — масса сухой почвы, г; 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы; 1 000 000 — коэффициент пересчета микрограммов в граммы.

Из полученного результата вычитают результат контрольного анализа.

5.2. Расчет валового калия. Для расчета валового калия в почве строят градуировочный график. При построении графика по оси абсцисс откладывают массовые концентрации калия в растворах сравнения, приготовленных по п. 3.11: 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30 мкг/мл, а по оси ординат — соответствующие им показания фотометра в микроамперах. Градуировочный график строят в день анализа. По графику находят массовую концентрацию калия в мкг/мл анализируемого раствора и вычисляют валовый калий в почве (K_2O) в процентах по формуле

$$K_2O = \frac{c \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot 100 \cdot 1,203}{V_2 \cdot m \cdot 1\,000\,000} = \frac{c \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot 1,203}{V_2 \cdot 10\,000},$$

где c — массовая концентрация калия, найденная по графику, мкг/мл; V_1 — объем раствора после разложения почвы, мл; V_2 — объем раствора после разложения почвы, мл; V_3 —

вместимость мерной колбы, мл; m — масса сухой почвы, г; 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы; 1 000 000 — коэффициент пересчета микрограммов в граммы; 1,203 — коэффициент пересчета на окись калия.

Из полученного результата вычитают результат контрольного анализа.

5.3. Массу сухой почвы (m) в граммах вычисляют по формуле

$$m = \frac{m_1}{1 + 0,01 \cdot W_r},$$

где m_1 — масса воздушно-сухой почвы, г; W_r — гигроскопическая влага, %.

5.4. За окончательный результат анализа принимают единичные определения. Допустимые расхождения между результатами двух анализов при оперативном контроле воспроизводимости измерений в одной пробе, выполненных в одной лаборатории (d) и разных лабораториях (D) с доверительной вероятностью $P = 0,95$, не должны превышать следующих значений:

$$\left. \begin{array}{l} d = 0,005 + 0,1x \\ D = 0,007 + 0,14x \end{array} \right\} \text{ для } P_2O_5,$$
$$\left. \begin{array}{l} d = 0,08 + 0,17x \\ D = 0,05 + 0,13 \end{array} \right\} \text{ для } K_2O,$$

где x — среднее арифметическое значение сравниваемых результатов измерений, %.

6.27. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА И КАЛИЯ В ПОЧВАХ ПО МЕТОДУ ЭГНЕРА–ДОМИНГО (АЛ-МЕТОД) (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ОСТ 46 43–76)

Настоящий стандарт распространяется на анализы почв, выполняемые при почвенно-агрохимическом обследовании сельскохозяйственных угодий и проведении полевых опытов с удобрениями и другими средствами химизации.

Метод основан на извлечении подвижных форм фосфора и калия из почв буферным раствором с pH 3,7, содержащим

молочную кислоту, уксусную кислоту и уксуснокислый аммоний, при соотношении почва: раствор 1 : 20. Фосфор в вытяжке определяют фотоколориметрически в виде молибденовой сини, калий — пламенно-фотометрически.

1. ОТБОР ПРОБЫ ПОЧВЫ ДЛЯ АНАЛИЗА

Образцы почвы, поступающие на анализ, необходимо предварительно довести до воздушно-сухого состояния, измельчить и пропустить через сито с круглыми отверстиями диаметром 2 мм.

Если образец поступает на анализ в коробке, то перед отбором пробы почву следует тщательно перемешать ложкой или шпателем на всю глубину коробки. Проба для анализа отбирается ложкой или шпателем не менее чем из пяти разных мест, равномерно распределенных по площади коробки.

Если образец поступает на анализ в мешках или пакетах, почву высыпают на бумагу, хорошо перемешивают, распределяют по бумаге слоем толщиной не более 1 см и отбирают ложкой или шпателем пробу для анализа не менее чем из пяти разных мест.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Банки бытовые вместимостью 200 мл — ГОСТ 5717—70 или другие технологические емкости из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов.

Кассеты десятипозиционные под банки бытовые.

Дозатор для прибавления 100 мл экстрагирующего раствора к почве. Погрешность дозирования не более 2 %.

Ротатор Р-120 для взбалтывания почвы с раствором с оборотом на 360° или ротатор-взбалтыватель с вращением под углом 45°, или встряхиватель с возвратно-поступательным движением.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Дозатор для отбора 10 мл вытяжки для определения фосфора.

Погрешность дозирования не более 1 %.

Фотоколориметр с прочной кюветой.

Фотометр пламенный. Допустимо использование пламени: пропан — бутан — воздух, сетевой газ — воздух, бензин — воздух.

Молочная кислота, 40 %-ная — ТУ 6-09-3372—73 или ТУ 6-09-1269—71, или 80 %-ная — ТУ 6-09-298—70, не содержащая фосфора и калия.

Натрия гидроокись — ГОСТ 4328—66, х.ч. или ч.д.а., 0,1 н. титрованный раствор.

Фенолфталеин — ГОСТ 5253—72, 1 %-ный раствор в 95 %-ном этиловом спирте.

Уксусная кислота — ГОСТ 61—75, х.ч. или ч.д.а., ледяная.

Аммоний уксуснокислый — ГОСТ 3117—68, х.ч. или ч.д.а.

Аммоний молибденовокислый — ГОСТ 3765—72, х.ч. или ч.д.а.

Олово двухлористое, 2-водное — ГОСТ 36—67, х.ч. или ч.д.а.

Этилендиамин — N, — N, — N', — N'-тетрауксусной кислоты динатриевая соль, 2-водная (трилон Б) — ГОСТ 10652—73, х.ч. или ч.д.а.

Муравьиная кислота — ГОСТ 5848—73, х.ч. или ч.д.а.

Калий сурьмяновиннокислый — МРТУ 6-09-3790—67, ч., 0,5 %-ный раствор.

Глицерин — ГОСТ 6259—75.

Соляная кислота — ГОСТ 3118—67, х.ч. или ч.д.а., концентрированная.

Аскорбиновая кислота — ГОСТ 4815—76.

Калий фосфорнокислый однозамещенный — ГОСТ 4198—75, х.ч.

Калий хлористый — ГОСТ 4234—69, х.ч.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

Бумага фильтровальная, проверенная на отсутствие загрязнений фосфором и калием.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Определение концентрации молочной кислоты. 5 мл 40 %-ной молочной кислоты отбирают пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Отбирают 5 мл полученного раствора в коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 50 мл дистиллированной воды, две капли 1 %-ного раствора фенолфталеина и оттитровывают 0,1 н раствором гидроокиси натрия до слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. Нормальность исходной 40 %-ной молочной кислоты рассчитывают по формуле

$$X = N \times B \times 4,$$

где X — нормальность исходного 40 %-ного раствора молочной кислоты, мг · экв/мл; N — нормальность раствора гидроокиси натрия, мг · экв/мл; B — объем раствора гидроокиси

натрия, пошедший на титрование, мл; 4 — коэффициент, учитывающий разбавление молочной кислоты и объем разбавленного раствора, взятый на титрование.

3.2. Приготовление экстрагирующего раствора. 7,7 г уксуснокислого аммония растворяют в 500 мл дистиллированной воды, прибавляют к полученному раствору 17,4 мл ледяной уксусной кислоты и 100 мг · экв молочной кислоты в виде 40 %-ного реактива. Затем доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой и перемешивают. Погрешность измерения объема не более 2 %. Объем 40 %-ной молочной кислоты (в мл) рассчитывают по формуле

$$X = 100/N,$$

где X — объем 40 %-ной молочной кислоты, содержащий 100 мг · экв данного вещества, мл; 100 — число мг · экв; N — нормальность 40 %-ной молочной кислоты, мг · экв/мл.

Полученный экстрагирующий раствор имеет концентрацию 0,1 н. по молочной кислоте, 0,3 н. по уксусной кислоте и 0,1 н. по уксуснокислому аммонiu. Раствор используют в день приготовления.

Допускается предварительное приготовление раствора с концентрациями компонентов в 10 раз выше указанных, т.е. раствор 1 н. по молочной кислоте, 3 н. по уксусной кислоте и 1 н. по уксусному аммонiu. Такой концентрированный раствор можно хранить в течение месяца. Перед получением вытяжек из почв этот раствор разбавляют в 10 раз дистиллированной водой.

3.3. Приготовление 5 %-ного раствора молибденовокислого аммония. 50 г молибденовокислого аммония растворяют в 800 мл дистиллированной воды, нагретой до 80 °С, и после охлаждения до комнатной температуры доводят объем полученного раствора до 1 л. Хранят в хорошо закрытой склянке из темного стекла.

3.4. Приготовление 0,33 %-ного раствора молибденовокислого аммония. Разбавляют 5 %-ный раствор молибденовокислого аммония дистиллированной водой в отношении 1 : 14. Раствор готовят в день проведения анализа.

3.5. Приготовление восстанавливающего раствора для определения фосфора по методу 1. 1,25 г аскорбиновой кислоты и 0,35 г хлористого олова растворяют в 50 мл концентрированной соляной кислоты (плотность раствора не менее 1,17 г/см³) и доводят объем полученного раствора до 100 мл дистиллированной водой. Раствор готовят в день проведения анализа.

3.6. Приготовление восстанавливающего раствора или определение фосфора по методу 2.

3.6.1. Готовят раствор аскорбиновой кислоты.

60 г аскорбиновой кислоты и 100 мг трилона Б растворяют в 800 мл дистиллированной воды, прибавляют 4 г муравьиной кислоты и доводят объем полученного раствора дистиллированной водой до 1 литра. Полученный раствор можно хранить в хорошо закрытой склянке из темного стекла в течение месяца.

3.6.2. Готовят раствор хлористого олова. 70 г двуххлористого олова растворяют в 500 мл глицерина при энергичном перемешивании и разбавляют полученный раствор дистиллированной водой до объема 1 литр. В хорошо закрытой склянке из темного стекла полученный реактив можно хранить в течение месяца.

3.6.3. Готовят рабочий восстанавливающий раствор. Раствор аскорбиновой кислоты, приготовленный по пункту 3.6.1, раствор двуххлористого олова, приготовленный по пункту 3.6.2, и концентрированную соляную кислоту смешивают в отношении 1:1:2. Раствор можно хранить в склянке из темного стекла при комнатной температуре в течение суток, в холодильнике — до 2 сут.

3.7. Приготовление окрашивающего раствора при определении фосфора по методу 3.

3.7.1. Готовят молибденовый раствор. 20 г молибденово-кислого аммония растворяют в 300 мл дистиллированной воды. 100 мл 0,5 %-ного раствора сурьмяновиннокислого калия вливают при перемешивании в 450 мл 10 н. серной кислоты. Полученный раствор вливают при перемешивании в раствор молибденовокислого аммония и разбавляют полученную смесь дистиллированной водой до объема 1 л. Хранят реактивы в посуде из темного стекла.

3.7.2. Готовят рабочий окрашивающий раствор. 1,5 г аскорбиновой кислоты растворяют в 100 мл молибденового раствора, приготовленного по пункту 3.7.1. Раствор готовят в день проведения анализа.

3.8. Приготовление образцовых растворов для определения фосфора и калия.

3.8.1. Готовят исходный образцовый раствор. 0,192 г однозамещенного фосфата калия и 0,053 г хлористого калия растворяют в экстрагирующем рабочем растворе. Полученный исходный раствор содержит 0,1 мг/мл P_2O_5 и 0,1 мг/мл K_2O .

3.8.2. Готовят рабочую шкалу образцовых растворов. В

Таблица 6.26

Характеристика раствора	Номер образцового раствора								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем исходного раствора, мл	0	10	25	50	75	100	150	200	250
Содержание P_2O_5 или K_2O , мг/кг почвы	0	20	50	100	150	200	300	400	500

мерные колбы вместимостью 1 литр отбирают количества исходного образцового раствора, указанные в табл. 6.26.

Растворы в колбах доводят до метки экстрагирующим раствором и используют для калибровки фотоэлектроколориметра и пламенного фотометра.

В день анализа отбирают из рабочей шкалы образцовых растворов для калибровки фотоэлектроколориметра пробы такого же объема, как и для анализируемых почвенных вытяжек. Окрашивают образцовые растворы при определении фосфора так же, как и вытяжки из почв.

4.1. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Получают вытяжку из почвы. Пробу почвы массой 5 г взвешивают с погрешностью не более 0,1 г. Пробы помещают в бытовые банки или другие технологические емкости в десятипозиционных кассетах и приливают к пробам дозатором по 100 мл экстрагирующего раствора. Перемешивают почвы с раствором в течение 4 ч и отфильтровывают вытяжки через двойные бумажные фильтры. Полученные вытяжки используют для определения фосфора и калия.

4.2. Определяют калий в вытяжке из почв. Содержание калия определяют на пламенном фотометре, непосредственно вводя в пламя анализируемую вытяжку из почвы. Используют светофильтр, пропускающий аналитические линии калия 766,5 и 769,9 нм.

4.3. Определяют фосфор в вытяжке из почвы по методу 1. Отбирают дозатором 10 мл вытяжки из почвы, прибавляют 15 мл 0,33 %-ного раствора молибденовокислого аммония (п. 3.4) и 1 мл восстанавливающего раствора (п. 3.5). Раствор перемешивают, оставляют на 10 мин, а затем фотоколориметрируют при красном светофильтре в проточной кювете.

4.4. Определение фосфора в вытяжке из почвы по методу 2. Отбирают дозатором 10 мл вытяжки из почвы и доводят объем дистиллированной водой до 25 мл. Прибавляют 1 мл 5 %-ного молибденовокислого аммония (п. 3.3) и 1 мл рабоче-

го восстанавливающего раствора (п. 3.6.3). Раствор хорошо перемешивают, оставляют на 10 мин и фотоколориметрируют в проточной кювете при красном светофилтре.

4.5. Определяют фосфор в вытяжке из почвы по методу 3. Отбирают дозатором 5 мл вытяжки из почвы, прибавляют 20 мл дистиллированной воды и перемешивают. К разбавленной вытяжке прибавляют 3 мл окрашивающего раствора (п. 3.7.2) и через 20 мин фотоколориметрируют окрашенный раствор в проточной кювете при красном сфетофилтре.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание фосфора и калия в анализируемых почвах определяют по расчетной шкале образцовых растворов непосредственно в мг на 1 кг почвы.

Допустимые расхождения результатов анализа приведены в табл. 6.27.

Таблица 6.27

Содержание P_2O_5 , мкг/кг почвы	Допустимые отклонения от среднего при повторных определениях, %		Содержание K_2O , мкг/кг почвы	Допустимые отклонения от среднего при повторных определениях, %	
	в одной лаборатории	в разных лабораториях		в одной лаборатории	в разных лабораториях
До 30	20	35	До 80	15	20
Свыше 30	15	25	Свыше 80 до 120	15	15
			Свыше 120 до 170	10	15
			Свыше 170	10	15

6.28. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО КАЛИЯ ПО МЕТОДУ МАСЛОВОЙ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26210–84)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения обменного калия в дерново-подзолистых, серых лесных почвах, черноземах, красноземах и других почвах, вскрышных и вмещающих породах при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием почв.

Метод основан на извлечении калия из почвы раствором уксуснокислого аммония молярной концентрации $c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 1 \text{ моль/дм}^3$ с последующим определением калия на пламенном фотометре.

Суммарная погрешность метода, выраженная коэффициентом вариации, при массовой доле K_2O в почве до 400 мгн^{-1} (мкг/кг) составляет 5 %.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Образцы почвы доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм и хранят в коробках или пакетах. Пробу на анализ из коробки отбирают ложкой или шпателем, предварительно перемешав почву на всю глубину коробки. Из пакетов почву высыпают на ровную поверхность, хорошо перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 см и отбирают пробу не менее чем из пяти мест. Масса пробы 5 г.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Фотометр пламенный с использованием газовой смеси состава: пропан – бутан – воздух, сетевой газ – воздух.

pH-метр.

Ротатор для перемешивания почвы с раствором с оборотом на 360° и частотой вращения $30–40 \text{ мин}^{-1}$ или взбалтыватель с возвратно-поступательным движением с частотой колебаний 75 мин^{-1} .

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г – ГОСТ 24104–88.

Весы квадрантные с устройством пропорционального дозирования ВКПД-40 г с погрешностью не более 2 %.

Дозатор с погрешностью дозирования не более 1 %.

Цилиндры вместимостью 50 см^3 2-го класса точности – ГОСТ 1770–74.

Кассеты десятипозиционные с банками бытовыми – ГОСТ 5717–81 или другими емкостями из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности – ГОСТ 1770–74.

Колбы конические вместимостью 250 см^3 – ГОСТ 25226–82.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.
 Аммиак водный — ГОСТ 3760—79, ч.д.а., раствор с массовой долей 10 %.
 Аммоний уксуснокислый — ГОСТ 3117—79, х.ч. или ч.д.а.
 Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч.
 Кислота уксусная — ГОСТ 61—75, х.ч. или ч.д.а., раствор с массовой долей 10 %.
 Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготавливают экстрагирующий раствор — раствор уксуснокислого аммония молярной концентрации $c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 1 \text{ моль/дм}^3$ с рН 6,7—7,0. 77 г уксуснокислого аммония, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1000 см³. рН раствора определяют с помощью рН-метра. Значение рН доводят до требуемого значения 10 %-ным раствором уксусной кислоты или 10 %-ным раствором аммиака.

3.2. Приготавливают раствор массовой концентрации K_2O 0,5 мг/см³. 0,791 г хлористого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в экстрагирующем растворе, доводя объем в мерной колбе до 1000 см³. Полученный раствор тщательно перемешивают.

3.3. Приготавливают растворы сравнения. В мерные колбы вместимостью 250 см³ помещают указанные в табл. 6.28 объемы раствора, приготовленного по п. 3.2, и доводят объемы до метки экстрагирующим раствором. Растворы сравнения допускается использовать в течение 1 мес.

Растворы сравнения используют для градуировки пламенного фотометра в день проведения анализа.

Таблица 6.28

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора, приготовленного по п. 3.2, см ³	0	1,0	2,5	5,0	7,5	10	15	20
Концентрация K_2O : в растворах сравнения, мг/дм ³	0	2,0	5,0	10	15	20	30	40
в пересчете на массовую долю в почве, мгн ⁻¹ (мг/кг)	0	20	50	100	150	200	300	400

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Приготавливают вытяжки из почвы. Пробы почвы массой 5 г, взвешенные с погрешностью не более 0,1 г, пересыпают в емкости, установленные в десятипозиционные кассеты или в конические колбы. К пробам приливают дозатором или цилиндром по 50 см³ экстрагирующего раствора. При использовании весов с устройством пропорционального дозирования экстрагента допускается отбор пробы массой 4–6 г. Почву с раствором взбалтывают в течение 1 ч и фильтруют суспензии. Фильтраты используют для определения калия.

4.2. Калий определяют на пламенном фотометре, используя светофильтр с максимумом пропускания в области 766–770 нм

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации K₂O в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (млн⁻¹), а по оси ординат соответствующие им показания пламенного фотометра. Массовую долю K₂O в анализируемых почвах определяют непосредственно по градуировочному графику.

За результат анализа принимают значение единичного определения калия. Если результат измерений выходит за пределы градуировочного графика, то определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат экстрагирующим раствором. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

Таблица 6.29

Массовая доля K ₂ O в почве, млн ⁻¹ (мг/кг)	Допустимые отклонения, %	
	в одной лаборатории	в разных лабораториях
До 200	10	20
Свыше 200	10	15

Результат анализа выражают в миллионных долях (млн⁻¹) и округляют до целого числа. При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы пламенного фотометра по растворам сравнения в день проведения анализа.

5.2. Допускаемые отклонения от аттестованного значения стандартного образца при доверительной вероятности $P = 0,95$ или от среднего арифметического при повторных анализах указаны в табл. 6.29.

6.29. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО КАЛЬЦИЯ И ОБМЕННОГО (ПОДВИЖНОГО) МАГНИЯ МЕТОДАМИ ЦИНАО (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26487–85)

Настоящий стандарт устанавливает методы определения обменного кальция и обменного (подвижного) магния в почвах, вскрышных и вмещающих породах при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием почв.

Стандарт не распространяется на анализ проб карбонатных, загипсованных и засоленных горизонтов почв.

Суммарная относительная погрешность составляет:

для атомно-абсорбционного и комплексонометрического методов определения кальция для количества эквивалентов кальция в 100 г почвы до 1 ммоль — 17 %, св. 1 до 5 ммоль — 9 %, св. 5 ммоль — 7,5 %;

для атомно-абсорбционного и комплексонометрического методов определения магния для количества эквивалентов магния в 100 г почвы до 0,2 ммоль — 20 %, св. 0,2 до 2 ммоль — 10 %, св. 2 ммоль — 7,5 %;

для фотометрического метода определения магния для количества эквивалентов магния в 100 г до 5 ммоль — 10 %, св. 5 ммоль — 7,5 %

1. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Сущность метода заключается в извлечении обменного кальция и обменного (подвижного) магния из почвы раствором хлористого кальция и последующем измерении поглощения света свободными атомами определяемых элементов, образующимися в пламени при введении в него анализируемого раствора. Для устранения влияния сопутствующих элементов, образующих с кальцием или магнием труднодиссоциируемые в пламени соединения, в атомизируемые растворы вводят избыток стронция.

Определение кальция проводят по аналитической линии 422,7 нм, магния — 285,2 нм.

1.1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1.1. Отбор проб — по ГОСТ 26483—85.

1.2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с лампами с полым катодом для определения кальция и магния (допускается использование газовой смеси состава пропан — бутан — воздух и ацетилен — воздух).

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—80.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % или пипетки и бюретки 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Стаканы химические вместимостью 100 см³ — ГОСТ 25336—82.

Кислота соляная — ГОСТ 3118—77, х.ч. или ч.д.а., концентрированная, и раствор с массовой долей 25 %.

Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч. или ч.д.а., раствор концентрации с (KCl) = 1 моль/дм³ (1 н.).

Кальций углекислый — ГОСТ 4530—76, х.ч.

Стронций 6-водный хлористый — ГОСТ 4140—74, ч.д.а.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.

1.3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

1.3.1. Приготовление запасного раствора стронция массовой концентрации 20 мг/дм³. 60,8 г 6-водного хлористого стронция, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 600 см³ дистиллированной воды, приливают 250 см³ концентрированной соляной кислоты, дистиллированной водой доводят объем раствора до 1000 см³ и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

1.3.2. Приготовление рабочего раствора стронция. Один объем запасного раствора хлористого стронция смешивают с восемью объемами дистиллированной воды.

Раствор готовят в день проведения анализа.

1.3.3. Приготовление раствора кальция концентрации с (1/2 Ca²⁺) = 0,6 моль/дм³ (0,6 н.). 30,02 г углекислого кальция, высушенного до постоянной массы при температуре

100 – 105 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, приливают 120 см³ раствора соляной кислоты с массовой долей 25 % и после полного растворения навески приливают 500 см³ дистиллированной воды. В раствор добавляют 75 г хлористого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, дистиллированной водой доводят объем до метки и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

1.3.4. Приготовление раствора магния концентрации $c(1/2 \text{ Mg}^{2-}) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$ (0,2 н.). 4,031 г окиси магния, прокаленной до постоянной массы при температуре 500 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, приливают 80 см³ раствора соляной кислоты с массовой долей 25 % и после полного растворения навески приливают 500 см³ дистиллированной воды. Добавляют в раствор 75 г хлористого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, дистиллированной водой доводят объем до метки и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

Допускается приготовление растворов по пп. 1.3.3 и 1.3.4 в общей мерной колбе вместимостью 1000 см³. Масса хлористого калия, добавляемого в раствор, должна при этом составлять 75 г.

1.3.5. Приготовление раствора кальция концентрации $c(1/2 \text{ Ca}^{2+}) = 0,15 \text{ моль/дм}^3$ (0,15 н.). 250 см³ раствора, приготовленного по п. 1.3.3, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³ доводят объем до метки.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 мес.

1.3.6. Приготовление раствора магния концентрации $c(1/2 \text{ Mg}^{2+}) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$ (0,05 н.). 250 см³ раствора, приготовленного по п. 1.3.4, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³ доводят объем до метки.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 мес.

Допускается приготовление растворов по пп. 1.3.5 и 1.3.6 в общей мерной колбе 1000 см³.

1.3.7. Приготовление вместимостью растворов сравнения.

1.3.7.1. Приготавливают растворы сравнения для анализа проб

почвенных горизонтов, не насыщенных основаниями, а также легких по механическому составу.

В мерные колбы вместимостью 250 см³ помещают указанные в табл. 6.30 объемы растворов, приготовленных по пп. 1.3.5 и 1.3.6. Объемы растворов в колбах доводят до метки раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³ и тщательно перемешивают.

1.3.7.2. Приготавливают растворы сравнения для анализа проб почвенных горизонтов, насыщенных основаниями.

В мерные колбы вместимостью 250 см³ помещают указанные в табл. 6.31 объемы растворов, приготовленных по пп. 1.3.3 и 1.3.4. Объемы растворов в колбах доводят до метки раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³.

Таблица 6.30

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем растворов, приготовленных по пп. 1.3.5 и 1.3.6, см ³	0	2	4	8	12	16	20	24
Концентрация кальция с (1/2 Ca ²⁺):								
в растворе сравнения, ммоль/дм ³	0	1,2	2,4	4,8	7,2	9,6	12,0	14,4
в пересчете на 100 г почвы, ммоль	0	0,3	0,6	1,2	1,8	2,4	3,0	3,6
Концентрация магния с (1/2 Mg ²⁺):								
в растворе сравнения, ммоль/дм ³	0	0,4	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0	4,8
в пересчете на 100 г почвы, ммоль	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2

Таблица 6.31

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем растворов, приготовленных по пп. 1.3.3 и 1.3.4, см ³	0	5	10	20	30	40	50	60
Концентрация кальция с (1/2 Ca ²⁺):								
в растворе сравнения, ммоль/дм ³	0	12	24	48	72	96	120	144
в пересчете на 100 г почвы, ммоль	0	3	6	12	18	24	30	36
Концентрация магния с (1/2 Mg ²⁺):								
в растворе сравнения, ммоль/дм ³	0	4	8	16	24	32	40	48
в пересчете на 100 г почвы, ммоль	0	1	2	4	6	8	10	12

Растворы сравнения для определения кальция и магния допускается готовить в общих колбах и отдельно.

Растворы сравнения, приготовленные по пп. 1.3.7.1 и 1.3.7.2, используют для градуировки атомно-абсорбционного спектрофотометра в день проведения анализа.

1.4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

1.4.1. Приготавливают вытяжку из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26483—85.

1.4.2. Определяют кальций и магний с использованием газовой смеси состава пропан — бутан — воздух. При анализе проб почвенных горизонтов, не насыщенных основаниями, в химические стаканы отбирают по 5 см³ фильтратов и растворов сравнения, приготовленных по п. 1.3.7.1, и приливают по 50 см³ рабочего раствора стронция.

При анализе проб почвенных горизонтов, насыщенных основаниями, в химические стаканы дозатором или пипеткой отбирают по 2 см³ фильтратов и растворов сравнения, приготовленных по п. 1.3.7.2, и приливают по 50 см³ рабочего раствора стронция.

Полученные растворы вводят в пламя и измеряют поглощение света по аналитической линии 422,7 нм при определении кальция и по аналитической линии 285,2 нм при определении магния.

При определении магния наконечник горелки устанавливают под углом 30° к лучу от лампы с полым катодом.

1.4.3. Определяют кальций и магний с использованием газовой смеси состава ацетилен — воздух. При анализе проб почвенных горизонтов, не насыщенных основаниями, отбирают по 1 см³ фильтратов и растворов сравнения, приготовленных по п. 1.3.7.1, и приливают по 50 см³ рабочего раствора стронция.

При анализе проб почвенных горизонтов, насыщенных основаниями, отбирают по 0,2 см³ фильтратов и растворов сравнения, приготовленных по п. 1.3.7.2, и приливают по 50 см³ рабочего раствора стронция.

Полученные растворы вводят в пламя и измеряют поглощение света по аналитической линии 422,7 нм при определении кальция и 285,2 нм при определении магния.

Допускается пропорциональное изменение объемов проб анализируемых вытяжек, растворов сравнения и рабочего раствора хлористого стронция при погрешности дозирования не более 1 %.

1.5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1.5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации кальция или магния в растворах сравнения в пересчете в миллимоли в 100 г почвы, а по оси ординат — соответствующие им показания атомно-абсорбционного спектрофотометра.

Количество эквивалентов кальция или магния в анализируемой почве находят непосредственно по градуировочному графику и вычитают из него результат холостого опыта. Если результат определения выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

За результат анализа принимают значение единичного определения кальция или магния.

Результат анализа выражают в миллимолях в 100 г почвы с округлением до первого десятичного знака.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора по растворам сравнения в день проведения анализа.

1.5.2. Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляют:

для количества эквивалентов кальция в 100 г почвы до 1 моль — 25 %, св. 1 до 5 ммоль — 12,5 %, св. 5 ммоль — 10 %.

для количества эквивалентов магния в 100 г почвы до 0,2 ммоль — 30 %, св. 0,2 до 2 ммоль — 15 %, св. 2 ммоль — 10 %.

2. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Сущность метода заключается в титровании кальция трилоном Б при pH 12,5—13,0 с использованием в качестве индикатора хрома кислотного темно-синего или мурексида и магния при pH около 10 с использованием в качестве индикатора хрома кислотного темно-синего.

Метод не пригоден для определения кальция и магния с хромом кислотным темно-синим в вытяжках с pH ниже 4,5.

2.1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

2.1.1. Отбор проб — по ГОСТ 26483—85.

2.2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—80.

Мешалка магнитная.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % или пипетки и бюретки 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Стаканы химические вместимостью 100 см³ — ГОСТ 25336—82.

Аммиак водный — ГОСТ 3769—79, ч.д.а.

Аммоний хлористый — ГОСТ 3773—72, ч.д.а.

Натрия гидроокись — ГОСТ 4328—77, х.ч. или ч.д.а., раствор концентрации 2 моль/дм³.

Гидроксилламин гидрохлорид — ГОСТ 5456—79, ч.д.а., раствор массовой концентрации 50 г/дм³.

Натрия диэтилдитиокарбамат — ГОСТ 8864—71, ч.д.а.

Кальций углекислый — ГОСТ 4530—76, х.ч.

Соль динатриевая этилендиамина — N, — N, — N'—N'-тетрауксусной кислоты двуводная (трилон Б) — ГОСТ 10652—73, ч.д.а., или стандарт-титр, $c(1/2 \text{ Na}_2 \text{ ЭДТА}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ (0,1 н.).

Кислота соляная — ГОСТ 3118—77, х.ч. или ч.д.а., разбавленная дистиллированной водой 1 : 1 и 1 : 4.

Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч. или ч.д.а.

Спирт этиловый ректификованный, технический — ГОСТ 18300—72, разбавленный дистиллированной водой 1 : 4.

Хром кислотный темно-синий, индикатор.

Мурексид, индикатор, приготовленный по ГОСТ 4919.1—77.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

2.3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

2.3.1. Приготовление раствора кальция концентрации $c(1/2 \text{ Ca}^{2+}) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$ (0,05 н.). 2,502 г углекислого кальция, высушенного до постоянной массы при температуре

100–105 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и приливают 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1 дистиллированной водой. После полного растворения навески дистиллированной водой доводят объем до метки и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 мес.

2.3.2. Приготовление раствора магния концентрации $c(1/2 \text{ Mg}^{2+}) = 0,025 \text{ моль/дм}^3$ (0,025 н.). В мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают 0,504 г окиси магния, прокаленной до постоянной массы при температуре 500 °С и взвешенной с погрешностью не более 0,001 г, и приливают 10 см³ соляной кислоты, разбавленной дистиллированной водой 1 : 1. После полного растворения навески дистиллированной водой доводят объем до метки и тщательно перемешивают.

2.3.3. Приготовление хлоридно-аммиачного буферного раствора. 20 г хлористого аммония растворяют примерно в 500 см³ дистиллированной воды, приливают 100 см³ водного аммиака и дистиллированной водой доводят объем раствора до 1000 см³.

2.3.4. Приготовление раствора хрома кислотного темно-синего с массовой концентрацией 5 мг/см³. 0,5 г хрома кислотного темно-синего взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ хлоридно-аммиачного буферного раствора и доводят объем до метки этиловым спиртом, разбавленным 1 : 4 дистиллированной водой.

Раствор хранят в склянке из оранжевого стекла с притертой пробкой не более 6 мес.

2.3.5. Приготовление раствора трилона Б концентрации $c(1/2 \text{ Na}_2 \text{ ЭДТА}) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$ (0,05 н.). 9,3 н. трилона Б взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают.

Точную концентрацию раствора устанавливают титрованием. Для этого в химический стакан отбирают по 5 см³ раствора кальция и раствора магния, приготовленных по пп. 2.3.1 и 2.3.2. Стакан помещают на магнитную мешалку и при перемешивании добавляют 50 см³ дистиллированной воды, 0,5 см³ раствора гидроксиламина гидрохлорида, 2 см³ раствора гидроксида натрия, несколько кристаллов диэтилдитиокарбамата натрия, 2–3 капли раствора хрома кислотного темно-

синего и титруют кальций до перехода розовой окраски в сиреневую. Затем нейтрализуют оттитрованный раствор соляной кислотой, разбавленной 1 : 4 дистиллированной водой, до исходной розовой окраски, стараясь, чтобы избыток кислоты не превышал 1–2 капель. Прибавляют 5 см³ хлоридно-аммиачного буферного раствора и титруют магний раствором трилона Б до перехода розовой окраски в синюю.

Аналогично титруют холостую пробу. При отсутствии магнитной мешалки титрование проводят в конической колбе, титруемый раствор перемешивают вручную.

Если трилон Б используют только для определения кальция, концентрацию устанавливают по раствору кальция. В качестве индикатора используют хром кислотный темно-синий или мурексид.

Точную концентрацию раствора трилона Б с (1/2 Na₂ ЭДТА) по кальцию или магнию (X) в моль/дм³ вычисляют по формуле

$$X = c \cdot 5 / (V - V_0),$$

где c — концентрация раствора кальция с (1/2 Ca²⁺) или магния с (1/2 Mg²⁺), моль/дм³; 5 — объем раствора кальция или магния, взятый для титрования, см³; V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование раствора кальция или магния, см³; V_0 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование холостой пробы, см³.

Допускается приготовление раствора трилона Б из стандарт-титра с (1/2 Na₂ ЭДТА) = 0,1 моль/дм³ (0,1 н.).

2.4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

2.4.1. Приготовление вытяжки из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26483–85.

2.4.2. Определение кальция. В химический стакан или коническую колбу отбирают 5 см³ фильтрата при анализе проб почвенных горизонтов, насыщенных основаниями, или 10 см³ фильтрата при анализе проб почвенных горизонтов, не насыщенных основаниями. Пробу разбавляют дистиллированной водой примерно до объема 50 см³ и прибавляют при непрерывном перемешивании 0,5 см³ раствора гидроксид-аммина гидрохлорида, 2 см³ раствора гидроокиси натрия, несколько кристаллов диэтилдитиокарбамата натрия, 2–3 капли раствора хрома кислотного темно-синего или 10–15 мг смеси мурексида с хлористым калием и титруют кальций раствором

трилона Б до перехода розовой окраски в сиреневую. Аналогично титруют холостую пробу. По окончании титрования регистрируют расход трилона Б по бюретке.

2.4.3. Определение магния. После титрования кальция в присутствии хрома кислотного темно-синего оттитрованный раствор подкисляют соляной кислотой, разбавленной 1:4 дистиллированной водой, до перехода к исходной розовой окраске, стараясь, чтобы избыток кислоты не превышал 1–2 капель. Прибавляют 5 см³ хлоридно-аммиачного буферного раствора и титруют магний раствором трилона Б до перехода окраски от розовой к синей. Аналогично титруют холостую пробу.

2.5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

2.5.1. Количество эквивалентов кальция или магния в анализируемой почве (X) в миллимолях в 100 г почвы вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_0) \cdot c \cdot 250}{V_1},$$

где V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция или магния в пробе вытяжки, см³; V_0 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция или магния в холостой пробе, см³; c — концентрация раствора трилона Б с (1/2 Na₂ ЭДТА) по кальцию или магнию, ммоль/см³; 250 — коэффициент пересчета на 100 г почвы, см³; V_1 — объем пробы вытяжки, взятый для титрования, см³.

2.5.2. Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляют:

для количества эквивалентов кальция в 100 г почвы до 1 ммоль — 25 %, св. 1 до 5 ммоль — 12,5 %, св. 5 ммоль — 10 %.

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ

Сущность метода заключается в извлечении обменного (подвижного) магния из почвы раствором хлористого калия, получении окрашенного соединения магния с титановым желтым в щелочной среде и последующем фотометрировании

окрашенных растворов. Для устранения влияния сопутствующих элементов используется триэтаноламин. Коагуляцию окрашенного соединения магния предотвращают с помощью поливинилового спирта или желатина.

3.1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

3.1.1. Отбор проб — по ГОСТ 26483—85.

3.2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр.

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—80.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % или пипетки и бюретки 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Колбы конические вместимостью 100 см³ — ГОСТ 25336—82.

Кислота соляная — ГОСТ 3118—77, х.ч. или ч.д.а., раствор с массовой долей 25 %.

Натрия гидроокись — ГОСТ 4526—75, ч.д.а., раствор концентрации $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ моль/дм}^3$ (2 н.).

Гидроксиламин гидрохлорид — ГОСТ 5456—79, ч.д.а., раствор массовой концентрации 50 г/дм³.

Кальций углекислый — ГОСТ 4530—76, х.ч.

Окись магния — ГОСТ 4526—75, ч.д.а.

Спирт поливиниловый или желатин.

Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч. или ч.д.а.

Триэтаноламин, разбавленный дистиллированной водой 1 : 4.

Титановый желтый, индикатор.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.

3.3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.3.1. Приготавливают раствор титанового желтого массовой концентрации 0,5 г/дм³. 0,5 г титанового желтого, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Приготовленный раствор тща-

тельно перемешивают и фильтруют через складчатый бумажный фильтр.

Раствор хранят в склянке из оранжевого стекла с притертой пробкой в холодильнике не более недели.

3.3.2. Приготавливают раствор поливинилового спирта массовой концентрации 20 г/дм³. В коническую колбу вместимостью 1000 см³ помещают 20 г поливинилового спирта, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, приливают 1000 см³ дистиллированной воды, закрывают колбу резиновой пробкой с клапаном Бунзена и нагревают на водяной бане при периодическом помешивании до полного растворения поливинилового спирта. Если раствор получается мутным, то его фильтруют через бумажный фильтр.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 мес. При появлении мути раствор следует профильтровать.

Вместо раствора поливинилового спирта допустимо использование раствора желатина массовой концентрации 5 г/дм³, приготовленного в день проведения анализа.

3.3.3. Приготавливают раствор кальция концентрации $c(1/2 \text{Ca}^{2+}) = 0,6 \text{ моль/дм}^3$ (0,6 н.). Готовят по п. 1.3.3.

3.3.4. Приготавливают окрашивающий раствор. В мерную колбу помещают 8,5 см³ раствора хлористого кальция концентрации $c(1/2 \text{Ca}^{2+}) = 0,6 \text{ моль/дм}^3$ и разбавляют примерно до 600 см³ дистиллированной водой. Прибавляют 12 см³ раствора гидроксиламина гидрохлорида 5 %-ного, 25 см³ разбавленного 1 : 4 триэтаноламина, 5 см³ раствора поливинилового спирта или 50 см³ раствора желатина. Раствор тщательно перемешивают после прибавления каждого реактива. Объем доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор готовят в день проведения анализа.

3.3.5. Приготавливают раствор магния концентрации $c(1/2 \text{Mg}^{2+}) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$ (0,2 н.) по п. 1.3.4.

3.3.6. Приготавливают раствор магния концентрации $c(1/2 \text{Mg}^{2+}) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$ (0,05 н.) по п. 1.3.6.

3.3.7. Приготавливают растворы сравнения по пп. 1.3.7.1 и 1.3.7.2.

3.4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.4.1. Приготавливают вытяжку из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26483—85.

3.4.2. Определяют магний. В конические колбы отбирают

по 2 см³ фильтратов и растворов сравнения, приготовленных по п. 1.3.7.1 при анализе проб почвенных горизонтов, не насыщенных основаниями, и по 0,2 см³ фильтратов и растворов сравнения, приготовленных по п. 1.3.7.2 при анализе проб почвенных горизонтов, насыщенных основаниями. К пробам прибавляют по 40 см³ окрашивающего реактива и перемешивают растворы. Затем при непрерывном перемешивании приливают по 4 см³ раствора гидроокиси натрия.

Окрашенные растворы не ранее чем через 10 мин и не позднее чем через 1 ч после прибавления раствора гидроокиси натрия фотометрируют в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 3 см относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 545 нм или используя светофильтр с максимумом пропускания в области 520–560 нм.

3.5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

3.5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации магния в растворах сравнения в пересчете в миллимоли в 100 г почвы, а по оси ординат — соответствующие им показания прибора.

Количество эквивалентов магния в анализируемой почве определяют непосредственно по градуировочному графику и вычитают из него результат холостого опыта. Если результат определения выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

За результат анализа принимают значение единичного определения магния. Результат выражают в миллимолях в 100 г почвы с округлением до второго десятичного знака при содержании магния до 10 ммоль в 100 г почвы и до первого десятичного знака при содержании магния выше 10 ммоль в 100 г почвы.

3.5.2. Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляют 15 % для количества эквивалентов магния до 5 ммоль в 100 г почвы, 10 % — свыше 5 ммоль в 100 г почвы.

6.30. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО (ПОДВИЖНОГО) АЛЮМИНИЯ ПО МЕТОДУ ЦИНАО (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26485–85)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения обменного (подвижного) алюминия в почвах, вскрышных и вмещающих породах при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием почв.

Суммарная относительная погрешность метода составляет 30 % для количества эквивалентов до 0,12 ммоль в 100 г почвы, 7,5 % — свыше 0,12 ммоль в 100 г почвы.

Сущность метода заключается в извлечении обменного (подвижного) алюминия из почвы раствором хлористого калия, получении окрашенного комплекса алюминия с хромазуролом С или ксиленоловым оранжевым в слабокислой среде и последующем фотометрировании окрашенного раствора. Влияние железа предотвращается восстановлением его до двухвалентного состояния аскорбиновой кислотой.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Отбор проб — по ГОСТ 26483–85.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр.

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104–80.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % или пипетки и бюретки 2-го класса точности — ГОСТ 20292–74.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770–74.

Кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов, или колбы конические вместимостью 100 см³ — ГОСТ 25336–82.

Кислота аскорбиновая.

Кислота соляная — ГОСТ 3118–77, х.ч. или ч.д.а., разбавленная дистиллированной водой 1 : 1.

Кислота уксусная — ГОСТ 61–75, х.ч. или ч.д.а., концент-

рированная, и раствор концентрации c (CH_3COOH) = $= 1 \text{ моль/дм}^3$ (1 н.).

Алюминий гранулированный, ч.д.а.

Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч., раствор концентрации c (KCl) = 1 моль/дм^3 (1 н.).

Натрий уксуснокислый — ГОСТ 199—78, х.ч. или ч.д.а.

Хромазурол С, индикатор, или ксиленоловый оранжевый, индикатор.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготавливают раствор аскорбиновой кислоты массовой концентрации $0,2 \text{ г/дм}^3$ из расчета $0,2 \text{ г}$ аскорбиновой кислоты, взвешенной с погрешностью не более $0,01 \text{ г}$, на 1000 см^3 раствора.

Раствор готовят в день проведения анализа.

3.2. Приготавливают запасной окрашивающий раствор для определения алюминия с хромазулолом С.

326 г уксуснокислого натрия, взвешенного с погрешностью не более 1 г , растворяют примерно в 800 см^3 дистиллированной воды, приливают 5 см^3 концентрированной уксусной кислоты и тщательно перемешивают. В полученной буферной смеси растворяют 1 г хромазулола С, взвешенного с погрешностью не более $0,1 \text{ г}$, дистиллированной водой доводят объем раствора до 1000 см^3 , тщательно перемешивают и оставляют до следующего дня. Затем раствор фильтруют через складчатый бумажный фильтр и переливают в склянку из темного стекла с притертой пробкой.

Раствор хранят не более 3 мес.

3.3. Приготавливают рабочий окрашивающий раствор для определения алюминия с хромазулолом С.

Восемь объемов запасного окрашивающего раствора, приготовленного по п. 3.2, смешивают с 92 объемами дистиллированной воды.

Раствор готовят в день проведения анализа.

3.4. Приготавливают запасной окрашивающий раствор для определения алюминия с ксиленоловым оранжевым.

$10,9 \text{ г}$ уксуснокислого натрия, взвешенного с погрешностью не более $0,1 \text{ г}$, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и растворяют в 500 см^3 дистиллированной воды. Затем прибавляют 58 см^3 концентрированной уксусной кислоты, перемешивают, растворяют в полученном растворе $0,4 \text{ г}$ ксиленолового оранжевого, взвешенного с погрешностью не

более 0,01 г, и дистиллированной водой доводят объем раствора до метки.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 мес.

3.5. Приготавливают рабочий окрашивающий раствор для определения алюминия с ксиленоловым оранжевым.

1 объем запасного окрашивающего раствора, приготовленного по п. 3.4, смешивают с 4 объемами дистиллированной воды.

Раствор готовят в день проведения анализа.

3.6. Приготавливают раствор алюминия концентрации $c(1/3 \text{ Al}^{3+}) = 0,25 \text{ ммоль/см}^3$.

1,125 г алюминия, взвешенного с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, приливают 30 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1 дистиллированной водой. После прекращения бурного выделения пузырьков водорода колбу помещают на кипящую водяную баню и нагревают до полного растворения алюминия. После охлаждения в колбу добавляют 37,5 г хлористого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, и дистиллированной водой доводят объем до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

3.7. Приготавливают раствор алюминия концентрации $c(1/3 \text{ Al}^{3+}) = 0,025 \text{ ммоль/см}^3$.

25 см³ раствора алюминия, приготовленного по п. 3.6, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³ доводят объем до метки и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 мес.

Таблица 6.32

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора, приготовленного по п. 3.7, см ³	0	2	4	8	12	16	20	24
Концентрация алюминия $c(1/3 \text{ Al}^{3+})$:								
в растворе сравнения, ммоль/дм ³	0	0,2	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4
в пересчете на 100 г почвы, ммоль	0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,6

3.8. Приготавливают растворы сравнения.

В мерные колбы вместимостью 250 см³ помещают указанные в табл. 6.32 объемы раствора, приготовленного по п. 3.7. Объемы растворов в колбах доводят до метки раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³.

Растворы хранят в склянках с притертыми пробками не более 3 мес.

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа. Окрашивание растворов сравнения проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Приготавливают вытяжку из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26483—85.

4.2. Определяют алюминий с хромазуолом С. В технологические емкости или конические колбы отбирают по 1 см³ фильтратов вытяжек и растворов сравнения.

К пробам приливают по 25 см³ раствора аскорбиновой кислоты и перемешивают. Затем приливают по 25 см³ рабочего окрашивающего раствора, приготовленного по п. 3.3, и снова перемешивают. Окрашенные растворы не ранее чем через 10 мин и не позднее чем через 30 мин после прибавления окрашивающего раствора фотометрируют относительно раствора сравнения № 1 в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 1 см при длине волны 545 нм или используя светофильтр с максимумом пропускания в области 535—555 нм.

При проведении анализа допускается пропорциональное изменение объемов проб анализируемых вытяжек, растворов сравнения и растворов реагентов при погрешности дозирования не более 1 %.

4.3. Определяют алюминий с ксиленоловым оранжевым. В технологические емкости или конические колбы отбирают по 2 см³ фильтратов вытяжек и растворов сравнения. К пробам приливают по 15 см³ раствора аскорбиновой кислоты и перемешивают. Затем прибавляют по 15 см³ окрашивающего раствора, приготовленного по п. 3.5, и снова перемешивают.

Допускается пропорциональное изменение объемов проб анализируемых вытяжек, растворов сравнения и растворов реагентов при погрешности дозирования не более 1 %.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации азота аммония в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (млн^{-1}), а по оси ординат — соответствующие им показания фотоэлектроколориметра.

Массовую долю азота аммония в анализируемой почве определяют непосредственно по градуировочному графику и вычитают из нее результат холостого опыта.

Если результат определения выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм^3 . Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора по растворам сравнения в день проведения анализа.

За результат анализа принимают значение единичного определения аммония.

Результат анализа выражают в миллионных долях (млн^{-1}) с округлением до первого десятичного знака.

Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляют 25 % при массовой доле азота аммония в почве до 10 млн^{-1} , 15 % — св. 10 до 30 млн^{-1} , 10 % — св. 30 млн^{-1} .

6.31. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ВОДНОЙ ВЫТЯЖКЕ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26427–85)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения натрия и калия в водной вытяжке из засоленных почв при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием солевого режима почв.

Суммарная относительная погрешность метода составляет 7,5 % при определении натрия; 10 % — при определении калия.

Сущность метода заключается в определении интенсивности излучения атомов определяемых элементов с помощью пламенного фотометра.

Натрий определяют по аналитическим линиям 589,0 и 589,9 нм, калий — по аналитическим линиям 766,5 и 769,9 нм.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Метод отбора проб — по ГОСТ 26423—85.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Пламенный фотометр с монохроматором или интерференционными светофильтрами с максимумом пропускания в области 588—590 нм для определения натрия и 766—770 нм для определения калия (допускается использование газовой смеси состава пропан—бутан—воздух и сетевой газ—воздух).

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—80.

Натрий хлористый — ГОСТ 4233—77, х.ч.

Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Пипетки и бюретки 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление раствора концентрации натрия $c(\text{Na}^+) = 0,1$ моль/дм³ и калия $c(\text{K}^+) = 0,01$ моль/дм³. 5,845 г хлористого натрия и 0,746 г хлористого калия, прокаленных до постоянной массы при температуре 500 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем раствора до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают.

3.2. Приготовление растворов сравнения. В мерные колбы вместимостью 250 см³ помещают указанные в табл. 6.33 объемы раствора, приготовленного по п. 3.1, и доводят объемы до меток дистиллированной водой. Приготовленные растворы тщательно перемешивают. Растворы хранят в склянках с притертыми пробками не более 1 мес.

Таблица 6.33

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения						
	1	2	3	4	5	6	7
Объем раствора, приготовленного по п. 3.1, см ³	0	5,0	10	20	30	40	50
Концентрация натрия:							
в растворе сравнения, моль/дм ³	0	0,002	0,004	0,008	0,012	0,016	0,02
в пересчете на 100 г почвы, ммоль	0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10
Концентрация калия:							
в растворе сравнения, моль/дм ³	0	0,0002	0,0004	0,0008	0,0012	0,0016	0,002
в пересчете на 100 г почвы, ммоль	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0

Растворы сравнения используют для градуировки пламенного фотометра в день проведения анализа.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Готовят вытяжку из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26423—85.

4.2. Определяют концентрации натрия и калия. Пламенный фотометр настраивают на измерение концентрации натрия или калия в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. Растворы сравнения и анализируемые вытяжки вводят в пламя и регистрируют показания прибора.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации натрия или калия в растворах сравнения в пересчете в миллимоли в 100 г почвы, а по оси ординат — соответствующие им показания прибора.

Количество эквивалентов натрия или калия в анализируемых почвах определяют непосредственно по градуировочному графику.

За результат анализа принимают значение единичного определения натрия и калия.

Если результат определения выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат дистиллированной водой. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

Массовую долю натрия в анализируемой почве (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = C \times 0,023,$$

где C — количество эквивалентов натрия в почве, ммоль в 100 г; 0,023 — коэффициент пересчета в проценты.

Массовую долю калия в анализируемой почве (X_1), в процентах, вычисляют по формуле

$$X_1 = C_1 \times 0,0391,$$

где C_1 — количество эквивалентов калия в почве, ммоль в 100 г; 0,0391 — коэффициент пересчета в проценты.

Результаты анализа выражают в мг · экв на 100 г почвы и в процентах с округлением до трех значащих цифр.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора по растворам сравнения в день проведения анализа.

5.2. Допускаемые относительные отклонения при доверительной вероятности $P = 0,95$ от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле составляют: 11 % — для определения натрия; 14 % — для определения калия.

6.32. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ВОДНОЙ ВЫТЯЖКЕ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26428–85)

Настоящий стандарт устанавливает методы определения кальция и магния в водной вытяжке из засоленных почв при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием солевого режима почв.

Суммарная относительная погрешность, выраженная коэффициентом вариации, составляет:

для комплексонометрического метода:

для количества эквивалентов кальция и магния в 100 г почвы св. 0,5 до 2 ммоль — 12,5 %, св. 2 до 6 ммоль — 10 %, св. 6 ммоль — 5 %;

для атомно-абсорбционного метода:

для количества эквивалентов кальция в 100 г почвы св. 0,5 до 2 ммоль — 12,5 %, св. 2 до 6 ммоль — 10 %, св. 6 ммоль — 6 %;

для количества эквивалентов магния в 100 г почвы св. 0,3 до 2 ммоль — 10 %, св. 2 ммоль — 8 %.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Сущность метода заключается в последовательном комплексометрическом титровании в одной пробе ионов кальция при pH 12,5–13 и ионов магния при pH около 10 с использованием в качестве металлоиндикатора хрома кислотно-го темно-синего.

1.1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Метод отбора проб — по ГОСТ 26423–85.

1.2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104–80.

Мешалка магнитная.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % или пипетки и бюретки 2-го класса точности — ГОСТ 20292–74.

Стаканы химические вместимостью 150 см³ или колбы конические вместимостью 250 см³ — ГОСТ 25336–82.

Кислота соляная — ГОСТ 3118–77, х.ч. или ч.д.а., разбавленная дистиллированной водой 1 : 1 и 1 : 4.

Натрия гидроокись — ГОСТ 4328–77, х.ч. или ч.д.а., раствор концентрации $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ моль/дм}^3$ (2 н.).

Гидроксилламин гидрохлорид — ГОСТ 5456–79, ч.д.а., раствор с массовой долей 5 %.

Диэтилдитиокарбамат натрия — ГОСТ 8864–71, ч.д.а.

Магний сернокислый, стандарт-титр, $c(1/2 \text{ MgSO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$, (0,1 н.).

Хром кислотный темно-синий, индикатор.

Соль динатриевая этилендиамина — N, — N, — N', — N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) — ГОСТ 10652–73, ч.д.а., или стандарт-титр, $c(1/2 \text{ Na}_2 \text{ ЭТДА}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ (0,1 н.).

Спирт этиловый ректификованный технический — ГОСТ 18300–72, разбавленный дистиллированной водой 1 : 5.

Аммоний хлористый — ГОСТ 3733—72, ч.д.а.

Аммиак водный — ГОСТ 3760—79, ч.д.а.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

1.3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

1.3.1. Приготовление хлоридно-аммиачного буферного раствора. 20 г хлористого аммония, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют примерно в 100 см³ дистиллированной воды, приливают 100 см³ водного аммиака и доводят объем раствора до 1000 см³ дистиллированной водой. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 2 мес.

1.3.2. Приготовление раствора индикатора. 0,5 г хрома кислотного темно-синего, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и растворяют в этиловом спирте, разбавленном дистиллированной водой 1 : 5, доводя объем раствора до метки. Раствор хранят в склянке из оранжевого стекла с притертой пробкой не более 2 мес.

1.3.3. Приготовление раствора сернокислого магния концентрации $c(1/2 \text{ MgSO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ (0,1 н.). Готовят из стандарт-титра. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более одного года. В случае помутнения, образования хлопьев, осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

1.3.4. Приготовление раствора трилона Б концентрации $c(1/2 \text{ Na}_2 \text{ ЭДТА}) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$ (0,05 н.). 9,3 г трилона Б, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем раствора до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 мес.

Точную концентрацию раствора трилона Б устанавливают титрованием по раствору сернокислого магния, приготовленному по п. 1.3.3. Для этого 5 см³ раствора сернокислого магния концентрации $c(1/2 \text{ MgSO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ отливают пипеткой в химический стакан. Стакан помещают на магнитную мешалку и при перемешивании приливают 50 см³ дистиллированной воды, 5 см³ хлоридно-аммиачного буферного раствора, 5 капель раствора хрома кислотного темно-синего и титруют раствором трилона Б до перехода окраски от розовой к синей. Титрование проводят 3 раза и для расчета точной концентрации используют среднее арифметическое результатов трех титрований.

Точную концентрацию трилона Б (X), ммоль/дм³, вычисляют по формуле

$$X = 0,1 \times 5/V,$$

где 0,1 — концентрация раствора сернокислого магния, моль/дм³; 5 — объем раствора сернокислого магния, взятый для титрования, см³; V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³.

Допускается приготовление раствора трилона Б из стандарт-титра.

1.4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

1.4.1. Приготовление вытяжки из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26423—85.

1.4.2. Определение кальция и магния. Отбирают дозатором или пипеткой 10 см³ анализируемой вытяжки в химический стакан или в коническую колбу. Стакан или колбу помещают на магнитную мешалку и при перемешивании приливают 50 см³ дистиллированной воды, 0,5 см³ раствора гидроксиламина гидрохлорида с массовой долей 5 %, 2 см³ раствора гидроокиси натрия концентрации 2 моль/дм³, несколько кристаллов диэтилдитиокарбамата натрия и пять капель раствора хрома кислотного темно-синего с массовой долей 0,5 %. Титруют кальций раствором трилона Б до перехода окраски от розовой к сиреневой и регистрируют расход титранта по бюретке. Затем нейтрализуют оттитрованный раствор соляной кислотой, разбавленной 1 : 4, до перехода окраски в исходную (розовую) так, чтобы избыток кислоты не превышал одну-две капли. Прибавляют 5 см³ хлоридно-аммиачного буферного раствора и титруют магний раствором трилона Б до перехода окраски от розовой к синей. По окончании титрования регистрируют расход титранта. Таким же образом титруют холостую пробу.

Допускается увеличение или уменьшение объема пробы для анализа в зависимости от предполагаемого содержания кальция и магния в анализируемой почве.

Для темноокрашенных вытяжек допускается увеличение до 100 см³ объема дистиллированной воды, добавляемой к титруемой пробе.

1.5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1.5.1. Количество эквивалентов кальция или магния в анализируемой почве (X), ммоль в 100 г, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) \times c \times 500}{V_2},$$

где V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция или магния, см³; V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция или магния в холостой пробе, см³; c — концентрация раствора трилона Б с (1/2 Na₂ЭДТА), ммоль/см³; 500 — коэффициент пересчета на 100 г почвы; V_2 — объем пробы анализируемой вытяжки, см³.

Массовую долю кальция в почве в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = C \times 0,20,$$

где C — количество эквивалентов кальция в анализируемой почве, ммоль в 100 г; 0,020 — коэффициент пересчета в проценты.

Массовую долю магния в анализируемой почве в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = C \times 0,0122,$$

где C — количество эквивалентов магния в анализируемой почве, ммоль в 100 г; 0,0122 — коэффициент пересчета в проценты.

1.5.2. Допускаемые относительные отклонения при доверительной вероятности $P = 0,95$ от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле составляют:

для количества эквивалентов кальция и магния в 100 г почвы св. 1 до 2 ммоль — 18 %; св. 2 до 6 ммоль — 14 %; св. 6 ммоль — 7 %.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Сущность метода заключается в измерении селективного поглощения свободными атомами кальция или магния резонансного излучения, испускаемого лампой с полым катодом.

дом, содержащим определяемый элемент. Для атомизации используют пламя ацетилен–воздух или пропан–бутан–воздух.

Для предотвращения образования в пламени труднодиссоциируемых соединений кальция или магния с сопутствующими элементами в анализируемый раствор вводят избыток стронция. Для определения кальция используют аналитическую линию 422,7 нм, магния — 285,2 нм.

2.1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

2.1.1. Метод отбора проб — по ГОСТ 26423–85.

2.2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с лампами полого катода для определения кальция и магния (допускается использование газовой смеси состава ацетилен — воздух или пропан — бутан — воздух).

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104–80.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % или пипетки и бюретки 2-го класса точности — ГОСТ 20292–74.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770–74.

Пробирки вместимостью 25 см³ по ГОСТ 25336–82 или другие емкости, устойчивые к действию применяемых реактивов.

Емкости химические вместимостью 100 см³ — ГОСТ 25336–82.

Кислота соляная — ГОСТ 3118–77, х.ч. или ч.д.а., концентрированная, и раствор с массовой долей 25 %.

Кальций углекислый — ГОСТ 4530–76, х.ч.

Магния окись — ГОСТ 4526–75, х.ч. или ч.д.а.

Стронций хлористый 6-водный — ГОСТ 4140–74, х.ч. или ч.д.а.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709–72.

2.3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

2.3.1. Приготовление раствора хлористого кальция концентрации $c(1/2 \text{ CaCl}_2) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$ (0,05 н.). 2,497 г угле-

кислого кальция, высушенного до постоянной массы при температуре 105 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г и помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³. Приливают 10 см³ раствора соляной кислоты с массовой долей 25 % и после растворения навески доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. В случае помутнения, образования хлопьев, осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

2.3.2. Приготовление раствора хлористого магния концентрации $c(1/2 \text{ MgCl}_2) = 0,025 \text{ моль/дм}^3$ (0,025 н.). 0,504 г окиси магния, прокаленной до постоянной массы при температуре 500 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г и помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³. Приливают 10 см³ раствора соляной кислоты с массовой долей 25 % и после растворения навески доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Условия хранения — по п. 2.3.1.

2.3.3. Приготовление запасного раствора хлористого кальция. 91,2 г хлористого 6-водного стронция, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 500 см³ дистиллированной воды, приливают 400 см³ концентрированной соляной кислоты, охлаждают и доводят объем раствора до 1000 см³. Приготовленный раствор тщательно перемешивают.

Раствор содержит 30 мг стронция в 1 см³. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

2.3.4. Приготовление рабочего раствора хлористого стронция. 500 см³ запасного раствора хлористого стронция смешивают с 4500 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

2.3.5. Приготовление растворов сравнения для определения кальция и магния. В мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают указанные в табл. 6.34 объемы раствора хлористого кальция и хлористого магния, приготовленные по пп. 2.3.1 и 2.3.2. Объемы растворов доводят до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Растворы хранят в склянках с притертыми пробками не более 1 мес.

Растворы сравнения используют для градуировки атомно-абсорбционного спектрофотометра в день проведения анализа.

Таблица 6.34

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора хлористого кальция, приготовленного по п. 2.3.1, см ³	0	5,0	10	20	30	40	50	60
Объем раствора хлористого магния, приготовленного по п. 2.3.2, см ³	0	4	8	16	24	32	40	48
Концентрация кальция с (1/2 Ca ²⁺):								
в растворе сравнения, моль/дм ³	0	0,0025	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
в пересчете на 100 г почвы, ммоль	0	1,25	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0
Концентрация магния с (1/2 Mg ²⁺):								
в растворе сравнения, моль/дм ³	0	0,001	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010	0,012
в пересчете на 100 г почвы, ммоль	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0

2.4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

2.4.1. Приготовление вытяжки из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26423 – 85.

2.4.2. Проведение анализа с использованием газовой смеси состава ацетилен – воздух. Отбирают дозатором или пипеткой по 0,5 см³ анализируемых вытяжек и растворов сравнения в химические стаканы. К пробам прибавляют дозатором или цилиндром по 40 см³ рабочего раствора хлористого стронция. Растворы перемешивают, вводят в пламя и регистрируют показания прибора.

Кальций определяют по поглощению линии 422,7 нм, магний – по поглощению линии 285,2 нм.

2.4.3. Проведение анализа с использованием газовой смеси состава пропан – бутан – воздух. Отбирают дозатором или пипеткой по 1 см³ анализируемых вытяжек и растворов сравнения в пробирки. К пробам прибавляют дозатором или из бюретки по 10 см³ рабочего раствора хлористого стронция. Растворы перемешивают, вводят в пламя и регистрируют показания прибора.

При определении магния наконечник горелки ставят под углом 30° к лучу от лампы полого катода, чтобы снизить поглощение и войти в рабочий диапазон прибора.

Допускается пропорциональное изменение объемов пробы

вытяжки, растворов сравнения и раствора хлористого стронция при погрешности дозирования не более 1 %.

2.5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

2.5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации кальция или магния в растворах сравнения в пересчете в миллимоли в 100 г почвы, а по оси ординат — соответствующие им показания атомно-абсорбционного спектрофотометра.

Количество эквивалентов кальция или магния в анализируемых почвах находят непосредственно по градуировочному графику.

Если результат измерений выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив вытяжку дистиллированной водой. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько была разбавлена вытяжка.

Массовую долю кальция в почве в процентах вычисляют по формуле

$$X = C \times 0,20,$$

где C — количество эквивалентов кальция в почве, ммоль в 100 г; 0,020 — коэффициент пересчета в проценты.

Массовую долю магния в почве в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = C_1 \times 0,122,$$

где C_1 — количество эквивалентов магния в почве, ммоль в 100 г; 0,0122 — коэффициент пересчета в проценты.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора по растворам сравнения в день проведения анализа.

Результаты анализа выражают в миллимолях в 100 г почвы в процентах с округлением до трех значащих цифр.

2.5.2. Допускаемые относительные отклонения при доверительной вероятности $P = 0,95$ от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле составляют:

для количества эквивалентов кальция в 100 г почвы св. 1 до 2 ммоль — 18 %; св. 2 до 6 ммоль — 14 %; св. 6 ммоль — 8,5 %;

для количества эквивалентов магния в 100 г почвы св. 0,5 до 2 ммоль — 14 %; св. 2 ммоль — 11 %.

6.33. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА ПО МЕТОДУ КРУПСКОГО И АЛЕКСАНДРОВОЙ В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 50685–94)

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает метод определения подвижных соединений марганца в черноземах, каштановых и других почвах степной, полупустынной и пустынной зон, в карбонатных почвах других зон.

Метод основан на извлечении подвижных соединений марганца из почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8 и последующем определении атомно-абсорбционным или фотометрическим методом с формальдоксимом.

2. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315–91 ГСИ. Стандартные образцы. Основные положения, порядок разработки, аттестации, утверждения, регистрации и применения.

ГОСТ 12.0.004–90 ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 61–75 (СТ СЭВ 5375–85). Кислота уксусная. Технические условия.

ГОСТ 195–77. Натрий сернистокислый. Технические условия.

ГОСТ 435–77. Марганец (II) сернокислый 5-водный. Технические условия.

ГОСТ 1625–89 (СТ СЭВ 2337–80). Формалин технический. Технические условия.

ГОСТ 1770–74 (СТ СЭВ 1247–78, СТ СЭВ 4021–83, СТ СЭВ 4977–85). Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.

ГОСТ 3760–79 (СТ СЭВ 3858–82). Аммиак водный. Технические условия.

ГОСТ 4140–74. Стронций хлористый 6-водный. Технические условия.

ГОСТ 4204–77. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 5456–79. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия.

ГОСТ 5457–75. Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия.

ГОСТ 6709–72. Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 9147–80. Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.

ГОСТ 12026–76. Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.

ГОСТ 24104–88. Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия.

ГОСТ 25336–82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 28168–89. Почвы. Отбор проб.

3. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Отбор проб – по ГОСТ 28168.

4. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Сушилка почвенных проб марки СП-1 или СП-1М.

Пробоизмельчитель почвенный марки ПП-2.

Атомно-абсорбционный спектрометр марки С-115.

Лампа с полым катодом для определения марганца марки ЛТ-2.

Компрессор воздушный мембранный производительностью не менее 20 дм³/мин при давлении не менее 300 кПа.

Фотоэлектроколориметр с основной погрешностью не более ± 1 % по шкале светопропускания.

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

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

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

Ступка фарфоровая с пестиком – ГОСТ 9147.

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

Кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями вместимостью 200 см³ или колбы конические вместимостью 250 см³ – ГОСТ 25336.

Установки фильтровальные десятипозиционные или воронки стеклянные лабораторные – ГОСТ 25336.

Дозатор или цилиндр мерный вместимостью 50 см³ — ГОСТ 1770 — для отмеривания 50 см³ экстрагирующего раствора.

Дозаторы или пипетки 2-го класса точности вместимостью 10 и 25 см³ для отмеривания вытяжки и растворов сравнения в объемах 10 и 25 см³.

Дозаторы или бюретки с краном 2-го класса точности вместимостью 50 и 100 см³ для отмеривания растворов реактивов в объемах 5 и 15 см³.

Колбы конические вместимостью 100 см³ — ГОСТ 25336.

Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 см³ — ГОСТ 1770.

Пипетка 2-го класса точности вместимостью 10 см³ и бюретка с краном 2-го класса точности вместимостью 10 см³ для отмеривания стандартных растворов.

Пробирки вместимостью 10–25 см³ — ГОСТ 25336.

Штатив для приборов.

Капельница — ГОСТ 25336.

Фильтры обеззоленные с белой лентой диаметром 15 см или бумага фильтровальная лабораторная марки ФНС — ГОСТ 12026.

Ацетилен растворенный технический — ГОСТ 5457, в баллоне.

Кислота уксусная ледяная — ГОСТ 61, х.ч.

Аммиак водный — ГОСТ 3760, х.ч. или ч.д.а., концентрированный и разбавленный водой 1 : 1 по объему.

Марганец сернистокислый 5-водный — ГОСТ 435, ч.д.а., или калий марганцовокислый стандарт-титр с (1/5 KMnO₄) = 0,1 моль/дм³.

Натрий сернистокислый — ГОСТ 195, ч.д.а., раствор с массовой долей 10 %.

Кислота серная — ГОСТ 4204, х.ч., разбавленная водой 1 : 4 по объему.

Стронций хлористый 6-водный — ГОСТ 4140, ч.д.а.

Формалин технический — ГОСТ 1625.

Гидроксилamina гидрохлорид — ГОСТ 5456, ч.д.а.

Кислота аскорбиновая.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709.

Примечание. Допускается применение другой аппаратуры, материалов и реактивов с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных. Оборудование, используемое при анализе (дозаторы, кассеты с технологическими емкостями, фильтровальные установки), должно быть изготовлено из материалов, устойчивых к действию применяемых реактивов и не загрязняющих их марганцем. Дозаторы

должны обеспечивать воспроизводимость отмериваемых объемов с погрешностью не более 1 % и отклонение от номинального объема не более 5 %.

5. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

5.1. Подготовка почвы к анализу. Пробы почвы высушивают до воздушно-сухого состояния в сушилке почвенных проб с подогревом воздуха не выше 40 °С или в хорошо вентилируемом помещении при комнатной температуре. Высушенные пробы рассыпают на полиэтиленовой пленке, разминают крупные комки и выбирают включения (корни растений, камни и др.). Затем почву измельчают на почвенном пробоизмельчителе или растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм. Измельченные пробы хранят в полиэтиленовых пакетах, картонных коробках или специальных контейнерах.

Перед анализом почву высыпают на ровную поверхность, хорошо перемешивают и распределяют слоем не более 1 см. Пробу для анализа отбирают ложкой или шпателем не менее чем из пяти разных мест, равномерно распределенных по всей поверхности.

5.2. Приготовление экстрагирующего раствора – ацетатно-аммонийного буферного раствора с рН 4,8. Берут 108 см³ уксусной кислоты с массовой долей 98 %, разбавляют водой до 600–700 см³, приливают 75 см³ аммиака с массовой долей 25 %, перемешивают и доводят водой до 1000 см³. Проверяют рН полученного раствора и в случае его отклонения от значения 4,8 доводят до этого значения добавлением уксусной кислоты или аммиака.

5.3. Приготовление насыщенного раствора хлористого стронция. (100 ± 1) г стронция хлористого 6-водного растворяют при нагревании в 100 см³ воды.

5.4. Приготовление раствора формальдоксима. (12,0 ± 0,1) г гидроксиламина гидрохлорида растворяют примерно в 70 см³ воды, прибавляют 6 см³ формалина и доводят объем до 100 см³ водой. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.5. Приготовление раствора аскорбиновой кислоты. (4,0 ± 0,1) г аскорбиновой кислоты растворяют в воде и доводят объем до 100 см³. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.6. Приготовление раствора марганца массовой концентрации 1 мг/см³ (раствор А). (4,388 ± 0,001) г 5-водного сернокислого марганца растворяют в воде и доводят объем раство-

ра водой до 1000 см³ в мерной колбе. Раствор хранят не более 1 года. В случае образования осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

Допускается приготовление исходного стандартного раствора марганца из стандарт-титра калия марганцовокислого с $(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$. Содержимое одной ампулы стандарт-титра помещают в стакан из термостойкого стекла вместимостью 1000 см³, приливают примерно 500 см³ воды и 50 см³ разбавленной 1 : 4 серной кислоты. Раствор нагревают до 40–50 °С, перемешивают стеклянной палочкой до растворения навески и обесцвечивают, прибавляя небольшими порциями раствор сернистоокислого натрия. Обесцвеченный раствор кипятят до исчезновения запаха сернистого газа, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят водой до метки. Массовая концентрация марганца в полученном растворе равна 1,1 мг/см³.

5.7. Приготовление раствора марганца массовой концентрации 100 мкг/см³ (раствор Б). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ раствора А (или 9,1 см³ раствора марганца массовой концентрации 1,1 мг/см³) и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор хранят не более 3 мес.

В мерные колбы вместимостью 100 см³ наливают указанные в табл. 6.35 объемы раствора Б и доливают до метки экстрагирующим раствором. Растворы готовят в день проведения анализа.

Таблица 6.35

Номер раствора сравнения	Объем раствора Б, см ³	Массовая концентрация марганца в растворе сравнения, мкг/см ³	Массовая доля марганца в почве, млн ⁻¹
1	0	0	0
2	1	1	10
3	2	2	20
4	4	4	40
5	6	6	60
6	8	8	80
7	10	10	100

6. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

6.1. Приготовление почвенной вытяжки. Навески почвы массой $(5,0 \pm 0,1) \text{ г}$ помещают в технологические емкости и приливают к ним по 50 см³ экстрагирующего раствора. Температура экстрагирующего раствора должна равняться

(20 ± 1) °С. Суспензии карбонатных почв выдерживают в открытых емкостях, периодически перемешивая вручную до прекращения бурного выделения углекислого газа. Затем почву с раствором перемешивают на ротаторе или взбалтывателе в течение 1 ч. Для предупреждения контакта раствора с резиной под крышки кассет подкладывают полоски полиэтиленовой пленки. В случае использования колб с резиновыми пробками пробки обертывают полиэтиленовой пленкой.

Суспензии фильтруют через бумажные фильтры. Первые порции фильтратов отбрасывают, последующие порции собирают в чистые технологические емкости. Если фильтраты мутные, то их возвращают на фильтры.

В каждой партии анализов для контроля загрязнений посуды, оборудования, фильтровальной бумаги, воды и реактивов проводят контрольный опыт: технологическую емкость, не содержащую навеску, проводят через все стадии анализа одновременно с пробами, добавляя то же количество тех же реактивов, что и в пробы.

6.2. Атомно-абсорбционное определение марганца в вытяжке из некарбонатной почвы. Марганец определяют по поглощению резонансной линии 279,5 нм, используя для атомизации окислительное пламя ацетилен – воздух.

Подготовку прибора к работе, его включение и выведение на рабочий режим осуществляют по техническим инструкциям, прилагаемым к спектрометру.

При стабилизировавшемся режиме работы прибора распыляют в пламя первый раствор сравнения, не содержащий марганец, и устанавливают начальное значение шкалы. Затем распыляют в пламя последний раствор сравнения и устанавливают расширение шкалы. Снова распыляют первый раствор сравнения и корректируют установку начального значения шкалы. Затем распыляют в пламя остальные растворы сравнения в порядке возрастания в них концентрации марганца, контрольный раствор и почвенные вытяжки, регистрируя соответствующие им показания измерительного прибора. Для промывки распылителя и горелки после каждого измерения в пламя распыляют дистиллированную воду. После каждого десяти измерений проверяют градуировку прибора по первому и последнему растворам сравнения. Если при проверке обнаруживаются изменения показаний прибора более чем на 3 %, прибор градуируют снова и измерения повторяют.

Если показания прибора для вытяжки превышают показания для последнего раствора сравнения, вытяжку раз-

бавляют экстрагирующим раствором и повторяют измерение.

6.3. Атомно-абсорбционное определение марганца в вытяжке из карбонатной почвы. В пробирки или другие технологические емкости помещают по 10 см³ почвенной вытяжки, контрольного раствора и растворов сравнения и добавляют по одной капле насыщенного раствора хлористого стронция. Полученные растворы анализируют по п. 6.2.

6.4. Фотометрическое определение марганца в почвенной вытяжке. В сухие конические колбы вместимостью 100 см³ помещают по 25 см³ почвенных вытяжек, контрольного раствора, растворов сравнения, приливают по 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты, 5 см³ раствора формальдоксима и по 15 см³ разбавленного раствора аммиака, перемешивая содержимое колб после прибавления каждого реактива.

Полученные растворы не ранее чем через 2 мин и не позднее чем через 20 мин после прибавления аммиака фотометрируют в кювете с просвечиваемым слоем толщиной 10 мм относительно воды при длине волны 490 нм или используют светофильтр с максимумом пропускания в области 480—500 нм.

Если значение оптической плотности анализируемого раствора превышает значение оптической плотности последнего раствора сравнения, вытяжку разбавляют экстрагирующим раствором и повторяют определение.

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовые концентрации марганца в растворах сравнения в пересчете на массовые доли в почве в миллионных долях, указанные в табл. 6.35, а по оси ординат — соответствующие им показания прибора. По графику находят массовые концентрации марганца в вытяжках из почв и контрольном растворе в пересчете на массовую долю в почве.

Массовую долю подвижных соединений марганца в почве (X , млн⁻¹) вычисляют по формуле

$$X = K (c - c_1),$$

где K — коэффициент, учитывающий разбавление вытяжки (при анализе неразбавленной вытяжки $K=1$, разбавленной в 5 раз — $K=5$ и т.д.); c — массовая концентрация марганца в почвенной вытяжке в пересчете на массовую долю в почве,

найденная по графику, млн^{-1} ; c_1 — массовая концентрация марганца в контрольном растворе в пересчете на массовую долю в почве, найденная по графику, млн^{-1} .

Значение результата контрольного опыта не должно превышать $1/3$ минимальной концентрации растворов сравнения.

За результат анализа принимают результат единичного определения, который вычисляют до целого числа.

8. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Контроль правильности результатов анализа основан на анализе государственных стандартных образцов (ГСО), аттестованных по ГОСТ 8.315, и отраслевых стандартных образцов (ОСО), аттестованных на основе межлабораторного анализа. Результаты бесповторного анализа стандартных образцов не должны отличаться от аттестованных значений более чем на величину отклонений, указанных в табл. 6.36 (внешний контроль).

Контроль случайных погрешностей и управление качеством аналитических работ осуществляют, анализируя в составе каждой партии рядовых проб один или несколько стандартных образцов. При этом наряду с ГСО и ОСО допустимо использование стандартных образцов предприятий (СОП), аттестованных сличением с ГСО и ОСО. Результаты бесповторного анализа стандартных образцов не должны отличаться от аттестованных значений более чем на величину отклонений, указанных в табл. 6.36 (внутрилабораторный контроль). Если это требование не выполняется, то результаты анализа партии проб признают проанализированными с недостаточной точностью. Анализ повторяют после выявления и устранения причин, вызвавших искажение результатов.

Таблица 6.36

Нормативы контроля точности результатов анализа ($P = 0,95$)

Контроль	Массовая доля марганца, млн^{-1}			
	до 30	свыше 30	до 30	свыше 30
	Допустимые отклонения от аттестованного значения стандартного образца, %		Допустимые отклонения от среднего арифметического при выборочном контроле воспроизводимости результатов, %	
Внутрилабораторный	25	20	20	15
Внешний	30	25	—	—

Таблица 6.37

Число образцов в контрольной партии	< 8	8 – 15	16 – 30	31 – 50	51 – 100	101 – 200
Допустимое число образцов, проанализированных неточно	0	1	2	3	5	10

Контроль случайных погрешностей рядовых проб осуществляют путем повторного анализа 50 проб в анализируемой партии. Допускаемые отклонения первого и второго результатов от среднего между ними, принимаемого за 100 %, приведены в табл. 6.36 (выборочный контроль). Анализ всей партии проб считается выполненным с достаточной точностью, если число проб повторной партии с отклонениями более допустимых не превышает предела, указанного в табл. 6.37.

Если число отклонений более допустимых превышает предел, указанный в табл. 5.42, проводится дополнительный повторный анализ 20 % числа проб анализируемой партии. Если число проб с расхождениями результатов анализов более допустимых превышает предел, то повторно анализируют всю партию проб.

6.34. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА ПО МЕТОДУ ПЕЙВЕ И РИНЬКИСА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ Р 50682–94)

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает метод определения подвижных соединений марганца в подзолистых, дерново-подзолистых, серых лесных и других почвах лесной и лесостепной зон.

Стандарт не распространяется на карбонатные почвы.

Метод основан на извлечении подвижных соединений марганца из почвы раствором серной кислоты концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ и последующем определении атомно-абсорбционным или фотометрическим методом с формальдоксимом.

2. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315—91 ГСИ. Стандартные образцы. Основные положения, порядок разработки, аттестации, утверждения, регистрации и применения.

ГОСТ 12.0.004—90 ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 195—77. Натрий сернистоокислый. Технические условия.

ГОСТ 435—77. Марганец (III) сернистоокислый 5-водный. Технические условия.

ГОСТ 1625—89 (СТ СЭВ 2337—80). Формалин технический. Технические условия.

ГОСТ 1770—74 (СТ СЭВ 1247—78, СТ СЭВ 4021—83, СТ СЭВ 4977—85). Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.

ГОСТ 3760—79 (СТ СЭВ 3858—82). Аммиак водный. Технические условия.

ГОСТ 3773—72. Аммоний хлористый. Технические условия.

ГОСТ 4204—77 (СТ СЭВ 3856—82). Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 4461—77 (СТ СЭВ 3855—82). Кислота азотная. Технические условия.

ГОСТ 4530—76. Кальций углекислый. Технические условия.

ГОСТ 5456—79. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия.

ГОСТ 5457—75. Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия.

ГОСТ 6709—72. Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 9147—80. Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.

ГОСТ 10652—73. Соль динатриевая этилендиамин — N, — N, — N', — N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б).

ГОСТ 10929—76 (СТ СЭВ 5768—86). Водорода пероксид. Технические условия.

ГОСТ 12026—76. Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.

ГОСТ 22169—91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

ГОСТ 24104—88. Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия.

ГОСТ 25336—82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 25794.1—83 (СТ СЭВ 3674—82). Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования.

ГОСТ 28168—89. Почвы. Отбор проб.

ГОСТ 29252—91. Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 2. Бюретки без установленного времени ожидания.

3. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Отбор проб по ГОСТ 28168.

4. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Сушилка почвенных проб марки СП-1 или СП-1М.

Пробоизмельчитель почвенный марки ПП-2 или аналогичный.

Атомно-абсорбционный спектрометр марки С-115.

Лампа с полым катодом для определения марганца марки ЛТ-2.

Компрессор воздушный мембранный производительностью не менее 20 дм³/мин при давлении не менее 300 кПа.

Фотоэлектроколориметр с основной погрешностью не более $\pm 1\%$ по шкале светопропускания.

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

Ротатор с оборотом на 360° и частотой вращения 30—40 мин⁻¹ или взбалтыватель с возвратно-поступательным движением и частотой колебаний не менее 75 мин⁻¹.

Баня водяная или плитка электрическая с регулятором нагрева.

Ступка фарфоровая с пестиком — ГОСТ 9147.

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

Кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями вместимостью 200 см³ или колбы конические вместимостью не менее 250 см³ — ГОСТ 25336.

Установки фильтровальные десятипозиционные или воронки стеклянные лабораторные — ГОСТ 25336.

Дозатор или цилиндр мерный вместимостью 50 см³ — ГОСТ 1770 — для отмеривания 50 см³ экстрагирующего раствора.

Дозатор или пипетка 2-го класса точности вместимостью 2 и 5 см — ГОСТ 22169 — для отмеривания вытяжки и растворов сравнения в объемах 2 и 5 см³.

Дозаторы или бюретки с краном 2-го класса точности вместимостью 50 и 100 см³ — ГОСТ 29252 — для отмеривания растворов реактивов в объемах 5, 10, 30 см³.

Дозаторы агрессивных жидкостей или пипетки 2-го класса точности вместимостью 2 и 5 см³ — ГОСТ 22169 — с резиновой грушей для отмеривания азотной кислоты и пероксида водорода в объемах 1 и 2 см³.

Колбы мерные вместимостью 50, 100 и 1000 см³ — ГОСТ 1770.

Пробирки вместимостью 25 см³ — ГОСТ 25336.

Штатив для пробирок.

Стаканы из термостойкого стекла вместимостью 50 см³ — ГОСТ 25336.

Колбы конические вместимостью 100 см³ — ГОСТ 25336.

Пипетки 2-го класса точности вместимостью 10 см³ — ГОСТ 22169 — и бюретка 2-го класса точностью 10 см³ — ГОСТ 29252 — для отмеривания стандартных растворов.

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

Фильтры обеззоленные с белой лентой диаметром 15 см или бумага фильтровальная лабораторная марки ФНС — ГОСТ 12026.

Кислота серная — ГОСТ 4204, х.ч., концентрированная и разбавленная водой 1 : 4 по объему.

Кислота соляная — ГОСТ 3118, х.ч., разбавленная водой 1 : 1 по объему.

Марганец сернистокислый 5-водный — ГОСТ 435, ч.д.а., или калий марганцовокислый, стандарт-титр $c(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Натрий сернистокислый — ГОСТ 195, ч.д.а., раствор с массовой долей 10 %.

Кальций углекислый — ГОСТ 4530, х.ч. или ч.д.а.

Формалин технический — ГОСТ 1625.

Гидроксиламина гидрохлорид — ГОСТ 5456, ч.д.а.

Аммиак водный — ГОСТ 3760, ч.д.а.

Аммоний хлористый — ГОСТ 3773, ч.д.а.

Кислота аскорбиновая.

Соль динатриевая этилендиамин — N, — N, — N', — N'-

тетра-уксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) — ГОСТ 10652, ч.д.а.

Кислота азотная — ГОСТ 4461, х.ч., разбавленная водой 1 : 1 по объему.

Пероксид водорода — ГОСТ 10929, х.ч.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709.

П р и м е ч а н и е. Допускается применение другой аппаратуры, материалов и реактивов с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных. Оборудование, используемое при анализе (дозаторы, кассеты с технологическими емкостями, фильтровальные установки), должно быть изготовлено из материалов, устойчивых к действию применяемых реактивов и не загрязняющих их марганцем. Дозаторы должны обеспечивать воспроизводимость отмериваемых объемов с погрешностью не более 1 % и отклонение от номинального объема не более 5 %.

5. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

5.1. Подготовка почвы к анализу. Пробы почвы высушивают до воздушно-сухого состояния в сушилке почвенных проб с подогревом воздуха не выше 40 °С или в хорошо вентилируемом помещении при комнатной температуре. Высушенные пробы рассыпают на полиэтиленовой пленке, разминают крупные комки и выбирают включения (корни растений, камни и др.). Затем почву измельчают на почвенном пробоизмельчителе или растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1—2 мм. Измельченные пробы хранят в полиэтиленовых пакетах, картонных коробках или специальных контейнерах.

Перед анализом почву высыпают на ровную поверхность, хорошо перемешивают и распределяют слоем не толще 1 см. Пробу для анализа отбирают ложкой или шпателем не менее чем из пяти разных мест, равномерно распределенных по всей поверхности.

5.2. Приготовление экстрагирующего раствора — раствора серной кислоты концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ (0,1 н.). Серную кислоту смешивают с водой из расчета 2,8 см³ серной кислоты ($\rho = 1,835 \text{ г/см}^3$) на 1000 см³ получаемого раствора. Молярную концентрацию приготовленного раствора серной кислоты проверяют по ГОСТ 25794.1. Допускается использование раствора серной кислоты концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4)$ от 0,095 до 0,105 моль/дм³.

5.3. Приготовление раствора кальция массовой концентрации 1,2 мг/см³. (3,00 ± 0,01) г карбоната кальция растворяют в 200 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и доводят объем раствора водой до 1 дм³.

5.4. Приготовление раствора с массовой долей трилона Б 3 %. (30,0 ± 0,1) г трилона Б растворяют при нагревании примерно в 500 см³ воды. Раствор охлаждают и разбавляют водой до 1 дм³.

5.5. Приготовление маскирующего раствора. В день проведения анализа (4,0 ± 0,1) г аскорбиновой кислоты растворяют в 500 см³ раствора трилона Б.

5.6. Приготовление запасного раствора формальдоксима. (123,0 ± 0,1) г гидроксиламина гидрохлорида растворяют примерно в 700 см³ воды, приливают 172 см³ формалина и доводят объем раствора водой до 1 дм³. Раствор хранят не более 1 мес.

5.7. Приготовление рабочего раствора формальдоксима. В день проведения анализа запасной раствор формальдоксима разбавляют водой 1:4 по объему.

5.8. Приготовление запасного аммиачного буферного раствора. (68,0 ± 1) г хлористого аммония растворяют в 750 см³ раствора аммиака с массовой долей 25 % и доводят объем раствора водой до 1 дм³. Раствор хранят в герметично закрытой склянке.

5.9. Приготовление рабочего аммиачного буферного раствора. Запасной аммиачный буферный раствор разбавляют водой 1:9 по объему.

5.10. Приготовление раствора марганца массовой концентрации 1 мг/см³ (раствор А). (4,388 ± 0,001) г 5-водного сернистого марганца растворяют в воде и доводят объем раствора водой до 1000 см³ в мерной колбе.

Раствор хранят не более 1 года. В случае образования осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

Допускается приготовление исходного стандартного раствора марганца из стандарт-титра калия марганцовокислого с (1/5 KMnO₄) = 0,1 моль/дм³. Содержимое одной ампулы стандарт-титра помещают в стакан из термостойкого стекла вместимостью 1000 см³, приливают примерно 500 см³ воды и 50 см³ разбавленной 1:4 серной кислоты. Раствор нагревают до 40–50 °С, перемешивают стеклянной палочкой до растворения навески и обесцвечивают, прибавляя небольшими порциями раствор сернистокислого натрия. Обесцвеченный раствор кипятят до исчезновения запаха сернистого газа, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и

доводят водой до метки. Массовая концентрация марганца в полученном растворе равна 1,1 мг/см³.

5.11. Приготовление раствора марганца массовой концентрации 100 мкг/см³ (раствор Б). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ раствора А (или 9,1 см³ раствора марганца массовой концентрации 1,1 мг/см³) и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор хранят не более 3 мес.

5.12. Приготовление раствора марганца массовой концентрации 200 мкг/см³ (раствор В). В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 10 см³ раствора А (или 9,1 см³ раствора марганца массовой концентрации 1,1 мг/см³) и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор хранят не более 3 мес.

5.13. Приготовление растворов сравнения для атомно-абсорбционного определения марганца. В мерные колбы вместимостью 50 см³ наливают указанные в табл. 6.38 объемы раствора Б и доливают до метки экстрагирующим раствором. Растворы готовят в день проведения анализа.

5.14. Приготовление растворов сравнения для фотометрического определения марганца. В мерные колбы вместимостью 50 см³ наливают указанные в табл. 6.39 объемы рас-

Таблица 6.38

Номер раствора сравнения	Объем раствора Б, см ³	Массовая концентрация марганца в растворе сравнения, мкг/см ³	Массовая доля марганца в почве (мгн ⁻¹) при отношении почвы к раствору	
			1:10	1:20
1	0	0	0	0
2	0,5	1	10	20
3	1,0	2	20	40
4	2,5	5	50	100
5	5,0	10	100	200
6	7,5	15	150	300
7	10	20	200	400

Таблица 6.39

Номер раствора сравнения	Объем раствора В, см ³	Массовая концентрация марганца в растворе сравнения, мкг/см ³	Массовая доля марганца в почве (мгн ⁻¹) при отношении почвы к раствору	
			1:10	1:20
1	0	0	0	0
2	0,5	2	20	40
3	1,0	4	40	80
4	2,5	10	100	200
5	5,0	20	200	400
6	7,5	30	300	600
7	10,0	40	400	800

твора В и доливают до метки экстрагирующим раствором. Растворы готовят в день проведения анализа.

6. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

6.1. Приготовление почвенной вытяжки. Навески минеральной почвы массой $(5,0 \pm 0,1)$ г или органогенной почвы массой $(2,5 \pm 0,1)$ г помещают в технологические емкости и приливают к ним по 50 см^3 экстрагирующего раствора. Температура экстрагирующего раствора должна быть $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Почву с раствором перемешивают на ротаторе или взбалтывателе в течение 1 ч.

Для предупреждения контакта раствора с резиной под крышки кассет подкладывают полоски полиэтиленовой пленки. В случае использования колб с резиновыми пробками пробки обертывают полиэтиленовой пленкой.

Суспензии фильтруют через бумажные фильтры. Первые порции фильтратов отбрасывают, последующие порции собирают в чистые технологические емкости. Если фильтраты мутные, их возвращают на фильтры.

В каждой партии анализов для контроля загрязнений посуды, оборудования, фильтровальной бумаги, воды и реактивов проводят контрольный опыт: технологическую емкость, не содержащую навеску, проводят через все стадии анализа одновременно с пробами, добавляя то же количество тех же реактивов, что и в пробы.

6.2. Атомно-абсорбционное определение марганца в почвенной вытяжке с использованием пламени ацетилен – воздух. Марганец определяют по поглощению резонансной линии 279,5 нм.

Подготовку прибора к работе, его включение и выведение на рабочий режим осуществляют по техническим инструкциям, прилагаемым к спектрометру.

При стабилизировавшемся режиме работы прибора распыляют в пламя первый раствор сравнения, не содержащий марганец, и устанавливают начальное значение шкалы. Затем распыляют в пламя последний раствор сравнения и устанавливают расширение шкалы. Снова распыляют первый раствор сравнения и корректируют установку начального значения шкалы. Затем распыляют в пламя остальные растворы сравнения, в порядке возрастания в них концентрации марганца, контрольный раствор и почвенные вытяжки, регистрируя соответствующие им показания избирательного прибора. Для промывки распылителя и горелки после каждого

измерения в пламя распыляют дистиллированную воду. После каждых десяти измерений проверяют градуировку прибора по первому и последнему растворам сравнения. Если при проверке обнаруживаются изменения показаний прибора более чем на 3 %, то прибор градуируют снова и последние десять измерений повторяют.

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

6.3. Атомно-абсорбционное определение марганца в почвенной вытяжке с использованием пламени пропан – бутан – воздух. В пробирки или другие технологические емкости помещают по 2 см³ почвенных вытяжек, растворов сравнения, контрольного раствора и приливают по 10 см³ раствора с массовой концентрацией кальция 1,2 мг/см³. Первый и седьмой растворы сравнения, необходимые для периодической проверки градуировки прибора, берут каждый в 2–3 пробирки. Полученные растворы анализируют по п. 6.2.

6.4. Фотометрическое определение марганца в вытяжке из минеральной почвы. В сухие конические колбы вместимостью 100 см³ помещают по 5 см³ вытяжек, растворов сравнения, контрольного раствора, приливают по 10 см³ рабочего раствора формальдоксима и по 30 см³ рабочего аммиачного буферного раствора, перемешивая содержимое колб после прибавления каждого реактива. Через 5 мин в колбы приливают по 5 см³ маскирующего раствора и еще раз перемешивают.

Полученные растворы не ранее, чем через 10 мин, и не позднее, чем через 30 мин, фотометрируют в кювете с просвечиваемым слоем толщиной 10 мм относительно воды при длине волны 490 нм или используют светофильтр с максимумом пропускания в области 480–500 нм.

Если значение оптической плотности анализируемого раствора превышает значение оптической плотности последнего раствора сравнения, вытяжку разбавляют экстрагирующим раствором и повторяют определение.

6.5. Фотометрическое определение марганца в вытяжке из органогенной зоны. В стаканы помещают по 5 см³ вытяжек, контрольного раствора, приливают по 5 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, по 2 см³ пероксида водорода и выпаривают до влажных солей. Повторяют обработку остатков азотной кислотой и пероксидом водорода до тех пор, пока их окраска не станет светло-желтой. Остатки растворяют при нагревании в 5 см³ экстрагирующего раствора. Од-

новременно в другие сухие стаканы помещают по 5 см³ растворов сравнения. Далее анализ проводят по п. 6.4.

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

7.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовые концентрации марганца в растворах сравнения в пересчете на массовые доли в почве в миллионных долях, а по оси ординат — соответствующие им показания прибора. По графику находят массовые концентрации марганца в вытяжках из почв и контрольном растворе в пересчете на массовую долю в почве.

Массовую долю подвижных соединений марганца в почве X , млн⁻¹, вычисляют по формуле

$$X = K(c - c_1), \quad (1)$$

где K — коэффициент, учитывающий разбавление вытяжки (при анализе неразбавленной вытяжки $K = 1$, при анализе вытяжки, разбавленной в пять раз, $K = 5$ и т.д.); c — массовая концентрация марганца в почвенной вытяжке в пересчете на массовую долю в почве, найденная по графику, млн⁻¹; c_1 — массовая концентрация марганца в контрольном растворе в пересчете на массовую долю в почве, найденная по графику, млн⁻¹.

Результат контрольного опыта не должен превышать 1/3 значения минимальной концентрации растворов сравнения.

За результат анализа принимают результат единичного определения. Результат вычисляют до целого числа.

8. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Контроль правильности результатов анализа основан на анализе государственных стандартных образцов (ГСО), аттестованных по ГОСТ 8.315—91, и отраслевых стандартных образцов (ОСО), аттестованных на основе межлабораторного анализа. Результаты бесповторного анализа стандартных образцов не должны отличаться от аттестованных значений более чем на величину отклонений, указанных в табл. 6.40 (внешний контроль).

Контроль случайных погрешностей и управление качеством аналитических работ осуществляют, анализируя в составе каждой партии рядовых проб один или несколько стандартных образцов. При этом наряду с ГСО и ОСО допусти-

Таблица 6.40

Нормативы контроля точности результатов анализа ($P = 0,95$)

Контроль	Массовая доля марганца, млн^{-1}			
	до 100	свыше 100	до 100	свыше 100
	Допустимые отклонения от аттестованного значения стандартного образца, %		Допустимые отклонения от среднего арифметического при выборочном контроле воспроизводимости результатов, %	
Внутрилабораторный	15	10	10	7
Внешний	20	15	—	—

Таблица 6.41

Число образцов в контрольной партии	< 8	8—15	16—30	31—50	51—100	101—200
Допустимое число образцов, проанализированных неточно	0	1	2	3	5	10

мо использование стандартных образцов предприятий (СОП), аттестованных сличением с ГСО и ОСО. Результаты бесповторного анализа стандартных образцов не должны отличаться от аттестованных значений более чем на величину отклонений, указанных в табл. 5.45 (внутрилабораторный контроль). Если это требование не выполняется, результаты анализа партии проб признают проанализированными с недостаточной точностью. Анализ повторяют после выявления и устранения причин, вызвавших искажение результатов.

Контроль случайных погрешностей рядовых проб осуществляют путем повторного анализа 5 % числа проб в анализируемой партии. Допускаемые отклонения первого и второго результатов от среднего между ними, принимаемого за 100 %, приведены в табл. 5.45 (выборочный контроль). Анализ всей партии проб считается выполненным с достаточной точностью, если число проб повторной партии с отклонениями более допустимых не превышает предела, указанного в табл. 6.41.

Если число отклонений более допустимых превышал предел, указанный в табл. 6.40, то проводился дополнительный повторный анализ 20 % числа проб анализируемой партии. Если в дополнительной партии число проб с расхождениями результатов анализов более допускаемых превышает предел, то повторно анализируют всю партию проб.

6.35. МЕТОДИКА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ МАРГАНЦА В ПОЧВЕ

1. НАЗНАЧЕНИЕ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для фотометрического определения подвижных форм марганца в почве.

Нижний предел обнаружения 0,2 мкг/см³ раствора. Точность измерения $\pm 25\%$.

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Определение основано на окислении ионов марганца персульфатом аммония в сернокислом растворе в присутствии нитрата серебра и фосфорной кислоты и последующем фотометрическом анализе окрашенного раствора. Определению мешают соединения хрома.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ

Фотоэлектроколориметр — ГОСТ 12083—78.

Аппарат для встряхивания — ТУ 64-1-2541—78.

Ступка фарфоровая с пестиком.

Посуда мерная (колбы, пипетки) — ГОСТ 1770—74 и 2092—74.

Стаканы химические — ГОСТ 25336—82.

Весы лабораторные ВРЛ-200 — ТУ-26-06-1131—75.

Колбы конические — ГОСТ 10394—72.

Воронки стеклянные — ГОСТ 8613—75.

Фильтры бумажные "синяя лента" — ТУ 6-09-2411—65.

Серная кислота, х.ч., $\rho = 1,84$ г/см³; 0,1- и 10 %-ный растворы.

Азотная кислота, х.ч., $\rho = 1,4$ г/см³.

Перекись водорода, х.ч., 30 %-ный раствор — ГОСТ 10929—76.

Ортофосфорная кислота, х.ч., $\rho = 1,7$ г/см³ — ГОСТ 6552—80.

Серебра нитрат, ч.д.а., 1 %-ный раствор — ГОСТ 1277—75.

Аммония персульфат, х.ч. — ГОСТ 20478—75.

Калия перманганат (фиксанал), 0,1 и 0,001 н. растворы — ТУ 6-09-2540—72.

Бидистиллированная вода.
Плитка электрическая.
Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

4. ОТБОР ПРОБ

Отбор проб производится по ГОСТ 17.4.4.02—84.

5. ПОДГОТОВКА К ПРОВЕДЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Строят калибровочный график.

В мерные колбы вместимостью 50 см³ вносят 0; 2; 5; 10; 20; 25 см³ 0,001 н. (1 см³ раствора содержит 11 мкг Mn) раствора перманганата калия и объем доводят до метки бидистиллированной водой. Содержание марганца в стандартных растворах соответственно равно: 0; 22; 55; 110; 220; 275 мкг.

Измеряют оптическую плотность окрашенных растворов при $\lambda = 530$ нм. По средним результатам измерений строят график зависимости оптической плотности от содержания марганца в стандартных растворах (мкг).

6. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Почву доводят до воздушно-сухого состояния, просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм. Помещают 5 г почвы в коническую колбу на 100—150 см³, приливают 50 см³ 0,1 н. серной кислоты и встряхивают на аппарате 1 ч. Смесь фильтруют, 10 см³ фильтрата помещают в стакан вместимостью 50 см³, приливают 5 см³ азотной кислоты ($\rho = 1,4$ г/см³) и 2 см³ перекиси водорода, нагревают до образования сухого остатка. Затем остаток растворяют в 25 см³ 10 %-ной серной кислоты, нагревая его до полного растворения. К раствору приливают 15 см³ воды, 2 см³ 1 %-ного раствора нитрата серебра и 2 см³ ортофосфорной кислоты. Смесь нагревают 5—10 мин на электрической плитке. Если раствор помутнеет, его фильтруют. Затем к раствору прибавляют 2 г персульфата аммония (малыми порциями), перемешивают и ставят на горячую электрическую плитку на 10—15 мин для окисления марганца. По окончании выделения пузырьков озона раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 530$ нм по отношению к бидистиллированной воде. Параллельно через весь ход определения проводят холостую пробу, значение оптической плотности которой учитывают при расчете.

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Концентрацию марганца в пробе (C) в мг/кг вычисляют по формуле

$$C = (a - a_0)V_1/bV,$$

где a — содержание марганца в пробе, найденное по калибровочному графику, мкг; a_0 — содержание марганца в холостом растворе, найденное по калибровочному графику, мкг; V_1 — общий объем раствора пробы, см³; V — объем раствора, используемый для анализа, см³; b — масса навески почвы, г.

6.36. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО МАРГАНЦА МЕТОДАМИ ЦИНАО (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26486–85)

Настоящий стандарт устанавливает методы определения обменного марганца в почвах, вскрышных и вмещающих породах при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием почв.

Суммарная относительная погрешность для фотометрического и атомно-абсорбционного методов составляет 15 % при массовой доле марганца в почве до 7 мг/г, 10 % при массовой доле марганца выше 7 мг/г.

1. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО МАРГАНЦА

Сущность метода заключается в извлечении обменного марганца из почвы раствором хлористого калия, получении окрашенного комплекса марганца с формальдоксимом и последующем фотометрировании окрашенного раствора. Влияние сопутствующих элементов устраняют гидроксиламином, гидрохлоридом и трилоном Б.

1.1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1.1. Отбор проб — по ГОСТ 26483–85.

1.2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр.

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—80.

Электроплитка.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % или пипетки и бюретки 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов, или колбы конические вместимостью 100 см³ — ГОСТ 25336—82.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Кислота серная — ГОСТ 4204, х.ч. или ч.д.а., разбавленная дистиллированной водой 1:4.

Аммиак водный — ГОСТ 3760—79, ч.д.а., разбавленный дистиллированной водой 1:40.

Гидроксиламин гидрохлорид — ГОСТ 5456—79, ч.д.а.

Калий марганцовокислый, стандарт-титр с (1/5 KMnO₄) = 0,1 моль/дм³ (0,1 н.).

Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч., раствор концентрации с (KCl) = 1 моль/дм³ (1 н.).

Натрий сернистокислый — ГОСТ 429—76, ч.д.а., раствор массовой концентрации 100 г/дм³.

Соль динатриевая этилендиамина — N₂ — N₂ — N', — N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) — ГОСТ 10652—73, х.ч. или ч.д.а.

Формалин.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.

1.3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

1.3.1. Приготовление раствора формальдоксима. 20 г гидроксиламина гидрохлорида, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 200 см³ дистиллированной воды, прибавляют 10 см³ формалина и дистиллированной водой доводят объем раствора до 500 см³.

Раствор готовят в день проведения анализа.

1.3.2. Приготовление раствора гидроксиламина гидрохлорида массовой концентрации 100 г/дм³. Раствор готовят из расчета 100 г гидроксиламина гидрохлорида, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, на 1000 см³ раствора.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более недели.

1.3.3. Приготовление раствора трилона Б. Раствор готовят из расчета 18,6 г трилона Б, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, на 1000 см³ раствора.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 мес.

1.3.4. Приготовление маскирующего раствора. 1000 см³ раствора трилона Б, приготовленного по п. 1.3.3, смешивают с 500 см³ раствора гидроксилamina гидрохлорида, приготовленного по п. 1.3.2.

Раствор готовят в день проведения анализа.

1.3.5. Приготовление раствора марганца массовой концентрации 1,1 мг/см³. Содержимое одной ампулы стандарт-титра для приготовления раствора марганцовокислого калия помещают в стакан из термостойкого стекла вместимостью 1000 см³, приливают примерно 500 см³ дистиллированной воды и 50 см³ разбавленной 1:4 серной кислоты. Раствор нагревают до температуры 40—50 °С, перемешивают стеклянной палочкой до растворения навески и обесцвечивают, прибавляя по каплям раствор сернистокислого натрия. Обесцвеченный раствор кипятят до исчезновения запаха сернистого газа и растворяют в нем 75 г хлористого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и дистиллированной водой доводят объем до метки.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

1.3.6. Приготовление растворов сравнения. В мерные колбы вместимостью 250 см³ помещают указанные в табл. 6.42 объемы раствора, приготовленного по п. 1.3.5, и раство-

Таблица 6.42

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора, приготовленного по п. 1.3.5, см ³	0	1	2	4	6	8	10	12
Концентрация марганца: в растворе сравнения, мг/дм ³	0	4,4	8,8	17,6	26,4	35,2	44,0	52,8
в пересчете на массовую долю в почве, млн ⁻¹	0	11	22	44	66	88	110	132

ром хлористого калия концентрации 1 моль/дм³ доводят объемы до меток.

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа. Окрашивание растворов сравнения проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

1.4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

1.4.1. Приготовление вытяжки из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26483 – 85.

1.4.2. Определение марганца. В технологические емкости или конические колбы отбирают по 5 см³ фильтратов вытяжек и растворов сравнения. К пробам прибавляют по 2 см³ раствора формальдоксима, по 20 см³ водного аммиака, разбавленного дистиллированной водой 1:40, и перемешивают. Через 2–5 мин прибавляют по 5 см³ маскирующего раствора и перемешивают. Окрашенные растворы не ранее, чем через 10 мин, и не позднее, чем через 30 мин после прибавления маскирующего раствора, фотометрируют в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 1 см относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 490 нм или используя светофильтр с максимумом пропускания в области 450–500 нм.

Допускается пропорциональное изменение объемов проб анализируемых вытяжек, растворов сравнения и растворов реагентов при погрешности дозирования не более 1 %.

1.5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1.5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации марганца в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (мгн⁻¹), а по оси ординат — соответствующие им показания фотоэлектроколориметра. Массовую долю обменного марганца в анализируемой почве определяют непосредственно по градуировочному графику и вычитают из него результат холостого опыта. Если результат определения выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

За результат анализа принимают значение единичного определения марганца.

Результат анализа выражают в миллионных долях (млн^{-1}) с округлением до целых.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора по растворам сравнения в день проведения анализа.

1.5.2. Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляют 25 % при массовой доле марганца в почве до 7 млн^{-1} , 15 % — св. 7 млн^{-1} .

2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО МАРГАНЦА

Сущность метода заключается в извлечении обменного марганца из почвы раствором хлористого калия и последующем измерении поглощения света свободными атомами марганца, образующимися в пламени при введении в него анализируемого раствора. При использовании газовой смеси состава пропан — бутан — воздух для устранения влияния сопутствующих элементов, образующих с марганцем труднодиссоциируемые соединения, в атомизируемые растворы вводят избыток стронция.

2.1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

2.1.1. Отбор проб — по ГОСТ 26483—85.

2.2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с лампой с полым катодом для определения марганца (допустимо использование газовой смеси состава пропан — бутан — воздух и ацетилен — воздух).

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—80.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % или цилиндры 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями из материала, устойчивого к действию применяемых

реактивов, или колбы конические вместимостью 100 см³ — ГОСТ 25336—82.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Калий марганцовокислый, стандарт-титр с (1/5 KMnO₄) = 0,1 моль/дм³ (0,1 н.).

Кислота соляная — ГОСТ 3118—77, х.ч. или ч.д.а.

Стронций 6-водный хлористый — ГОСТ 4140—74, ч.д.а.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

2.3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

2.3.1. Приготовление запасного раствора стронция массовой концентрации 20 мг/см³. 60,8 г 6-водного хлористого стронция, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 600 см³ дистиллированной воды, приливают 164 см³ концентрированной соляной кислоты, дистиллированной водой доводят объем раствора до 1000 см³ и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

2.3.2. Приготовление рабочего раствора стронция. 1 объем раствора, приготовленного по п. 2.3.1, смешивают с 8 объемами дистиллированной воды.

Раствор готовят в день проведения анализа.

2.3.3. Приготовление растворов сравнения. Растворы сравнения готовят по пп. 1.3.5—1.3.6.

Растворы сравнения используют для градуировки атомно-абсорбционного спектрофотометра в день проведения анализа.

2.4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

2.4.1. Приготовление вытяжки из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26483—85.

2.4.2. Определение марганца с использованием газовой смеси состава пропан — бутан — воздух. В технологические емкости или конические колбы отбирают по 5 см³ фильтратов и растворов сравнения. К пробам приливают по 25 см³ рабочего раствора хлористого стронция, приготовленного по п. 2.3.2. Разбавленные растворы вводят в пламя и измеряют поглощение света при длине волны 279,5 нм.

Допускается пропорциональное изменение объемов проб

вытяжек, растворов сравнения и рабочего раствора хлористого стронция при погрешности дозирования не более 1 %.

2.4.3. Определение марганца с использованием газовой смеси состава ацетилен – воздух. В технологические емкости или конические колбы отбирают по 1 см³ фильтратов и растворов сравнения. К пробам приливают по 25 см³ дистиллированной воды. Разбавленные растворы фотометрируют при длине волны 279,5 нм.

Допускается пропорциональное изменение объемов проб анализируемых вытяжек, растворов сравнения и дистиллированной воды при погрешности дозирования не более 1 %.

2.5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

2.5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации марганца в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (млн⁻¹), а по оси ординат – соответствующие им показания атомно-абсорбционного спектрофотометра. Массовую долю обменного марганца в анализируемой почве определяют непосредственно по градуировочному графику и вычитают из нее результат холостого опыта. Если результат определения выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

За результат анализа принимают значение единичного определения марганца.

Результаты анализа выражают в миллионных долях (млн⁻¹) с округлением до целых.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора по растворам сравнения в день проведения анализа.

2.5.2. Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляют 25 % при массовой доле марганца в почве до 7 млн⁻¹, 15 % – св. 7 млн⁻¹.

6.37. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА (ПОДВИЖНЫЕ ФОРМЫ) В ПОЧВЕ (ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД)

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

Нижний предел измерения 5 мкг в анализируемом объеме раствора.

Точность измерения $\pm 9,1$ %. 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 .

1. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ

Фотокolorиметр со светофильтром с максимумом поглощения при длине волны 615 нм и кюветой с рабочей гранью 5 см.

Прибор для отгонки кремнефтористо-водородной кислоты.

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

Аппарат для встряхивания — ТУ 64-1-2451—78.

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

Хлороводородная кислота, $\rho = 1,19$ — ГОСТ 3118—77 (не содержащая фторидов), 0,1 н. и 0,006 н. растворы.

Серная кислота, $\rho = 1,84$ — ГОСТ 4204—77, х.ч. (не содержащая фторидов, для этого кислоту кипятят в течение 1 ч).

Натрия гидроксид, 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 см³ 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 см³ воды в мерной колбе емкостью 1 дм³, добавляют небольшое количество 0,1 н. раствора гидроксида натрия и раз-

бавляют до 500 см³ 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(NO₃)₃·6H₂O, ч. — ТУ 6-09-4081—75, 0,0005 М раствор. 217,1 мг растворяют в воде в мерной колбе емкостью 1 дм³.

Ацетатный буферный раствор с pH = 4,6. 105 г ацетата натрия растворяют в небольшом количестве воды в мерной колбе емкостью 1 дм³, приливают 100 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят водой до метки.

Натрия ацетат — ГОСТ 199—78, ч.д.а.

Уксусная кислота ледяная — ГОСТ 61—75, х.ч.

Натрия фторид — ГОСТ 4463—76.

Исходный стандартный раствор с содержанием фтора 0,1 мг/см³ готовят, растворяя 0,2211 г фторида натрия в воде в мерной колбе емкостью 1 дм³.

Рабочий стандартный раствор с содержанием фтора 0,01 мг/см³ готовят, разбавляя исходный стандартный раствор соответствующим количеством воды.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

2. ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА

Для построения калибровочного графика в ряд колб емкостью 50 см³ вносят 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 см³ рабочего стандартного раствора, что соответствует содержанию 0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 50,0 мкг фтора. Приливают по 1 см³ ацетатного буферного раствора, по 5 см³ раствора нитрата церия. Объемы до метки доводят водой, перемешивают и оставляют на 1 ч в темном месте. Затем измеряют оптическую плотность окрашенных растворов при длине волны 615 нм по отношению к контрольной пробе. По средним результатам из трех-пяти определений строят график зависимости оптической плотности от количества фтора (мкг).

3. ОТБОР ПРОБ

Пробы почвы отбирают по ГОСТ 17.4.4.02—84. Для анализа отбирают смешанную пробу в количестве 1 кг, помещают в склянку с пришлифованной крышкой. Допускается хране-

ние проб не более суток в холодильнике при температуре 0–5 °С, но лучше приступать к анализу непосредственно после поступления проб в лабораторию.

4. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

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 ч. Затем перемешивают содержимое колбы вращательным движением и фильтруют через складчатый фильтр в коническую колбу. 50 см³ фильтрата вносят в дистилляционную колбу, приливают 50 см³ серной кислоты и насыщенный раствор сульфата серебра. Колбу подсоединяют к парообразователю и ведут перегонку при 125–135 °С, пропуская пар. Собирают 200 см³ дистиллята, в мерную колбу емкостью 50 см³ вносят 10–35 см³ дистиллята (в зависимости от содержания фторидов), приливают 5 см³ раствора ализарин-комплексона, 1 см³ ацетатного буферного раствора, 5 см³ нитрата церия, перемешивают, доводят до метки водой и оставляют на 1 ч в темном месте. Затем измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 615 нм по отношению к контрольной пробе. Содержание фторидов в пробе определяют с помощью калибровочного графика.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$$C = a \cdot V \cdot V_2 / V_1 \cdot V_3,$$

где a — количество фтора, найденного по графику, мкг; V — общий объем дистиллята, см³; V_1 — объем дистиллята, используемый для анализа, см³; b — масса исследуемой почвы, г; V_2 — объем экстрагента (HCl или K₂SO₄), см³; V_3 — объем экстрагента, взятый для дистиллята, см³.

6.38. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ (ПОДВИЖНЫХ) ФОРМ ФТОРИДОВ В ПОЧВЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФТОРСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

1. НАЗНАЧЕНИЕ МЕТОДИКИ

Методика распространяется на все типы почв, антропогенно загрязняемые фторидами.

Нижний предел обнаружения водорастворимых фторидов 0,75 мг/кг.

Точность измерения $\pm 25 \%$.

Измеряемые концентрации — от 0,75 до 200 мг/кг.

ПДК водорастворимых соединений фтора 2,8 мг/кг.

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Сущность метода заключается в извлечении водорастворимых (подвижных) форм фторидов в водную вытяжку и ее последующем потенциометрировании с применением фторселективного электрода. Измерения проводятся на фоне буферного раствора ($\text{pH} = 5,8 \pm 0,1$). Мешающее влияние железа (III) и алюминия (III) устраняют путем маскирования ЭДТА и ацетат-ионами. Определению фторидов мешают катионы, образующие прочные фторидные комплексы (Th^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Ln^{4+}).

Отбор проб почвы проводят по ГОСТ 17.4.4.02—84.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ

pH-метр-милливольтметр типа И-130 или ЭВ-74.

Электрод сравнения хлорсеребряный, 2-го разряда — ГОСТ 17792—72, или аналогичный.

Электрод фторидный типа ЭГ-У1.

Электрод стеклянный ЭСЛ-43-07.

Центрифуга лабораторная.

Шкаф сушильный.

Полиэтиленовые воронки и стаканы емкостью 100—150 см³.

Посуда мерная лабораторная — ГОСТ 1770—74.

Фильтры "синяя лента".

Натрия фторид, х.ч. или ч.д.а. — ГОСТ 4463—76.
Натрия гидроксид, х.ч. или ч.д.а., 50 %-ный раствор.
Лантана нитрат, ч.д.а., 0,01 М раствор.
Уксусная кислота, ледяная, ч.д.а. — ГОСТ 61.
ЭДТА, х.ч.
Натрия хлорид, х.ч. — ГОСТ 4233—77.
Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

4. ПОДГОТОВКА К ПРОВЕДЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

Исходный стандартный раствор фторида натрия, 0,1 М. Растворяют 4,1990 г фторида натрия, высушенного до постоянной массы при 105 °С, растворяют в воде в мерной колбе на 1000 см³. Значение $pF = 1$ ($C_F = 1,0$ г/дм³). Раствор хранят в полиэтиленовой емкости. Устойчив шесть месяцев.

Рабочие стандартные растворы сравнения с концентрациями:

0,1 М, $pF = 2$, $C = 190$ мг/дм³;
0,001 М, $pF = 3$, $C = 19$ мг/дм³;
0,0001 М, $pF = 4$, $C = 1,9$ мг/дм³;
0,00001 М, $pF = 5$, $C = 0,19$ мг/дм³.

Готовят из исходного стандартного раствора последовательным десятикратным разбавлением дистиллированной водой в мерных колбах на 100 см³. Растворы устойчивы 1—2 недели при хранении в закрытых полиэтиленовых емкостях.

Раствор нитрата лантана, 0,01 М. Растворяют 3,249 г безводного нитрата лантана в 500 см³ воды в мерной колбе на 1000 см³, перемешивают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Буферный раствор. В стакан на 1000 см³ вносят 1 г ЭДТА, 58 г хлорида натрия, 57 см³ ледяной уксусной кислоты и разбавляют до 700 см³ дистиллированной водой. Затем раствор нейтрализуют 50 %-ным раствором гидроксида натрия до $pH = 5,8 \pm 0,1$, прибавляют 10 см³ 0,01 М раствора нитрата лантана и 3 см³ 0,01 М раствора фторида натрия. Смесь переносят в мерную колбу на 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. При хранении в закрытой полиэтиленовой емкости раствор устойчив 2 мес.

Подготовка электрода к работе. Новый электрод погружают на одни сутки в 0,001 М раствор фторида натрия, а затем тщательно отмывают дистиллированной водой. Если электрод используют ежедневно, его хранят в 0,0001 М растворе

фторида натрия. При длительных перерывах в работе электрод хранят в сухом состоянии.

После измерения шкалы (последняя точка) электрод помещают в раствор, содержащий все реактивы, кроме F (холостая проба), и выдерживают в нем до установления первоначального значения потенциала в этом растворе. Так достигается отмывка электрода от фтора. Измерив потенциал в анализируемой пробе, процедуру с отмывкой электрода в холостом растворе повторяют, и так поступают после каждого анализируемого раствора.

Закончив измерения, электрод погружают в дистиллированную воду и выдерживают в ней, периодически заливая свежую, пока не установится первоначальное значение потенциала электрода в воде.

Электрод проверяют один раз в месяц.

Построение калибровочного графика. Готовят калибровочные растворы с концентрацией фторидов $2 \cdot 10^{-5}$ М, $4 \cdot 10^{-5}$ 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, $8 \cdot 10^{-4}$ М путем последовательного разбавления водой рабочих растворов фторидов с концентрациями 10^2 М и 10^3 М.

Растворы готовят в день построения графика.

В пластиковый стакан наливают 10 см^3 буферного раствора и 10 см^3 дистиллированной воды, погружают электроды, включают мешалку и через 1 мин записывают показания разности электродных потенциалов, соответствующей начальной точке графика. Аналогично проводят измерения во всех растворах, используемых для построения калибровочного графика.

По средним результатам измерений строят график зависимости разности потенциалов (мВ) от содержания фторидов (мг/дм^3). Если при изменении концентрации стандартных растворов в 10 раз разность электродных потенциалов не изменяется на (56 ± 3) мВ, то фторидный электрод регенерируют в 0,001 М растворе фторида натрия в течение суток.

5. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Почву высушивают до воздушно-сухого состояния, просеивают через сито Кнопфа с ячейками диаметром 1 мм и растирают до состояния пудры.

10 г почвы помещают в полиэтиленовый стакан емкостью 100 см^3 , добавляют 50 см^3 дистиллированной воды и встряхивают 15 мин. Фильтруют через складчатый фильтр, собирая вытяжку в полиэтиленовый стакан. Отбирают 10 см^3 свежес-

приготовленной почвенной вытяжки, добавляют 10 см³ буферного раствора и анализируют фториды, как описано выше.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Концентрацию фторидов (C) в мг/кг вычисляют по формуле

$$C = aV/b,$$

где a — концентрация фторидов, найденная по калибровочной кривой, мг/дм³; V — объем вытяжки, см³; b — масса исследуемой почвы, г.

6.39. МЕТОДИКА ИОДОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В ПОЧВЕ

1. НАЗНАЧЕНИЕ МЕТОДИКИ

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.

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

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

Нижний предел обнаружения 0,34 мг/кг почвы.

Точность определения ± 25 %.

Измеряемые концентрации — от 0,34 до 2000 мг/кг.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ

Аппарат для встряхивания — ТУ 64-1-2451 — 78.

Весы лабораторные 2-го класса точности, с погрешностью взвешивания не более 0,0005 г — ГОСТ 24104 — 80.

Пипетки емкостью 1, 2, 5, 10 см³ — ГОСТ 1770 — 74.

Колбы конические емкостью 250 см³ — ГОСТ 10394 — 74.

Бюретка емкостью 50 см³ — ГОСТ 4232 — 74.

Калия перманганат — ГОСТ 20490—75, х.ч.
Натрий серноватистокислый, ч.д.а. — ГОСТ 4215—66 или
ТУ 6-09-2540.
Серная кислота, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$, ч.д.а. — ГОСТ 4204—77.
Калия иодид, х.ч. — ГОСТ 4232—74.
Крахмал растворимый, ч.д.а. — ГОСТ 10168—76.
Дистиллированная вода — ГОСТ 6709—72.
Бидистиллированная вода.

4. ПОДГОТОВКА К ПРОВЕДЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

Калия перманганат, 0,01 М раствор. Навеску (1,58 г марганцовокислого калия) растворяют в 1 дм³ бидистиллированной воды.

Натрия тиосульфат, 0,005 М раствор. Навеску (0,79 г) растворяют в колбе емкостью 1 дм³ в бидистиллированной воде.

Серная кислота, разбавленная (1:3). Раствор готовят, смешивая один объем серной кислоты и три объема бидистиллированной воды.

Калия иодид, 10 %-ный раствор. 10 г йодистого калия растворяют в 100 см³ бидистиллированной воды.

Крахмал, 1 %-ный раствор. 1 г растворимого крахмала растворяют в 10 см³ бидистиллированной воды и вливают в 90 см³ кипящей бидистиллированной воды при помешивании. Кипятят 2—3 мин до просветления раствора. Консервируют, добавляя 1—2 капли хлороформа.

Бидистиллированная вода. Получают перегонкой дистиллированной воды в кварцевой посуде.

5. ОТБОР ПРОБ

Отбор проб почвы проводится по ГОСТ 17.4.4.02—84.

Проба должна сохраняться не более 6 ч в герметично закрытой склянке.

6. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

100 г почвы помещают в коническую колбу, приливают 200 см³ бидистиллированной воды, колбу закрывают и встряхивают в течение 30 мин. 100 см³ фильтрата переносят в коническую колбу, подкисляют несколькими каплями раствора серной кислоты, приливают 1 см³ 10 %-ного раствора иодида калия, взбалтывают и приливают из бюретки 0,01 М раствор

перманганата калия до появления желтого окрашивания. Избыток йода оттитровывают 0,005 М раствором тиосульфата натрия, прибавляя к концу титрования несколько капель 1 %-ного раствора крахмала. Разность между объемами прилитого 0,01 М раствора перманганата калия и раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, соответствует количеству 0,01 М раствора йода, израсходованного на окисление сероводорода в 100 см³ фильтрата. 1 см³ 0,01 М раствора йода соответствует 0,17 мг сероводорода.

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ. ПРИМЕР РАСЧЕТА

Разность между количеством 0,01 М раствора перманганата калия и раствором тиосульфата натрия, пошедших на титрование, равна, например, 3 см³. Следовательно, количество сероводорода составляет 0,17 мг H₂S · 3 = 0,51 мг H₂S, содержащегося в 100 см³ фильтрата. В 200 см³ фильтрата или в 100 г почвы содержится 1,02 H₂S. Следовательно, концентрация сероводорода в почве (C) в мг/кг рассчитывается по формуле

$$C = \frac{1000 \cdot 1,02}{100} = 10,2.$$

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

$$X_1 = \frac{X \cdot 100}{100 - M},$$

где X₁ — содержание сероводорода в сухой почве, мг/кг; X — содержание сероводорода в анализируемой пробе, рассчитанное по предыдущей формуле; M — влажность, %.

Методика лабораторного определения влажности почв излагается в соответствии с ГОСТ 5180—75.

6.40. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОЙ СЕРЫ ПО МЕТОДУ ЦИНАО (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26490—85)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения подвижной серы в почвах, вскрышных и вмещающих породах при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием почвы.

Суммарная относительная погрешность метода составляет: при массовой доле серы в почве до $2,5 \text{ млн}^{-1}$ — 25 %; св. $2,5$ до 5 млн^{-1} — 10 %; св. 5 млн^{-1} — 7,5 %.

Сущность метода заключается в извлечении подвижной серы из почвы раствором хлористого калия, осаждении сульфатов хлористым барием и последующем турбидиметрическом определении их в виде сульфата бария по оптической плотности взвеси. В качестве стабилизатора взвеси используется растворимый крахмал.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Отбор проб — по ГОСТ 26483—85.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр.

Баня водяная.

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—80.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % или пипетки и бюретки 2-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности — ГОСТ 1770—74.

Пробки стеклянные вместимостью 50 см^3 — ГОСТ 10515—75.

Кислота соляная — ГОСТ 3118—77, х.ч., раствор концентрации $c(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ (1 н.).

Калий хлористый — ГОСТ 4234—77, х.ч., раствор концентрации $c(\text{KCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ (1 н.).

Натрия гидроокись — ГОСТ 4328—77, х.ч. или ч.д.а., раствор массовой концентрации 5 г/дм^3 .

Натрий сернокислый безводный — ГОСТ 4166—76, х.ч.

Барий хлористый 2-водный — ГОСТ 4108—72, х.ч. или ч.д.а.

Крахмал растворимый.

Соль динатриевая этилендиамина — N, — N, — N', — N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) — ГОСТ 10652—73, х.ч. или ч.д.а.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 12026—76.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление осаждающего раствора. 20 г двуводного хлористого бария, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, помещают в стакан из термостойкого стекла вместимостью 1000 см³, приливают примерно 800 см³ дистиллированной воды и 60 см³ раствора соляной кислоты концентрации 1 моль/дм³. Стакан помещают на кипящую водяную баню. В горячий раствор добавляют 5 г растворимого крахмала, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г и предварительно разведенного небольшим количеством дистиллированной воды. Смесь нагревают на водяной бане при непрерывном помешивании до получения прозрачного раствора. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят дистиллированной водой объем раствора до метки и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более недели. Перед использованием раствор фильтруют через бумажный фильтр.

3.2. Приготовление раствора серы массовой концентрации 0,1 мг/см³. 0,443 г сернокислого натрия, высушенного до постоянной массы при температуре 100–105 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют в растворе хлористого калия концентрации 1 моль/дм³, доводя объем раствора до метки, и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более 3 мес.

3.3. Приготовление растворов сравнения. В мерные колбы вместимостью 250 см³ помещают указанные в табл. 6.43 объемы раствора, приготовленного по п. 3.2. Объемы растворов доводят до метки раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³ и тщательно перемешивают.

Растворы хранят в склянках с притертыми пробками не более 1 мес.

Таблица 6.43

Характеристика растворов	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора, приготовленного по п. 3.2, см ³	0	2	4	8	12	16	20	24
Концентрация серы: в растворе сравнения, мг/дм ³	0	0,8	1,6	3,2	4,8	6,4	8,0	9,6
в пересчете на массовую долю в почве, млн ⁻¹	0	2	4	8	12	16	20	24

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа.

3.4. Приготовление моющего раствора. 5 г трилона Б, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 1000 см³ раствора гидроокиси натрия массовой концентрации 5 г/дм³.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Приготовление вытяжки из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26483—85.

4.2. Определение серы. В пробирки отбирают по 15 см³ фильтратов и растворов сравнения. К пробам приливают по 15 см³ осаждающего раствора и тщательно перемешивают.

Взвеси не ранее чем через 10 мин после прибавления осаждающего раствора фотометрируют в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 5 см относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 520 нм или используя светофильтр с максимумом пропускания в области 500—540 нм. Перед помещением в кювету фотоэлектроколориметра взвесь необходимо перемешать. Взвесь оптически устойчива в течение 7 ч.

Допускается пропорциональное изменение объемов проб анализируемых вытяжек, растворов сравнения и осаждающего раствора при погрешности дозирования не более 1 %.

Кюветы фотоэлектроколориметра и пробирки после работы помещают в моющий раствор на 1 ч.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации серы в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (млн⁻¹), а по оси ординат — соответствующие им показания фотоэлектроколориметра.

Массовую долю серы в анализируемой почве определяют непосредственно по градуировочному графику и вычитают из него результат холостого опыта.

Если результат анализа выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

За результат анализа принимают значение единичного определения серы.

Результаты анализа выражают в миллионных долях с округлением до первого десятичного знака.

5.2. Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляет при массовой доле серы в почве до $2,5 \text{ млн}^{-1}$ — 35 %; св. $2,5$ до 5 млн^{-1} — 15 %; св. 5 млн^{-1} — 10 %.

6.41. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА ПО ВЕРИГИНОЙ–АРИНУШКИНОЙ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 27395–87)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения подвижных соединений двух- и трехвалентного железа в почвах при выполнении почвенных, мелиоративных, агрохимических и других обследований угодий и контроля за состоянием почв.

Стандарт не распространяется на почвы, содержащие карбонаты.

Сущность метода заключается в извлечении подвижных соединений двух- и трехвалентного железа из почвы раствором серной кислоты с $(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ при соотношении почва : раствор 1 : 10 для минеральных почв и 1 : 50 для торфяных почв, времени взбалтывания 5 мин с последующим определением в вытяжках двухвалентного железа фотометрически с α , α -дипиридилем или о-фенантролином и суммы двух- и трехвалентного железа фотометрическим или атомно-абсорбционным методом.

Суммарная погрешность метода, выражаемая коэффициентом вариации, при массовой доле железа в почве до 2 % составляет 15 %, свыше 2 % — 10 %.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Условия отбора проб и доставки их в лабораторию должны исключать возможность окисления двухвалентного железа

в период от отбора проб до начала анализа. Пробы почв поступают в лабораторию в герметически закрытых емкостях, например в металлических стаканах с крышками, залитыми парафином или замазкой. Анализы проводят не позднее одних суток после отбора проб. Хранят пробы в прохладном помещении, при этом должно быть исключено попадание на них прямых солнечных лучей.

Точечные пробы на анализ отбирают не менее чем из пяти мест в каждом стакане. Масса объединенной пробы — 5 г.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Весы лабораторные 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — ГОСТ 24104—80.

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г — ГОСТ 24104—80.

Ротатор с оборотом на 360° и частотой вращения 30—40 мин⁻¹ или взбалтыватель с возвратно-поступательным движением и частотой циклов 75 мин⁻¹ для перемешивания почвы с экстрагирующим раствором.

Фотоэлектроколориметр или другой аналогичный прибор — ГОСТ 12083—78, позволяющий работать при длине волны 512—522 нм.

рН-метр с погрешностью измерения не более 0,05 единиц рН.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр С-112, С-115 или другой аналогичный прибор.

Лампа с полым катодом для определения железа.

Ацетилен растворенный технический — ГОСТ 5457—75 — или пропан-бутан бытовой в баллоне.

Колбы наливные мерные 2-го класса точности с пришлифованными пробками вместимостью 50, 100, 250, 500 см³ и 1 дм³ — ГОСТ 1770—74.

Колбы конические вместимостью 100, 250 и 500 см³ — ГОСТ 23932—79 и ГОСТ 25336—82.

Пипетки вместимостью 1, 5, 10, 20 см³ исполнения 4, 6, 7 1-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Бюретки вместимостью 5, 10, 50 см³ исполнения 4 1-го класса точности — ГОСТ 20292—74.

Воронки стеклянные исполнения 2 диаметром 110 мм — ГОСТ 25336—82.

Цилиндры мерные вместимостью 50—250 см³ — ГОСТ 1770—74.

Фильтры обеззоленные, белая лента, диаметром 15 см

или бумага фильтровальная лабораторная марок ФОС или ФОМ — ГОСТ 12026—76.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

α , α -дипиридил, ч.д.а.

Гидроксиламин солянокислый — ГОСТ 5456—79, ч.д.а.

Гидроокись натрия — ГОСТ 4328—77, ч.д.а.

Индикатор тимолблау (тимоловый синий), ч.д.а.

Натрий фтористый — ГОСТ 4463—76, ч.д.а.

Натрий уксуснокислый трехводный — ГОСТ 199—78, ч.д.а.

Борная кислота — ГОСТ 9656—75, ч.д.а.

Серная кислота — ГОСТ 4204—77, ч.д.а.

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

Уксусная ледяная кислота — ГОСТ 19814—74, ч.д.а.

о-фенантролин, ч.д.а.

Соль Мора — ГОСТ 4208—72, х.ч.

Фенолфталеин, индикатор по ГОСТ 5850—72, раствор в этиловом спирте с массовой долей 2 %.

Стандарт-титр гидроокиси натрия 0,1 моль/дм³.

Спирт этиловый ректификованный технический — ГОСТ 18300—87.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление раствора серной кислоты молярной концентрации $\bar{0}$ ($1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4$) = 0,1 моль/дм³. 2,8 см³ концентрированной серной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, наполовину заполненную дистиллированной водой, доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают. Концентрацию кислоты проверяют титрованием по ГОСТ 25794.1—83. Допускается использование раствора серной кислоты с молярной концентрацией от 0,09 до 0,11 моль/дм³.

3.2. Приготовление ацетатного буферного раствора с pH 5,5—5,6. (300,0 \pm 0,1) г уксуснокислого трехводного натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в 500 см³ дистиллированной воды, приливают (25,0 \pm 0,1) см³ ледяной уксусной кислоты, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

3.3. Приготовление раствора α , α -дипиридила с массовой долей 0,5 %. (0,50 \pm 0,01) г α , α -дипиридила растворяют в дистиллированной воде, прибавляют 3—4 см³ соляной кислоты с (HCl) = 0,1 моль/дм³, доводят объем дистиллированной водой до 100 см³ и перемешивают раствор.

3.4. Приготовление раствора соляной кислоты молярной концентрации $\bar{0}$ (HCl) = 0,1 моль/дм³. В мерную колбу вместимостью 1 дм³ наливают около 500 см³ дистиллированной воды, добавляют 8,2 см³ концентрированной соляной кислоты, тщательно перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой.

3.5. Приготовление раствора серной кислоты с массовой долей 10 %. В мерную колбу вместимостью 1 дм³ наливают около 500 см³ дистиллированной воды, добавляют по стенке колбы 60,6 см³ концентрированной серной кислоты, охлаждают до комнатной температуры, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

3.6. Приготовление раствора индикатора тимолового синего с массовой долей 0,04 %. (0,040 ± 0,001) г индикатора тимолового синего растворяют в этиловом спирте, доводят объем раствора этиловым спиртом в мерной колбе вместимостью 100 см³ до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

3.7. Приготовление раствора фтористого натрия с массовой долей 1 %. (10 ± 0,1) г фтористого натрия растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 дм³ до метки и тщательно перемешивают.

3.8. Приготовление раствора борной кислоты с массовой долей 1 % (10,0 ± 0,1) г борной кислоты растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 дм³ до метки и тщательно перемешивают.

3.9. Приготовление раствора гидроксилamina солянокислого с массовой долей 5 %. (5,0 ± 0,1) г гидроксилamina солянокислого растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 см³ до метки и тщательно перемешивают.

3.10. Приготовление раствора о-фенантролина с массовой долей 0,5 %. (0,50 ± 0,01) г о-фенантролина растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 см³ до метки и тщательно перемешивают.

3.10. Приготовление раствора о-фенантролина с массовой долей 0,5 %. (0,50 ± 0,01) г о-фенантролина растворяют в 100 см³ раствора серной кислоты молярной концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ при слабом нагревании, охлаждают до комнатной температуры и тщательно перемешивают.

3.11. Приготовление раствора уксуснокислого натрия с массовой долей 10 %. $(16,6 \pm 0,1)$ г уксуснокислого натрия трехводного растворяют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 см^3 , доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

3.12. Приготовление раствора двухвалентного железа с массовой концентрацией $0,1 \text{ мг/см}^3$. $(0,702 \pm 0,001)$ г соли Мора помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , растворяют в растворе серной кислоты, приготовленном по п. 3.1, доводя объем раствора до метки, и тщательно перемешивают. Раствор готовят в день проведения анализа.

3.13. Приготовление раствора двухвалентного железа с массовой концентрацией $0,01 \text{ мг/см}^3$. $(10,0 \pm 0,1) \text{ см}^3$ исходного раствора соли Мора, приготовленного по п. 3.12, разбавляют в растворе серной кислоты молярной концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$, приготовленном по п. 3.1, доводя объем раствора в мерной колбе вместимостью 100 см^3 до метки, и тщательно перемешивают.

3.14. Приготовление растворов с заданными концентрациями железа. В мерные колбы вместимостью 50 см^3 в соответствии с табл. 6.44 приливают бюреткой объемы раствора двухвалентного железа, приготовленного по п. 3.13.

Допускается приготовление серии растворов в мерных колбах 100 см^3 . При этом следует приливать бюреткой объемы раствора вдвое больше приведенных в табл. 6.44.

Таблица 6.44

Концентрация растворов для определения двухвалентного и суммарного содержания двух- и трехвалентного железа

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения			
	1	2	3	4
Объем раствора с массовой концентрацией железа $0,01 \text{ мг/см}^3$ (п. 3.13) для мерных колб вместимостью 50 см^3 , см^3 Массовая концентрация железа в растворах, мг/см^3	0,0	0,5	1,5	2,5
	0,0000	0,0001	0,0003	0,0005

Продолжение табл. 6.44

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения			
	5	6	7	8
Объем раствора с массовой концентрацией железа $0,01 \text{ мг/см}^3$ (п. 3.13) для мерных колб вместимостью 50 см^3 , см^3 Массовая концентрация железа в растворах, мг/см^3	3,5	4,5	5,0	15,0
	0,0007	0,0009	0,0010	0,0030

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Пробы почвы массой $(5,0 \pm 0,1)$ г помещают в колбы вместимостью 100–250 см³. Одновременно берут навеску для определения влажности почвы. Влажность почвы определяют по ГОСТ 5180–84.

Приливают в колбы с навесками почвы по 50 см³ серной кислоты молярной концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/дм³. Содержимое колб взбалтывают в течение 5 мин и фильтруют через сухой фильтр в сухие колбы. При анализе торфа объем серной кислоты увеличивают до 250 см³.

Из каждой колбы берут по две порции фильтрата: в одной определяют содержание двухвалентного железа фотометрически с α , α -дипиридилем или о-фенантролином, в другой – суммарное содержание двух- и трехвалентного железа фотометрическим или атомно-абсорбционным методом.

Одновременно проводят контрольный опыт, включающий все стадии анализа, кроме взятия пробы почвы. Для каждой партии анализов контрольный опыт проводят в трехкратной повторности.

4.2. Для фотометрического определения содержания двухвалентного железа с α , α -дипиридилем в мерные колбы вместимостью 50 или 100 см³ помещают от 5 до 20 см³ фильтрата в зависимости от предполагаемого содержания двухвалентного железа.

В колбы с вытяжками и растворами сравнения добавляют 1 см³ раствора фтористого натрия с массовой долей 1 %, содержимое перемешивают, добавляют 1 см³ раствора борной кислоты с массовой долей 1 % и перемешивают. Затем в колбы добавляют две капли раствора тимолового синего с массовой долей 0,04 %, перемешивают и приливают ацетатный буферный раствор до перехода фиолетовой окраски в желтую.

Далее прибавляют 1–2 см³ раствора α , α -дипиридила с массовой долей 0,5 %, приготовленного по п. 3.3, доводят раствор до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и через 30–40 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре или другом аналогичном приборе при длине волны 522 нм относительно контрольного опыта с добавлением всех реактивов.

4.3. Для определения содержания двухвалентного железа с о-фенантролином в мерные колбы вместимостью 50–100 см³ помещают 5–20 см³ фильтрата, в зависимости от предполагаемого содержания двухвалентного железа.

В колбы с вытяжками и растворами сравнения (см. табл. 6.44) добавляют 1 см³ фтористого натрия с массовой долей 1 %, приготовленного по п. 3.7, содержимое перемешивают, добавляют 1 см³ раствора борной кислоты с массовой долей 1 %, приготовленного по п. 3.8, все перемешивают, затем в колбы добавляют одну-две капли раствора тимолового синего с массовой долей 0,04 %, приготовленного по п. 3.6, и приливают раствор уксуснокислого натрия с массовой долей 10 %, приготовленный по п. 3.11, до желтой окраски.

Далее прибавляют 1–2 см³ раствора о-фенантролина с массовой долей 0,5 %, приготовленного по п. 3.10, перемешивают, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, снова перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре или другом аналогичном приборе при длине волны 512 нм относительно контрольного опыта с добавлением всех реактивов.

4.4. Для определения суммарного содержания двух- и трехвалентного железа фотометрическим методом с α , α -дипиридилем или о-фенантролином в мерные колбы емкостью 50 или 100 см³ помещают от 5 до 20 см³ фильтрата в зависимости от предполагаемого содержания железа. Для перевода окисного железа в закисное в колбы с вытяжками и растворами сравнения прибавляют 10 см³ раствора гидроксиламина солянокислого с массовой долей 5 %, приготовленного по п. 3.9, и перемешивают.

В колбы прибавляют одну-две капли раствора тимолового синего с массовой долей 0,04 % и проводят анализ в соответствии с п. 4.2 или п. 4.3.

4.5. Определение суммарного содержания двух- и трехвалентного железа атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен–воздух или пропан–бутан–воздух по аналитической линии 248,3 нм. Пламя должно быть прозрачным, голубым. Ширину щели монохроматора, расход газов, ток, питающую лампу с полым катодом устанавливают в соответствии с инструкциями завода-изготовителя. После стабилизации режима работы прибора в пламя вводят первый раствор сравнения, не содержащий железа, и устанавливают начало отсчета. Затем вводят в пламя остальные растворы сравнения в порядке возрастания концентрации железа, после этого – вытяжки из почв.

После каждых десяти вытяжек в пламя вводят первый и пятый растворы сравнения для проверки градуировочной характеристики прибора. Если при проверке получают показания, отличающиеся от полученных ранее для данных раство-

ров более чем на 3 % (относительных), корректируют настройку прибора и анализируют вытяжки снова.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. При определении двухвалентного и суммы двух- и трехвалентного железа α , α -дипиридиллом и о-фенантролином фотометрически по оптической плотности растворов сравнения строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовые концентрации железа (мг/см^3), а по оси ординат — соответствующие им оптические плотности (показания прибора).

По результатам измерения оптической плотности растворов, полученных при анализе вытяжек из почв с α , α -дипиридиллом и о-фенантролином, с помощью градуировочных графиков находят массовую концентрацию двухвалентного железа (C_1) и массовую долю подвижных соединений двухвалентного железа (X_1) в почве, а также массовую концентрацию (C_2) и массовую долю (X_2) суммы двух- и трехвалентного железа в почве.

Массовую долю подвижных соединений двухвалентного железа в почвах (X_1 , %) вычисляют по формуле

$$X_1 = C_1 \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot K / V_1 \cdot m. \quad (1)$$

Массовую долю суммы подвижных соединений двух- и трехвалентного железа в почвах (X_2 , %) вычисляют по формуле

$$X_2 = C_2 \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot K / V_1 \cdot m. \quad (2)$$

Массовая доля подвижных соединений трехвалентного железа в почвах (X_3 , %)

$$X_3 = X_2 - X_1. \quad (3)$$

Здесь C_1 — массовая концентрация железа в фотометрируемом растворе, мг/см^3 ; C_2 — массовая концентрация двух- и трехвалентного железа в фотометрируемом растворе, мг/см^3 ; V_1 — объем фильтра, взятый из V_3 , для определения железа, см^3 ; V_2 — объем фотометрируемого раствора (емкость мерной колбы), см^3 ; V_3 — объем раствора серной кислоты с $(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$, израсходованный для извлечения железа, см^3 ; m — масса навески, г; K — коэффициент для пересчета на абсолютно сухую почву.

5.2. При определении суммы двух- и трехвалентного железа атомно-абсорбционным методом строят градуировочный

график, откладывая по оси ординат значения оптической плотности растворов сравнения, а по оси абсцисс — массовую концентрацию железа в растворе сравнения в пересчете на массовую долю железа в почве в промилле.

Массовую долю железа в почве (X , ‰) вычисляют по формуле

$$X = (C - C_k) \cdot a \cdot K, \quad (4)$$

где C — массовая концентрация железа в вытяжке из почвы в пересчете на массовую долю железа в почве, найденная по градуировочному графику, ‰; C_k — массовая концентрация железа в растворе контрольного опыта в пересчете на массовую долю железа в почве, найденная по градуировочному графику, ‰; a — коэффициент, учитывающий разбавление вытяжки в анализе; K — коэффициент для пересчета на абсолютно сухую почву.

Значение результата контрольного опыта не должно превышать 1/3 от минимальной концентрации в серии растворов сравнения.

За результат анализа принимают результат единичного определения.

5.3. Допускаемые отклонения результатов от среднего арифметического при повторных анализах не должны превышать при доверительной вероятности $P = 0,95$ следующих значений:

при массовой доле железа в почве до 2 ‰ — 20 % (относительных), при массовой доле железа в почве свыше 2 ‰ — 15 %.

6.42. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМОГО НАТРИЯ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 27753.12–88)

Настоящий стандарт распространяется на тепличные грунты и устанавливает пламенно-фотометрический метод определения натрия в водной вытяжке при проведении агрохимического обследования с целью контроля за солевым режимом.

Сущность метода заключается в измерении интенсивности излучения атомов натрия с помощью пламенного фотометра. Предельное значение суммарной относительной погрешности результатов анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляет 19 %.

Общие требования к выполнению анализов — по ГОСТ 27753.0.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Метод отбора проб — по ГОСТ 27753.1.

2. АППАРАТУРА И РЕАКТИВЫ

Пламенный фотометр с монохроматором или интерференционными светофильтрами с максимумом пропускания в области длин волн 588—590 нм. Допускается использовать газовую смесь состава пропан — бутан — воздух и сетевой газ — воздух.

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г — ГОСТ 24104.

Бюретка вместимостью 10 см³ исполнения 1 — ГОСТ 25336.

Колбы мерные вместимостью 1000 см³ — ГОСТ 1770.

Натрий хлористый — ГОСТ 4233.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление растворов сравнения.

3.1.1. Приготавливают исходный раствор массовой концентрации натрия 2 г/дм³. (5,084 + 0,001) г хлористого натрия, прокаленного до постоянной массы при температуре 500 °С, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в воде, доводя объем до метки.

Раствор хранят не более 1 года.

3.1.2. Приготавливают серию растворов сравнения. Серию растворов сравнения готовят по ГОСТ 27753.0. Объемы ис-

Таблица 6.45

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем исходного раствора, см ³	0	0,5	1,0	0,5	2,0	3,0	4,0	5,0
Массовая концентрация натрия в растворе сравнения, г/дм ³	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,10
В пересчете на массовую долю натрия в грунте, млн ⁻¹ (мг/кг):								
при отношении грунта и воды 1:5	0	50	100	150	200	300	400	500
при отношении грунта и воды 1:100	0	100	200	300	400	600	800	1000

ходного раствора, необходимые для приготовления серии растворов сравнения, указаны в табл. 6.45.

Растворы хранят не более 1 мес.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Приготовление водной вытяжки из грунтов. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 27753.2.

4.2. Определение натрия. Пламенный фотометр настраивают на измерение концентрации натрия. Определение проводят по аналитическим линиям натрия 589,0 и 599,6 нм. Растворы сравнения и анализируемые вытяжки вводят в пламя и регистрируют показания прибора.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Строят градуировочный график — по ГОСТ 27753.0.

Градуировочный график имеет параболический характер и проходит через начало координат. По градуировочному графику определяют массовую долю натрия в грунте. Результат анализа выражают в миллионных долях.

5.2. Допускаемое относительное отклонение при доверительной вероятности $P = 0,95$ результатов двух повторных анализов от их среднего арифметического составляет 13 %.

6.43. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБМЕННОГО КАЛИЯ В ПОЧВАХ ПО МЕТОДУ МАСЛОВОЙ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ОСТ 46.46–76)

Настоящий стандарт распространяется на анализы почв, выполняемые при почвенно-агрохимическом обследовании сельскохозяйственных угодий и проведении полевых опытов с удобрениями и другими средствами химизации.

Метод основан на извлечении обменного калия из почвы 1 н. раствором уксуснокислого аммония при отношении почвы к раствору 1 : 10 и времени взбалтывания 1 час с последующим определением калия в почвенной вытяжке на пламенном фотометре.

1. ОТБОР ПРОБЫ ПОЧВЫ ДЛЯ АНАЛИЗА

Образцы почвы, поступающие на анализ, необходимо предварительно довести до воздушно-сухого состояния, измельчить и пропустить через сито с круглыми отверстиями диаметром 2 мм.

Если образец поступает на анализ в коробке, то перед отбором пробы почва должна быть тщательно перемешана ложкой или шпателем на всю глубину коробки. Пробу для анализа отбирают ложкой или шпателем не менее чем из пяти разных мест, равномерно распределенных по площади коробки.

Если образец поступает на анализ в мешках или пакетах, почву высыпают на ровную поверхность, перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 см и отбирают ложкой или шпателем пробу для анализа не менее чем из 5 разных мест.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Банки бытовые — ГОСТ 5717—70 — или другие технологические емкости из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов.

Кассеты десятипозиционные под технологические емкости.

Дозатор для приливания к навескам почвы по 5 мл 1н. раствора уксуснокислого аммония. Погрешность дозирования не более 2 %.

Ротатор Р-120 с оборотом емкостей на 360° или встряхиватель с возвратно-поступательным движением с частотой колебаний 75 циклов в минуту.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Фотометр пламенный. Допустимо использование пламен: пропан — бутан — воздух, сетевой газ — воздух, бензин — воздух.

Аммоний уксуснокислый — ГОСТ 3117—68, х.ч. или ч.д.а.

Калий хлористый — ГОСТ 4234—69, х.ч.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

Бумага фильтровальная, проверенная на отсутствие загрязнения калием.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление 1 н. раствора уксуснокислого аммония.

77 г соли взвешивают с погрешностью не более 0,1 г и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до 1 л.

Значение pH раствора должно быть равно 6,8–7,0. При необходимости pH раствора доводят до указанного значения уксусной кислотой или аммиаком.

3.2. Приготовление образцовых растворов.

3.2.1. Приготавливают исходный образцовый раствор.

0,792 г хлористого калия взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в 1 н. растворе уксуснокислого аммония, доводя объем раствора до 1 л в мерной колбе. Полученный исходный раствор содержит 0,5 мг/мл K_2O .

3.2.2. Приготавливают рабочую шкалу образцовых растворов.

В мерные колбы вместимостью 250 мл отбирают количества исходного образцового раствора, указанные в табл. 6.46.

Таблица 6.46

Характеристика раствора	Номер образцового раствора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем исходного раствора, мл	0	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0	15,0	20,0
Содержание калия, соответствующее мг K_2O на кг почвы	0	20	50	100	150	200	300	400

Растворы в колбах доводят до метки 1 н. раствором уксуснокислого аммония. Полученные растворы используют для калибровки пламенного фотометра.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Пробы анализируемых почв массой по 5 г взвешивают с погрешностью не более 0,1 г. Помещают пробы в бытовые банки или другие технологические емкости, установленные в кассеты, и приливают к ним по 50 мл 1 н. раствора уксуснокислого аммония с помощью дозатора. Кассеты с почвенными суспензиями помещают в ротатор или встряхиватель и взбалтывают в течение 1 часа. Затем почвенные суспензии фильтруют через бумажные фильтры и определяют в фильтрах содержание калия на пламенном фотометре, непосредственно распыляя вытяжки в пламя. Используют светофильтр, пропускающий аналитические линии калия 766,5 и 7689,9 нм.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Содержание калия в анализируемых почвах определяют по рабочей шкале образцовых растворов непосредственно в мг/кг почвы.

Таблица 6.47

Содержание K_2O , мг/кг почвы	Допустимые отклонения от среднего при повтор- ных определениях, %	
	в одной ла- боратории	в разных ла- бораториях
До 200	10	20
Свыше 200	10	15

5.2. Допустимые расхождения результатов анализа приведены в табл. 6.47.

6.44. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ВОДНОЙ ВЫТЯЖКЕ ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Пламенно-фотометрическое определение ионов калия и натрия в водной вытяжке возможно лишь при их содержании не меньше 1 мг на 100 г почвы. При высоком содержании ионов лучше разбавить вытяжку до концентрации их 10—100 мг/л, чем непосредственно определять большие количества натрия и калия.

Значительные количества кальция, о чем можно судить по величине плотного остатка, завышают данные по содержанию натрия и калия в вытяжке. В этом случае необходимо проводить компенсацию или удалять кальций из раствора. Если водные вытяжки окрашены, т.е. содержат органические вещества, их следует разбавить настолько, насколько это допускают концентрации определяемых элементов.

Водорастворимые органические вещества влияют на точность определения всех элементов пламенным фотометром, увеличивая фон и изменяя вязкость раствора.

ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Приводят прибор в рабочее состояние и фотометрируют серию эталонных растворов. По показаниям микроамперметра для этих растворов строят калибровочный график.

Поскольку результаты анализа водной вытяжки принято представлять в мг·экв и в процентах, а отношение "почва — вода" всегда постоянно (1:5), то график можно построить так, что по нему можно одновременно отсчитывать и те и

другие результаты. Такими графиками удобно пользоваться при массовых анализах водных вытяжек в производственных лабораториях.

Процентное содержание K^+ или Na^+ в водной вытяжке при пламенно-фотометрическом определении вычисляют по формуле

$$C = a/1000 \times 2 \%,$$

где a — концентрация K^+ или Na^+ в вытяжке, выраженная в мг/л (найденно по калибровочному графику); 1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы; 2 — коэффициент пересчета на 100 г почвы. Этот коэффициент получается при делении 1000/500, поскольку 1 л (1000 мл) водной вытяжки получают в том случае, когда берут навеску 200 г (при соотношении почвы к воде 1 : 5). Следовательно, 100 г почвы соответствуют 500 мл раствора, т.е. для пересчета концентрации, выраженной в мг/л, в миллиграммы на 100 г почвы, надо полученное по графику (или расчетным путем) значение концентрации разделить на 2. Так как результаты требуется представить в процентах, т.е. в граммах на 100 г почвы, килограммы переводят в граммы делением на 1000.

Пример вычисления.

Концентрация K^+ в испытуемом растворе, найденная по калибровочному графику, равна 76 мг/л. Следовательно, содержание K^+ в водной вытяжке равно $76 : 2 = 38$ мг на 100 г почвы, или $38 : 1000 = 0,038 \%$. Пересчет процентов в мг-экв ведут по формуле

$$K (\%) \times 1000/\text{экв.в.} = \text{мг-экв } K,$$

где экв.в. — эквивалентная масса иона калия.

$$\text{Для данного случая } \frac{0,038 \times 1000}{39,1} = 0,97 \text{ мг} \cdot \text{экв } K^+.$$

Реактивы. Основной эталонный раствор на K^+ и Na^+ .

6.44.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ Na^+ ПО РАЗНОСТИ

Прямое определение ионов щелочных металлов химическими методами занимает много времени и требует дефицитных реактивов и платиновой посуды. При наличии пламенно-фотометра определение проводят пламенно-фотометрическим методом, который нашел в настоящее время широкое распространение. Тем не менее определение натрия по разности в малооборудованных лабораториях применяется до сих пор.

Содержание Na^+ по разности вычисляют следующим об-

разом. Вычисляют содержание анионов в исследуемой вытяжке суммированием мг·экв HCO_3^- , Cl^- и SO_4^{2-} . Из суммы анионов вычитают сумму мг·экв катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Разность между двумя указанными величинами равна содержанию в вытяжке калия и натрия. Поскольку содержание легкорастворимых солей калия в засоленных почвах незначительно, за эту величину принимают содержание в таких почвах иона натрия.

Пример вычисления.

В вытяжке содержится HCO_3^- — 0,77 мг·экв, Cl^- — 12,40 мг·экв и SO_4^{2-} — 3,60 мг·экв. Сумма этих анионов равна 16,77 мг·экв. Содержание Ca^{2+} равно 5,40 мг·экв, Mg^{2+} — 2,55 мг·экв, что составляет в сумме 7,95 мг·экв катионов.

Содержание суммы щелочных катионов, выраженное в Na^+ , равно $16,77 - 7,95 = 8,82$ мг·экв Na^+ , т.е. $8,82 \times 0,023 = 0,20\%$ Na^+ , где 0,023 — мг·экв иона натрия.

При расчете содержания иона натрия по разности на эту величину падают все ошибки аналитического определения анионов и катионов. Следовательно, указанное значение нельзя считать точным.

6.44.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ Na^+ И K^+ КАТИОНИТОВЫМ МЕТОДОМ

Кислотность фильтрата, полученного пропусканием водной вытяжки через Н-катионитовый фильтр, показывает суммарную концентрацию (в мг·экв) катионов водной вытяжки, замещающих Н-ионы фильтра.

Вычитая из этой величины концентрацию ионов кальция и магния, по разности находят количество мг·экв, соответствующее содержанию в вытяжке ионов натрия и калия. Если в вытяжке имеются в заметных количествах ионы аммония, железа и алюминия, то их концентрацию следует вычесть из той величины, которая соответствует содержанию ионов щелочных металлов.

Определение содержания натрия и калия катионитовым методом не является прямым, но это значение точнее, чем величина, полученная по разности. Катионирование водной вытяжки проводят через ионообменный фильтр.

Кислый фильтрат вместе с промывными водами титруют 0,1 н. раствором NaOH по метиловому оранжевому. По количеству затраченного на титрование раствора NaOH находят общее содержание катионов в водной вытяжке (в мг·экв).

Содержание $\text{N}^+ + \text{K}^+$ в вытяжке равно

$$(\text{Na}^+ + \text{K}^+) = K_{\text{ф}} - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}),$$

где $K_{\text{ф}}$ — кислотность фильтрата в мг · экв на 100 г почвы, установленная титрованием.

6.45. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА ПО МЕТОДУ КРУПСКОГО И АЛЕКСАНДРОВОЙ В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ Р 50686–94)

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает метод определения подвижных соединений цинка в почвах.

Метод основан на извлечении подвижных соединений цинка из почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4,8 и последующем определении атомно-абсорбционным или фотометрическим методом с дигизоном.

2. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315–91 ГИС. Стандартные образцы. Основные положения, порядок разработки, аттестации, утверждения, регистрации и применения.

ГОСТ 12.0.004–90 ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Основные положения.

ГОСТ 61–75 (СТ СЭВ 5375–85). Кислота уксусная. Технические условия.

ГОСТ 199–78. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия.

ГОСТ 1770–74 (СТ СЭВ 1247–78, СТ СЭВ 4021–83, СТ СЭВ 4977–85). Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.

ГОСТ 3117–78. Аммоний уксуснокислый. Технические условия.

ГОСТ 3118–77 (СТ СЭВ 4276–83). Кислота соляная. Технические условия.

ГОСТ 3760–79 (СТ СЭВ 3858–82). Аммиак водный. Технические условия.

ГОСТ 4204–77 (СТ СЭВ 3856–82). Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 4453–74. Уголь активированный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия.

ГОСТ 4461–77 (СТ СЭВ 3855–82). Кислота азотная. Технические условия.

ГОСТ 5457–75. Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия.

ГОСТ 6709–72. Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 9147–80. Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.

ГОСТ 10929–76. Водорода пероксид. Технические условия.

ГОСТ 11125–84. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия.

ГОСТ 12026–76. Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.

ГОСТ 14261–77. Кислота соляная особой чистоты. Технические условия.

ГОСТ 18270–72. Кислота уксусная особой чистоты. Технические условия.

ГОСТ 20288–74. Углерод четыреххлористый. Технические условия.

ГОСТ 24104–88. Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия.

ГОСТ 24147–80. Аммиак водный особой чистоты. Технические условия.

ГОСТ 25336–82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 27068–86. Натрий серноватистокислый (натрий тиосульфат) 5-водный. Технические условия.

ГОСТ 28168–89. Почвы. Отбор проб.

3. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Отбор проб — по ГОСТ 28168–89.

4. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Сушилка почвенных проб марки СП-1 или СП-1М.

Пробоизмельчитель почвенный марки ПП-2.

Атомно-абсорбционный спектрометр марки С-115.

Лампа с полым катодом для определения цинка марки ЛТ-2.

Компрессор воздушный мембранный производительностью не менее 20 дм³/мин при давлении не менее 300 кПа.

Фотоэлектроколориметр с основной погрешностью не более +1 % по шкале светопропускания.

Аппарат для бидистилляции воды марки БД-2.

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

Весы лабораторные общего назначения с метрологическими характеристиками — ГОСТ 24104 — с наибольшим пределом взвешивания 200 г 2-го класса точности и наибольшим пределом взвешивания 500 г 4-го класса точности.

Ротатор с оборотом на 360° и частотой вращения 30—40 мин или взбалтыватель с возвратно-поступательным движением и частотой колебаний не менее 75 мин.

Ступка фарфоровая с пестиком — ГОСТ 9147.

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

Кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями вместимостью 250 см³ или колбы конические вместимостью 250 см³ — ГОСТ 25336.

Установки фильтровальные десятипозиционные или воронки стеклянные лабораторные — ГОСТ 25336.

Баня водяная или плитка электрическая с регулятором нагрева.

Дозатор или цилиндр мерный вместимостью 50 см³ — ГОСТ 1770 для дозирования 50 см³ экстрагирующего раствора.

Дозатор или пипетка 2-го класса точности вместимостью 20 см³ для отмеривания вытяжки и растворов сравнения в объеме 20 см³.

Дозаторы или бюретки с краном 2-го класса точности вместимостью 50 и 100 см³ для дозирования растворов реактивов в объемах 5 и 10 см³.

Дозаторы агрессивных жидкостей или пипетки 2-го класса точности вместимостью 2 и 5 см³ с резиновыми грушами для дозирования азотной кислоты и пероксида водорода в объемах 5 и 2 см³.

Колбы мерные вместимостью 50, 100 и 1000 см³ — ГОСТ 1770.

Стаканы из термостойкого стекла вместимостью 50 см³ — ГОСТ 25336.

Воронки делительные вместимостью 100, 250 и 1000 см³ — ГОСТ 25336.

Пипетки 2-го класса точности вместимостью 2, 5, 10 см³ и бюретки с краном 2-го класса точности вместимостью 5 и 10 см³ для отмеривания стандартных растворов.

Фильтры обеззоленные с белой лентой диаметром 15 см или бумага фильтровальная лабораторная марки ФНС — ГОСТ 12026.

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

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

Аммиак водный — ГОСТ 24147, ос.ч., или — ГОСТ 3760, х.ч., концентрированный и разбавленный водой 1:200 по объему.

Кислота серная — ГОСТ 4204, х.ч., разбавленная водой 1:5 по объему.

Кислота азотная — ГОСТ 11125, ос.ч., или — ГОСТ 4461, х.ч., разбавленная водой 1:1 по объему.

Кислота соляная — ГОСТ 14261, ос.ч., или — ГОСТ 3118, х.ч., разбавленная водой 1:1 и 1:100 по объему.

Водорода пероксид — ГОСТ 10929, х.ч.

Натрий уксуснокислый 3-водный — ГОСТ 199, ч.д.а., или аммоний уксуснокислый — ГОСТ 3117, х.ч. или ч.д.а.

Натрий серноватисто-кислый (тиосульфат натрия) — ГОСТ 27068, ч.д.а.

Углерод четыреххлористый — ГОСТ 20288, х.ч. или ч.д.а.

Дитизон (дифенилтиокарбазон), ч.д.а или ч.

Цинк гранулированный, х.ч.

Уголь активированный осветляющий древесный порошкообразный — ГОСТ 4453—74.

Вода бидистиллированная.

Примечание. Допускается применение другой аппаратуры, материалов и реактивов с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных. Оборудование, используемое при анализе (дозаторы, кассеты с технологическими емкостями, фильтровальные установки), должно быть изготовлено из материалов, устойчивых к действию применяемых реактивов и не загрязняющих их цинком. Дозаторы должны обеспечивать воспроизводимость отмериваемых объемов с погрешностью не более 1 % и отклонение от номинального объема не более 5 %.

5. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

5.1. Подготовка почвы к анализу. Пробы почвы высушивают до воздушно-сухого состояния в сушилке почвенных проб с подогревом воздуха не выше 40 °С или в хорошо вентилируемом помещении при комнатной температуре. Высу-

шенные пробы рассыпают на полиэтиленовой пленке, разминают крупные комки и выбирают включения (корни растений, камни и др.). Затем почву измельчают на почвенном пробоизмельчителе или растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм. Измельченные пробы хранят в полиэтиленовых пакетах, картонных коробках или специальных контейнерах.

Перед анализом почву высыпают на ровную поверхность, хорошо перемешивают и распределяют слоем не более 1 см. Пробу для анализа отбирают ложкой или шпателем не менее чем из пяти разных мест, равномерно распределенных по всей поверхности.

5.2. Приготовление экстрагирующего раствора – ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 4,8. Берут 108 см³ уксусной кислоты с массовой долей 98 %, разбавляют водой до 600–700 см³, аммиаком с массовой долей 25 %, перемешивают и доводят водой до 1000 см³. Проверяют pH полученного раствора и в случае отклонения от 4,8 доводят до этого значения, добавляя уксусную кислоту или аммиак.

5.3. Проверка пригодности для анализа и очистка четыреххлористого углерода. Четыреххлористый углерод может содержать примеси, разрушающие дитизон, поэтому каждая новая партия реактива должна быть проверена на пригодность для анализа. Для этого примерно 0,001 г дитизона растворяют в 100 см³ четыреххлористого углерода и оставляют в закрытой склянке в темноте до следующего дня. Если окраска раствора останется изумрудно-зеленой, то четыреххлористый углерод пригоден для анализа. Бледно-зеленая или желтая окраска раствора указывает на необходимость очистки четыреххлористого углерода.

Для очистки 500 см³ четыреххлористого углерода помещают его в склянку с притертой пробкой вместимостью 1 дм³, добавляют 10 г активированного угля, встряхивают склянку в течение 5 мин и отфильтровывают четыреххлористый углерод через бумажный фильтр. Процедуру повторяют с новой порцией активированного угля. Отработанный таким образом четыреххлористый углерод перегоняют в стеклянном перегонном аппарате с водяным холодильником.

5.4. Приготовление и очистка запасного раствора дитизона. (0,100 + 0,001) г дитизона помещают в делительную воронку вместимостью 250 см³, приливают 150 см³ четыреххлористого углерода и энергично встряхивают в течение 10 мин. Раствор фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку вместимостью 1000 см³, приливают 250 см³ аммиака,

разбавленного 1 : 200, и встряхивают в течение 1 мин. После разделения фаз нижний слой четыреххлористого углерода, содержащий продукты разложения дитизона, сливают и отбрасывают, а верхний водный слой, содержащий дитизон, промывают два раза 3—5 см³ четыреххлористого углерода. Затем приливают 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1 : 5, 500 см³ четыреххлористого углерода и встряхивают в течение 1 мин. После разделения фаз нижний слой четыреххлористого углерода с растворенным в нем дитизоном переносят в другую делительную воронку или колбу, а водную фазу отбрасывают. Раствор дитизона в четыреххлористом углероде промывают в делительной воронке 2 раза водой порциями по 250 см³ и фильтруют через бумажный фильтр в склянку из темного стекла. Раствор хранят при температуре 5—10 °С не более 1 мес.

5.5. Приготовление рабочего раствора дитизона. В день проведения анализа запасной раствор дитизона разбавляют четыреххлористым углеродом 1 : 9 по объему.

5.6. Приготовление раствора уксуснокислого натрия или уксуснокислого аммония с массовой долей 15 %. (150,0 + 0,1) г реактива растворяют в 850 см³ воды. Полученный раствор очищают от цинка экстракцией раствором дитизона в четыреххлористом углероде. Для этого его помещают в делительную воронку вместимостью 1000 см³, приливают 5—7 см³ запасного раствора дитизона, встряхивают в течение 3 мин и после разделения фаз отбрасывают нижний слой. Операцию повторяют до тех пор, пока дитизон не перестанет менять свою первоначальную окраску. Затем очищаемый раствор отмывают от дитизона, встряхивая его с 5—7 см³ четыреххлористого углерода в течение 3 мин и отбрасывая органическую фазу. Промывку повторяют до тех пор, пока четыреххлористый углерод не перестанет окрашиваться. Раствор фильтруют через бумажный фильтр. Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

5.7. Приготовление раствора тиосульфата натрия с массовой долей 25 %. (250 + 0,1) г тиосульфата натрия растворяют в 750 см³ воды. Полученный раствор очищают от примеси цинка экстракцией раствором дитизона в четыреххлористом углероде по п. 5.6.

5.8. Приготовление маскирующего раствора. Смешивают растворы уксуснокислого натрия или уксуснокислого аммония и тиосульфата натрия 5 : 1 по объему.

5.9. Приготовление раствора цинка массовой концентрации 1 мг/см³ (раствор А). (1,000 + 0,001) г гранулированного

цинка растворяют в 7 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и доводят объем раствора водой до 1000 см³ в мерной колбе. Раствор хранят не более 1 года.

5.10. Приготовление раствора цинка массовой концентрации 100 мкг/см³ (раствор Б). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ раствора А и доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1 : 100. Раствор хранят не более 3 мес.

5.11. Приготовление раствора цинка массовой концентрации 20 мкг/см³ (раствор В). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 2 см³ раствора А и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.12. Приготовление раствора цинка массовой концентрации 10 мкг/см³ (раствор Г). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ раствора В и доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1 : 100. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.13. Приготовление раствора цинка массовой концентрации 5 мкг/см³ (раствор Д). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 5 см³ раствора Б и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.14. Приготовление растворов сравнения для атомно-абсорбционного определения цинка. В мерные колбы вместимостью 100 см³ из бюретки вместимостью 10 см³ наливают указанные в табл. 6.48 объемы раствора В и доливают до метки экстрагирующим раствором. Растворы готовят в день проведения анализа.

Таблица 6.48

Номер раствора сравнения	Объем раствора В, см ³	Массовая концентрация цинка в растворе сравнения, мкг/см ³	Массовая доля цинка в почве (мгн ⁻¹) при отношении почвы к раствору	
			1:10	1:20
1	0	0	0	0
2	1	0,2	2	4
3	2,5	0,5	5	10
4	5,0	1,0	10	20
5	7,5	1,5	15	30
6	10,0	2,0	20	40

5.15. Приготовление растворов сравнения для фотометрического определения цинка в вытяжке из некарбонатной почвы. В мерные колбы вместимостью 50 см³ из бюретки вместимостью 5 см³ наливают указанные в табл. 6.49 объемы

Таблица 6.49

Номер раствора сравнения	Объем раствора Д, см ³	Массовая концентрация цинка в растворе сравнения, мкг/см ³	Массовая доля цинка в почве (мгн ⁻¹) при отношении почвы к раствору	
			1 : 10	1 : 20
1	0	0	0	0
2	0,5	0,05	0,5	1,0
3	1,0	0,10	1,0	2,0
4	2,0	0,20	2,0	4,0
5	3,0	0,30	3,0	6,0
6	4,0	0,40	4,0	8,0
7	5,0	0,50	5,0	10,0

раствора Д и доливают до метки экстрагирующим раствором. Растворы готовят в день проведения анализа.

5.16. Приготовление растворов сравнения для фотометрического определения цинка в вытяжке из карбонатной и органогенной почв. В мерные колбы вместимостью 50 см³ из бюретки вместимостью 5 см³ наливают указанные в табл. 6.50 объемы раствора Г и доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1 : 100. Растворы готовят в день проведения анализа.

Таблица 6.50

Номер раствора сравнения	Объем раствора Г, см ³	Массовая концентрация цинка в растворе сравнения, мкг/см ³	Массовая доля цинка в почве (мгн ⁻¹) при отношении почвы к раствору	
			1 : 10	1 : 20
1	0	0	0	0
2	0,5	0,1	0,5	1,0
3	1,0	0,2	1,0	2,0
4	2,0	0,4	2,0	4,0
5	3,0	0,6	3,0	6,0
6	4,0	0,8	4,0	8,0
7	5,0	1,0	5,0	10,0

6. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

6.1. Приготовление почвенной вытяжки. Навески минеральной почвы массой (5,0 + 0,1) г или органогенной почвы массой (2,5 + 0,1) г помещают в технологические емкости и приливают к ним по 50 см³ экстрагирующего раствора. Температура экстрагирующего раствора должна равняться (20 + 1) °С. Суспензии карбонатных почв выдерживают в открытых емкостях, периодически перемешивая вручную до прекращения бурного выделения углекислого газа. Затем почвы с раствором перемешивают на ротаторе или взбалтывателе в течение 1 ч.

Для предупреждения контакта раствора с резиной под крышки кассет подкладывают полоски полиэтиленовой пленки. В случае использования колб с резиновыми пробками пробки обертывают полиэтиленовой пленкой.

Суспензии фильтруют через бумажные фильтры. Первые порции фильтратов отбрасывают, последующие порции собирают в чистые технологические емкости. Если фильтраты мутные, их возвращают на фильтры.

В каждой партии анализов для контроля загрязнений посуды, оборудования, фильтровальной бумаги, воды и реактивов проводят контрольный опыт: технологическую емкость, не содержащую навеску, проводят через все стадии анализа одновременно с пробами, добавляя то же количество тех же реактивов, что и в пробы.

6.2. Атомно-абсорбционное определение цинка в почвенной вытяжке. Цинк определяют по поглощению резонансной линии 213,9 нм, используя для атомизации окислительное пламя ацетилен — воздух или пропан — бутан — воздух. При анализе вытяжек из карбонатных почв проводят коррекцию фонового поглощения.

Подготовку прибора к работе, его включение и выведение на рабочий режим осуществляют по техническим инструкциям, прилагаемым к спектрометру.

При стабилизировавшемся режиме работы прибора распыляют в пламя первый раствор сравнения, не содержащий цинк, и устанавливают начальное значение шкалы. Затем распыляют в пламя последний раствор сравнения и устанавливают расширение шкалы. Снова распыляют первый раствор сравнения и корректируют установку начального значения шкалы. Затем распыляют в пламя остальные растворы сравнения, в порядке возрастания в них концентрации цинка, контрольный раствор и почвенные вытяжки, регистрируя соответствующие им показания измерительного прибора. Для промывки распылителя и горелки после каждого измерения в пламя распыляют воду. После каждых десяти измерений проверяют градуировку прибора по первому и последнему растворам сравнения. Если при проверке обнаруживаются изменения показаний прибора более чем на 3 %, прибор градуируют снова и измерения повторяют.

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

Допускается расширение диапазона определяемых концентраций за счет поворота наконечника горелки относительно

оптической оси. Угол поворота подбирают таким образом, чтобы при анализе вытяжек с наибольшей концентрацией цинка показание измерительного прибора не превышало значения, полученного для раствора сравнения с максимальной концентрацией при положении наконечника горелки, параллельном лучу. Дополнительные растворы сравнения готовят с таким расчетом, чтобы перекрывался весь диапазон концентраций цинка в вытяжках.

При использовании спектрометров, не имеющих корректора фонового поглощения, допускается неселективное (фоновое) поглощение по нерезонансной линии цинка 210,4 нм. Для этого после определения оптической плотности вытяжки по резонансной линии 213,9 нм устанавливают линию 210,4 нм и, не меняя остальных условий, определяют оптическую плотность (неселективное поглощение) той же вытяжки.

6.3. Фотометрическое определение цинка в вытяжке из некарбонатной почвы. В делительные воронки вместимостью 100 см³ помещают по 20 см³ вытяжек, контрольного раствора, растворов сравнения, приливают к ним по 10 см³ фиксирующего раствора, перемешивают, приливают по 10 см³ рабочего раствора дитизона и встряхивают делительные воронки в течение 1 мин.

Допускается применение экстракции в других, герметично закрывающихся технологических емкостях вместимостью 100 см³ с последующим разделением фаз с помощью делительных воронок.

После разделения фаз сливают нижний слой в кювету фотозлектроколориметра с просвечиваемым слоем толщиной 10 мм и фотометрируют относительно экстракта первого раствора сравнения, не содержащего цинк, при длине волны 538 нм или используют светофильтр с максимумом пропускания в области 520–550 нм.

Если значение оптической плотности экстракта вытяжки превышает значение оптической плотности экстракта последнего раствора сравнения, вытяжку разбавляют экстрагирующим раствором и повторяют определение.

6.4. Фотометрическое определение цинка в вытяжке из карбонатной и органогенной почвы. В стаканы помещают по 20 см³ вытяжек, контрольного раствора, приливают по 5 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, по 2 см³ пероксида водорода и выпаривают до влажных солей. Обработку осадков повторяют до тех пор, пока их окраска не станет светло-желтой. После последней обработки растворы выпаривают

досуха, приливают по 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:100, и растворяют остатки при нагревании. Растворы переносят в делительные воронки, обмывая стаканы 1–2 см³ воды. Одновременно в такие же делительные воронки помещают по 10 см³ растворов сравнения. К анализируемым растворам и растворам сравнения приливают по 5 см³ маскирующего раствора, перемешивают, приливают по 10 см³ рабочего раствора дитизона и далее проводят анализ по п. 6.3.

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовые концентрации цинка в растворах сравнения в пересчете на массовые доли в почве в миллионных долях, а по оси ординат — соответствующие им показания прибора.

По графику находят массовые концентрации цинка в вытяжках из почв и контрольном растворе в пересчете на массовую долю в почве.

В случае атомно-абсорбционного определения цинка с учетом неселективного поглощения по поглощению нерезонансной линии оптическую плотность, соответствующую атомному поглощению D_a , вычисляют по формуле

$$D_a = D_{a+n} - D_n \quad (1)$$

где D_{a+n} — сумма оптических плотностей, соответствующих атомному и неселективному поглощению, определенная по поглощению резонансной линии; D_n — оптическая плотность, соответствующая неселективному поглощению, определенная по нерезонансной линии.

По значениям D_a по графику находят массовые концентрации цинка в вытяжках из почв в пересчете на массовую долю в почве.

Массовую долю подвижных соединений цинка в почве X , млн⁻¹, вычисляют по формуле

$$X = K(C - C_1), \quad (2)$$

где K — коэффициент, учитывающий разбавление вытяжки (при анализе неразбавленной вытяжки $K = 1$, разбавленной в 5 раз, $K = 5$ и т.д.); C — массовая концентрация цинка в почвенной вытяжке в пересчете на массовую долю в почве, найденная по графику, млн⁻¹; C_1 — массовая концентрация цинка в контрольном растворе в пересчете на массовую долю в почве, найденная по графику, млн⁻¹.

Значение результата контрольного опыта не должно превышать 1/3 минимальной концентрации растворов сравнения.

За результат анализа принимают результат единичного определения. Результат вычисляют до первого десятичного знака.

8. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Контроль правильности результатов анализа основан на анализе государственных стандартных образцов (ГСО), аттестованных по ГОСТ 8.315, и отраслевых стандартных образцов (ОСО), аттестованных на основе межлабораторного анализа. Результаты бесповторного анализа стандартных образцов не должны отличаться от аттестованных значений более чем на величину отклонений, указанных в табл. 4 (внешний контроль).

Контроль случайных погрешностей и управление качеством аналитических работ осуществляют, анализируя один или несколько стандартных образцов из каждой партии рядовых проб. При этом наряду с ГСО и ОСО допустимо использование стандартных образцов предприятий (СОП), аттестованных сличением с ГСО и ОСО. Результаты бесповторного анализа стандартных образцов не должны отличаться от аттестованных значений более чем на величину отклонений, указанных в табл. 6.51 (внутрилабораторный контроль). Если это требование не выполняется, то результаты анализа партии проб признают проанализированными с недостаточной точностью. Анализ повторяют после выявления и устранения причин, вызвавших искажение результатов.

Контроль случайных погрешностей рядовых проб осуществляют путем повторного анализа 5 % числа проб в анализи-

Таблица 6.51

Нормативы контроля точности результатов анализа ($\bar{e} = 0,95$, выборочный контроль)

Контроль	Массовая доля цинка, млн^{-1}			
	до 1	свыше 1	до 1	свыше 1
	Допустимые отклонения от аттестованного значения стандартного образца, %		Допустимые отклонения от среднего арифметического при выборочном контроле воспроизводимости результатов, %	
Внутрилабораторный	40	25	30	20
Внешний	50	30	—	—

Таблица 6.52

Число образцов в контрольной партии	< 8	8 – 15	16 – 30	31 – 50	51 – 100	101 – 200
Допустимое число образцов, проанализированных неточно	0	1	2	3	5	10

руемой партии. Допускаемые отклонения первого и второго результатов от среднего между ними, принимаемого за 100 %, приведены в табл. 6.51.

Анализ всей партии проб считается выполненным с достаточной точностью, если число проб повторной партии с отклонениями более допустимых не превышает предела, указанного в табл. 6.52.

Если число отклонений более допустимых превышает предел, указанный в табл. 6.51, то проводится дополнительный повторный анализ 20 % числа проб анализируемой партии. Если в дополнительной повторной партии число проб с расхождениями результатов анализов более допускаемых превышает предел, то повторно анализируют всю партию проб.

6.46. МЕТОДИКА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ХРОМА (III И VI ВАЛЕНТНОГО) В ПОЧВЕ (ПОДВИЖНЫЕ ФОРМЫ)

1. НАЗНАЧЕНИЕ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для определения суммарного содержания подвижных форм хрома (III и VI) в почве в диапазоне концентраций 0,05 – 1,0 мг/кг.

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ И ЕГО СУЩНОСТЬ

Определение основано на извлечении хрома из почвы с последующей обработкой пробы персульфатом в кислой среде, в результате чего весь хром окисляется до шестивалентного состояния.

Хром (VI) в слабокислом растворе образует с дифенилкарбазидом растворимое комплексное соединение красно-фиолетового цвета. Реакция хрома (VI) с дифенилкарбазидом достаточно избирательна. Молибден (II), дающий красно-фиолетовую окраску, и ртуть (II) мешают определению при концентрации более 200 мг/дм³. Влияние железа (более 1 мг/дм³) и ванадия, образующих желтые и желто-бурые соединения, можно практически устранить, добавляя в ходе анализа фосфорную кислоту. Марганец окисляется персульфатом до диоксида. Его в таких случаях отфильтровывают через стеклянную вату или пористый стеклянный фильтр. Наиболее подходящей средой для реакции хрома с дифенилкарбазидом является 0,2 н. H₂SO₄, так как в этих условиях максимальная интенсивность окраски раствора достигается намного быстрее, чем при низкой кислотности раствора.

При кислотности среды, значительно превышающей 0,2 н., окраска менее устойчива. Коэффициент светопропускания раствора, полученного из исходной пробы, пропорционален содержанию в нем хрома (VI).

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ

Фотоэлектроколориметр любого типа — ГОСТ 12083—78.

Весы аналитического типа ВРА-200 г — ТУ 2506-1131—75.

Электроплита с закрытой спиралью.

Колбы мерные наливные емкостью 100, 500, 1000 см³ — ГОСТ 1770—74.

Пипетки мерные емкостью 1, 2, 5, 20 см³ — ГОСТ 20292—74.

Стаканы химические емкостью 150—200 см³ — ГОСТ 10394—72.

Воронки химические — ТУ 25-112161—75.

Колбы конические плоскодонные емкостью 250 см³ — ГОСТ 10394—72.

Фильтры беззольные "синяя лента" — ТУ 6-09-1678—77.

Кислота серная, х.ч. — ГОСТ 4204—77.

Кислота ортофосфорная, х.ч. — ГОСТ 6552—80.

1,5-дифенилкарбазид, х.ч. — ГОСТ 5859—78.

Калий двухромовокислый, х.ч. — ГОСТ 4220—75.

Спирт этиловый, ректификат — ГОСТ 18300—72.

Аммоний надсерновокислый, ч.д.а. — ГОСТ 20478—75.

ГСО на хром.

Натр едкий, 1 н. раствор, х.ч. — ГОСТ 4328—77.

Дистиллированная вода — ГОСТ 6709—72.

4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

4.1. Исходный стандартный раствор калия двухромовокислого, 100 мг/дм³. В химическом стакане взвешивают на аналитических весах 0,0283 г $K_2Cr_2O_7$, высушенного при 105 °С. Навеску количественно переносят в мерную колбу на 100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

4.2. Рабочий стандартный раствор калия двухромовокислого, 1 мг/дм³. В мерную колбу на 1000 см³ вносят 10 см³ исходного стандартного раствора с концентрацией 100 мг/дм³. Объем доводят до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Готовят в день применения.

4.3 Раствор смеси кислот. В коническую колбу мерными цилиндрами последовательно отбирают при непрерывном перемешивании 50 см³ дистиллированной воды, 50 см³ H_2SO_4 , 30 см³ H_3PO_4 .

4.4. Раствор дифенилкарбазида, 0,5 %-ный. К навеске дифенилкарбазида массой 0,5 г приливают мерным цилиндром около 50 см³ этилового спирта. Полученную смесь растворяют при нагревании на кипящей водяной бане, охлаждают и количественно переносят в мерную колбу на 100 см³. Объем раствора доводят этиловым спиртом и хорошо перемешивают.

4.5. Раствор персульфата аммония, 0,2 %-ный. Растворяют 2 г $Na_2S_2O_8$ в 1 дм³ дистиллированной воды.

4.6. Калибровочные растворы. Готовят калибровочные растворы с содержанием хрома 1, 3, 5, 6, 8, 10, 20, 30 мкг.

В восемь мерных колб на 100 см³ последовательно отбирают 1, 3, 5, 6, 8, 10, 20, 30 см³ рабочего стандартного раствора с концентрацией хрома 1 мг/дм³. Доводят объемы в колбах примерно до 50 см³ дистиллированной водой, перемешивают, вносят 1,3 см³ смеси кислот и доводят объем до 100 см³ дистиллированной водой.

Затем добавляют 2 см³ раствора дифенилкарбазида, хорошо перемешивают и выдерживают для развития окраски 15 мин.

Параллельно готовят холостой раствор, используя 100 см³ дистиллированной воды.

Коэффициент светопропускания каждого градуировочного раствора на ФЭКе измеряют в кюветах с толщиной слоя 5 см при $\lambda = 550$ нм относительно холостого раствора. По полученным данным строят градуировочную зависимость D от C (мкг).

5. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

30 г воздушно-сухой почвы помещают в колбу на 250 см³, заливают пятикратным количеством подкисленной H₂SO₄ до pH = 4,8 дистиллированной водой и встряхивают на ротаторе 45 мин или настаивают в течение суток. Вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают.

Отбирают 100 см³ свежеприготовленной почвенной вытяжки в стакан и нейтрализуют 1 н. раствором едкого натра, добавляя его по каплям и используя универсальную индикаторную бумагу на pH. Затем доливают 0,3 см³ 1 н. серной кислоты, 10 см³ 0,2 %-го персульфата аммония и кипятят раствор 20–25 мин (весь персульфат должен разложиться, так как его следы мешают последующему определению).

Раствор упаривают приблизительно до 50 см³. Затем количественно переносят в мерную колбу на 100 см³, добавляют 1,3 см³ смеси кислот и доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают, добавляют 2 см³ спиртового раствора дифенилкарбазида и вновь хорошо перемешивают. Через 15 мин проводят измерение оптической плотности по отношению к холостой пробе.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Концентрацию хрома (C) в мг/кг рассчитывают по формуле

$$C = aV_1/Vb,$$

где a — концентрация хрома, найденная по калибровочному графику, мкг; V_1 — общий объем раствора пробы, см³; V — объем пробы, используемой для анализа, см³; b — масса исследуемой почвы, г.

6.47. МЕТОДИКА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА В ПОЧВЕ

ПРИНЦИП И ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА

Метод позволяет определить 0,5 мкг хрома в пробе. Определению не мешают все катионы, образующие со щелочью осадки гидроокисей, не растворимые в воде. Мешает определению Mn⁺⁷, если его концентрация превышает концентрацию хрома в 20 раз.

АППАРАТУРА И ПОСУДА

Полярографы постоянного тока: LP-7 или LP-60, ПЭ-312 и др.

Полярографическая ячейка (комплект), анодно-насыщенный каломельный электрод.

Баллон со сжатым газом: аргон или азот (осч).

Муфельная печь.

Водяная баня.

Яшмовая ступка.

Платиновые тигли.

Фарфоровые чашки.

Колбы мерные на 100 мл и на 1000 мл.

Воронки стеклянные диаметром 7 см.

РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Гидроокись калия или лития (KOH или LiOH) — насыщенный раствор.

Калий углекислый (K_2CO_3) — ч.д.а.

Соляная кислота (HCl) — плотность 1,19 г/см³.

Соляная кислота — 1 %-ный раствор.

Бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$).

Стандартный раствор хрома готовят растворением 0,2826 г (перекристаллизованного и высушенного при 150 °С) бихромата калия в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л. Затем 10 мл этого раствора переносят (с помощью пипетки на 10 мл) в мерную колбу на 100 мл, доводят дистиллированной водой до метки. В 1 мл этого раствора содержится 10 мкг хрома.

ОТБОР ПРОБ

Отбор проб лучше проводить 2 раза в год: весной после освобождения земли от снега и осенью после уборки урожая. Для определения точек отбора проб почвы применяется азимутальный метод. Пробы отбирают вокруг источника загрязнения по 4 или 8 румбам. Сначала выбирается начальный румб, направление которого совпадает с направлением преобладающего ветра в годовой розе ветров. Расстояние точек отбора проб почвы от источника загрязнения (от забора предприятия) составляет 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 30; 50 км и до участка, не подверженного его влиянию. Количество точек отбора проб и их расстояние от источника загрязнения опре-

деляется целями исследования и дальностью распространения загрязнения. Положение точек отбора проб сначала отмечают на карте. Отмеченные точки служат опорными пунктами при выборе места отбора проб. Около предварительно фиксированных точек выбирают площадку размером примерно 2 га (200 × 100 м). Площадка должна быть однородной по почвенному покрову и растительности. Не следует брать пробы в местах, где поверхность почвы или растительность явно отличаются от основного фона площадки. С выбранной площадки отбирают смешанный образец почвы, состоящий из пяти проб, взятых по методу конверта (по углам площадки и в центре). Пробу отбирают лопатой или буром на глубину пахотного слоя (до 20–25 см). Почву отрезают лопатой отвесно в виде прямоугольной пластины, следят за тем, чтобы в каждый образец попало примерно такое количество почвы верхнего и нижнего ее слоев, которое пропорционально их мощности. Взятый образец тщательно перемешивают на листе фанеры или на куске брезента, полиэтиленовой пленки. Затем для составления смешанной пробы из него отбирают какой-нибудь меркой (например, стакан, банка) небольшой объем почвы и высыпают ее в чистый мешочек. Из всех отдельных образцов в смешанную среднюю пробу должно попасть приблизительно одинаковое количество почвы. Все пять проб сыпают вместе, освобождают от камней, корней и других включений и тщательно перемешивают. После перемешивания из общей массы методом квартования (деление на четыре части и взятие одной или двух из них) отбирают 1,0–1,5 кг почвы, которую сыпают в хлопчатобумажный или полиэтиленовый мешочек. Пробу упаковывают и маркируют. Заполняют сопроводительный талон, вместе с которым пробу отправляют в лабораторию для анализа.

Для изучения распределения концентраций металлов в почвах по глубине пробу отбирают из почвенных разрезов, сделанных до глубины 1 м по слоям 0–25 и 75–100 см. (В случае более углубленного изучения миграции металлов по профилю почвы пробу целесообразно отбирать до глубины 1,5–2,0 м по генетическим горизонтам.) Отобранные по слоям пробы почвы обрабатывают так же, как и поверхностные пробы.

ХОД АНАЛИЗА

10 г воздушно-сухой почвы, растертой в яшмовой ступке до состояния пудры, помещают в платиновый тигель, прибавляют 50,0 г плавня (K_2CO_3) и тщательно перемешивают с поч-

вой. Тигель помещают в холодную муфельную печь и нагревают. Сплавление производят при $800-1000^{\circ}\text{C}$. Сплав выщелачивают из тигля следующим образом: приливают 200 мл HCl , разбавленной в соотношении 1:1, и выпаривают досуха. Затем осадок смачивают несколькими каплями HCl и выпаривают. Такую обработку нужно провести 2 раза. Для осаждения кремниевой кислоты к высушенному осадку добавляют по каплям концентрированную соляную кислоту до равномерного смачивания осадка и оставляют на 3–5 мин. После этого приливают 500 мл горячей дистиллированной воды, перемешивают, закрывают стеклом (чтобы не было испарения раствора), ставят на водяную баню на 10–20 мин до полного растворения солей. Затем раствор фильтруют через фильтр с белой лентой диаметром 9–11 см. Осадок в чашке промывают 2–3 раза горячим 1 %-ным раствором HCl . Промывая осадок декантацией, его постепенно переносят на фильтр. Фильтрат собирают и выпаривают до объема 3–4 мл с последующим перенесением в мерную пробирку на 10,0 мл и доводят 1 %-ной HCl до объема 5 мл. К 5 мл фильтрата прибавляют 5 мл насыщенного раствора щелочи (KOH). Аморфный осадок помещают в полярографическую ячейку, продувают инертным газом 15 мин и оставляют на 3 мин. Снимают полярограмму в интервале потенциалов – (0,4–1,6) В, при чувствительности полярографа (марки Р-7) 0,2–1,0, компенсации емкостного тока 0,1–0,7, показателе демпфирования 2 и 3, скорости наложения потенциалов 100–400 мВ/мин. Измеряют высоту волны, имеющей $E = 1/2-1,0$ В.

ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА

Для построения калибровочного графика готовят стандартные образцы. Для этого в пробирки вносят стандартный раствор хрома: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,85; 1,0 мл. Объем раствора в пробирках доводят до 10 мл насыщенным раствором KOH . Это соответствует содержанию хрома в стандартах: 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8,5; 10 мкг. Полярографируют каждый стандарт в отдельности, измеряют высоту волны (при $E = -1,1 \div -1,15$ В), строят калибровочный график. Прямолинейность графика сохраняется в интервале концентраций 0,05–1,0 мкг/мл. Калибровочный график проверяется ежедневно до начала работы.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеряют высоту пика испытуемого раствора и затем по калибровочному графику определяют концентрацию хрома в ячейке (мкг/мл). Концентрацию хрома в почве определяют по формуле:

$$C = a \times V,$$

где a — концентрация Cr^{+6} в ячейке (мкг/мл), найденная с помощью калибровочного графика; V — коэффициент, учитывающий общий объем пробы и навеску почвы, взятой для анализа.

6.48. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА В ПОЧВЕ (АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД)

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 — ГОСТ 1770—74 и 20292—74.

РЕАКТИВЫ

Азотная кислота, $\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$ — ГОСТ 4461—77 — и разбавленная 1:4.

Свинец уксуснокислый $\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3)_2$, ч.д.а. — ГОСТ 1027—67.

Исходный стандартный раствор свинца с содержанием 100 мкг/мл готовят, растворяя 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.

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 и гельминтологического анализа".

ХОД АНАЛИЗА

Навеску почвы помещают в колбу емкостью 50–100 мл, приливают концентрированную азотную кислоту 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 °С

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.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

$$C = aV_1/V_2b,$$

где a — количество свинца, найденное по графику, мкг; V_1 — общее количество минерализата, мл; V_2 — количество минерализата, используемое для анализа, мл; b — масса исследуемой почвы, г.

6.49. МЕТОДИКА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА В ПОЧВЕ

ПРИНЦИП И ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА

Методика основана на способности ионов свинца (Pb^{++}) восстанавливаться на ртутном капельном электроде. Метод позволяет определить 0,5 мкг свинца в пробе. Анализу мешают ионы кадмия (Cd^{++}) и меди (Cu^{++}), если их концентрация

превышает концентрацию определяемых ионов свинца (Pb) в 100 раз; остальные примеси анализу не мешают.

АППАРАТУРА И ПОСУДА

Полярограф.

Полярографическая ячейка (комплект), анодно-насыщенный каломельный электрод, капилляр, имеющий $t > 5,0$ с.

Баллон с сжатым газом: аргон или азот "осч".

Песчаная баня.

Муфельная печь.

Эксикатор.

Тигли фарфоровые или кварцевые.

Воронки для фильтрования d 3–5 см.

Мерные цилиндры или градуированные пробки на 10 мл.

Ступка яшмовая.

Фильтры беззольные.

Колбы мерные на 100 мл на 1000 мл.

РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Свинец металлический, ч.д.а.

Соляная кислота, х.ч., концентрированная, $\rho = 1,19$ г/см³ и 20 %-ный раствор.

Азотная кислота, х.ч., разбавленная (3:2).

Серная кислота, х.ч., концентрированная, $\rho = 1,84$ г/см³.

Стандартный раствор, содержащий 10 мкг свинца на мл. Навеску 0,1 г свинца помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и приливают 20 мл разбавленной (3:2) азотной кислоты. По растворении навески раствор упаривают до небольшого объема (3–5 мл), приливают 15 мл соляной кислоты ($\rho = 1,19$ г/см³) и вновь осторожно упаривают до 3–5 мл. Эту операцию повторяют еще 2–3 раза, после чего приливают 20 мл 20 %-ной соляной кислоты, нагревают до получения прозрачного раствора хлорида свинца; раствор переносят количественно в мерную колбу емкостью 1 л, неоднократно ополаскивая колбу 20 %-ной соляной кислотой и добавляют к основному раствору. Доводят раствор до метки 20 %-ной соляной кислотой и тщательно перемешивают. Затем 10 мл этого раствора переносят пипеткой в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученный раствор содержит 10 мкг на мл или 10 мг на 1 л свинца.

ОТБОР ПРОБ

Отбор проб производят по методике, описанной на с. 374.

ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов. В делительные воронки вносят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл рабочего раствора ртути. Доводят объем жидкости в каждой делительной воронке до 18 мл 1 н. раствором азотной кислоты. Последовательно приливают все реактивы, как указано выше. Экстрагируют ртуть 4 мл 0,0005 %-ного раствора дитизона в хлороформе и колориметрируют аналогично пробе.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеряют оптическую плотность раствора и затем по калибровочному графику определяют концентрацию ртути в кювете (в мкг на 4 мл).

Концентрацию ртути в почве определяют по формуле

$$C = a/b,$$

где C — концентрация ртути в почве, мг/кг; a — количество ртути в пробе, найденное по калибровочному графику, мкг; b — навеска почвы, г.

6.50. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ПОЧВЕ (АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД)

Определение основано на восстановлении ртути до элементарного состояния Hg с селективным поглощением монохроматографического излучения с длиной волны 253,6 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 — ГОСТ 1770—74.

РЕАКТИВЫ

Азотная кислота, $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ — ГОСТ 4461—77, разбавленная 1:4.

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

Натрия гидроксид, ч.д.а. — 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, растворяя 13,5 мг хлорной ртути в растворе азотной кислоты.

Олово двуххлористое (SnCl_2), ч.д.а. — ГОСТ 36—78 — и 10 %-ный раствор. В 20 мл разбавленной хлороводородной кислоты растворяют 10 г двуххлористого 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 анализатор, прибавляют по 4 мл дистиллированной воды и по 1 мл 10 %-ного раствора двуххлористого олова, перемешивают и анализируют в условиях определения пробы. По результатам анализа строят графики для малых и больших концентраций ртути, откладывая на оси ординат

$\lg(J_0/J)$,

где J_0 — исходное показание потенциометра, J — высота зарегистрированного пика, а по оси абсцисс — содержание металла, мкг.

ХОД АНАЛИЗА

Навеску почвы помещают в колбу емкостью 50—100 мл, приливают концентрированную азотную кислоту из расчета 5 мл на 1 г почвы. Колбу закрывают часовым стеклом, нагре-

вают на электроплитке (160–185 °С) в течение 20 мин до полного растворения материала. После охлаждения объем минерализата сливают в пробирку и доводят объем до 5 мл азотной кислоты, перемешивают и анализируют.

Одновременно готовят "холостую пробу".

1 мл минерализата вносят в анализатор, добавляют 4 мл дистиллированной воды, 1 мл 10 %-ного 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 упадет до нуля. Количество ртути в пробе находят по графику.

РАСЧЕТ

Концентрацию ртути в почве (C , мг/кг) вычисляют по формуле

$$C = aV_1/V_2b,$$

где a — количество ртути, найденное по графику, мкг; V_1 — общее количество минерализата, мл; V_2 — количество минерализата, взятого для анализа, мл; b — масса исследуемой почвы, г.

6.51. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ В ПОЧВЕ¹

Для определения общего содержания ртути в почве ее окисляют до двухвалентной, затем восстанавливают до металлической двухлористым оловом и выдувают в газовую фазу.

Предел измерения ртути в пробе объемом 100 мл — 0,03 мкг.

Предел измерения массовой концентрации ртути в почве — 0,015 мг/кг.

Диапазон измерения массовой концентрации ртути в почве — (0,015–100) мг/кг.

¹ Соответствует ПНД Ф716.1.1–96.

Суммарная погрешность измерений на уровне гигиенического норматива не превышает 20 %.

Предельно допустимая массовая концентрация ртути в почве — 2,1 мг/кг.

Влияние веществ, которые могут присутствовать в почве, устраняется во время химической обработки пробы в условиях определения.

СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ПОСУДА

Атомно-абсорбционный анализатор типа "Ртуть-101".

Весы лабораторные ВРЛ-200 или другие весы лабораторные 2-го класса точности — ГОСТ 24104—80.

Пипетки — ГОСТ 20292—74:

1—1—1, исполнения 1, 1-го класса точности, вместимостью 1 мл;

2—1—5, исполнения 2, 1-го класса точности, вместимостью 5 мл;

2—1—10, исполнения 2, 1-го класса точности, вместимостью 10 мл.

Цилиндры — ГОСТ 177074:

1, 3—25, исполнения 1, 3, вместимостью 25 мл;

1, 3—100, исполнения 1, 3, вместимостью 100 мл.

Колбы мерные — ГОСТ 1770—74:

2—100—2, исполнения 2, 2-го класса точности, вместимостью 100 мл;

2—500—2, исполнения 2, 2-го класса точности, вместимостью 500 мл;

2—1000—2, исполнения 2, 2-го класса точности, вместимостью 1000 мл.

Стаканы В-1-600 ТС — ГОСТ 25336—82, исполнения 1, вместимостью 600 мл, из термически стойкого стекла.

РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Кислота азотная — ГОСТ 4461—77, х.ч., концентрированная.

Кислота соляная — ГОСТ 3118—77, х.ч., концентрированная.

Кислота серная — ГОСТ 4204—77, х.ч., концентрированная.

Ртуть (П) азотнокислая, 1-водная — ГОСТ 4520—78, х.ч.

Образцовый раствор ртути с массовой концентрацией 1 мг/мл готовят по ГОСТ 4212—76. 1,708 г азотнокислой ртути, взвешенной с погрешностью не более +0,001 г, помещают

в мерную колбу вместимостью 1000 мл, приливают 50 мл азотной кислоты и воду до метки, тщательно перемешивают. Раствор годен в течение года.

Калий двуххромовокислый (бихромат калия) — ГОСТ 4220—75, х.ч., раствор с массовой концентрацией 40 г/л. 4,0 г бихромата калия, взвешенного с относительной погрешностью не более +1 %, растворяют в 100 мл воды. Хранят в колбе с притертой пробкой.

Олово двуххлористое — ГОСТ 36—78, ч., 10 %-ный раствор. 10 г двуххлористого олова, взвешенного с относительной погрешностью не более +1 %, растворяют в 25 мл соляной кислоты при кипении до полного растворения соли; после охлаждения добавляют воду до 100 мл. Свежеприготовленный раствор очищают от ртути продувкой воздухом в течение 5 мин и используют в день приготовления.

Раствор разбавления: в мерную колбу вместимостью 1000 мл помещают 50 мл азотной кислоты, 5 мл раствора бихромата калия, доводят водой до метки, перемешивают.

Натрия гидроокись — ГОСТ 4328—77, х.ч.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

Бумага индикаторная универсальная — ТУ 6-09-1181—76.

1. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ В ПОЧВЕ В ДИАПАЗОНЕ (0,015–0,5) МГ/КГ

1.1. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Навеску пробы около 10 г в пересчете на воздушно-сухое вещество взвешивают в стакане с погрешностью не более 0,01 г. Заливают 25 мл азотной кислоты. Содержимое стакана нагревают, не допуская бурного газообразования, до кипения и кипятят в течение 10 мин. Затем вводят 5 мл соляной кислоты и 5 мл раствора двуххромовокислого калия, кипятят еще 15 мин, следя затем, чтобы сохранялась желтая окраска раствора, свидетельствующая об избытке бихромата калия. При необходимости добавляют раствор бихромата калия порциями по 1 мл. Затем доливают 200 мл воды и фильтруют раствор через беззольный фильтр "белая лента" в мерную колбу вместимостью 500 мл. Осадок на фильтре промывают водой до pH 4–5, после чего доводят объем фильтрата до метки и перемешивают (раствор A₁).

Одновременно проводят контрольный опыт, для чего в стакан помещают 25 мл азотной кислоты, 5 мл соляной кис-

лоты и столько же раствора бихромата калия, сколько использовано для пробы; кипятят 25 мин. После охлаждения добавляют 200 мл воды и количественно переносят (фильтруют) через беззольный фильтр "белая лента" в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводят до метки (раствор В₁). По 100 мл растворов В₁ и А₁ наливают последовательно, начиная с контрольного, в предварительно промытые разбавляющим раствором и водой воронку и реактор анализатора и проводят измерение в соответствии с инструкцией к анализатору.

За результат измерения принимают среднее арифметическое из показаний анализатора для двух параллельных проб, расхождение между которыми не превышает значения, рассчитанного по формуле

$$d = \pm(10 + 0,1\bar{X}),$$

где \bar{X} — среднее арифметическое из показаний анализатора для двух параллельных проб.

Массовую концентрацию ртути в почве X_1 , мг/кг, рассчитывают по формуле

$$X_1 = \frac{1 \times (a - b) \times 10^{-3} \times 500 \times 1000}{1000 \times 100 \times m} = \frac{(a - b)}{200 \times m},$$

где a — среднее арифметическое из показаний анализатора при измерении пробы; b — среднее арифметическое из показаний анализатора при измерении контрольного опыта; m — навеска анализируемой почвы, г; $1/1000$ — цена деления анализатора, мкг.

Степень округления — 0,005 мг/кг.

2. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ В ПОЧВЕ В ДИАПАЗОНЕ (0,3–10) МГ/КГ

Из растворов А₁ и В₁, полученных по п. 1.1, берут по 5 мл в мерные колбы вместимостью 100 мл и доводят до метки разбавляющим раствором. Далее поступают по п. 1.1.

Массовую концентрацию ртути в почве X_2 (в мг/кг) рассчитывают по формуле

$$X_2 = 20X_1 = (a - b)/10 \times m.$$

Степень округления — 0,1 мг/кг.

3. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ В ПОЧВЕ В ДИАПАЗОНЕ (3–100) МГ/КГ

Из растворов A_1 и B_1 , полученных по п. 1.1, берут по 5 мл в мерные колбы вместимостью 1000 мл, доводят до метки разбавляющим раствором и перемешивают (растворы A_2 и B_2). Далее поступают по п. 1.1.

Массовую концентрацию ртути в почве X_3 (в мг/кг) рассчитывают по формуле

$$X_3 = 200X_1 = (a - b)/m.$$

Степень округления — 1,0 мг/кг.

6.52. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ ПО МЕТОДУ ПЕЙВЕ И РИНЬКИСА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ Р 50684–94)

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает метод определения подвижных соединений меди в подзолистых, дерново-подзолистых, серых лесных и других почвах лесной и лесостепной зон.

Стандарт не распространяется на карбонатные почвы.

Метод основан на извлечении подвижных соединений меди из почвы раствором соляной кислоты концентрации $c(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ и последующем определении атомно-абсорбционным или фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца.

2. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты.

ГОСТ 8.315–91 ГСИ. Стандартные образцы. Основные положения, порядок разработки, аттестации, утверждения, регистрации и применения.

ГОСТ 12.0.004–90 ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 199–78. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия.

ГОСТ 1770–74 (СТ СЭВ 1247–78, СТ СЭВ 4021–83, СТ СЭВ 4977–85). Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.

ГОСТ 3117–78. Аммоний уксуснокислый. Технические условия.

ГОСТ 3118–77 (СТ СЭВ 4276–83). Кислота соляная. Технические условия.

ГОСТ 4165–78. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия.

ГОСТ 4204–77. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 4236–77. Свинец (II) азотнокислый. Технические условия.

ГОСТ 4461–77 (СТ СЭВ 3855–82). Кислота азотная. Технические условия.

ГОСТ 5457–75. Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия.

ГОСТ 6709–72. Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 8864–71. Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат 3-водный. Технические условия.

ГОСТ 9147–80. Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.

ГОСТ 10929–76. Водорода пероксид. Технические условия.

ГОСТ 12026–76. Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.

ГОСТ 20288–74. Углерод четыреххлористый. Технические условия.

ГОСТ 22280–76. Натрий лимоннокислый 5,5-водный. Технические условия.

ГОСТ 24104–88. Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия.

ГОСТ 25336–82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 28168–89. Почвы. Отбор проб.

ГОСТ 29169–91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

ГОСТ 29252–91. Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 2. Бюретки без установленного времени ожидания.

3. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Отбор проб производится по ГОСТ 28168–89.

4. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Сушилка почвенных проб марки СП-1 или СП-1М.

Пробоизмельчитель почвенный марки ПП-2.

Атомно-абсорбционный спектрометр марки С-115.

Лампа с полым катодом для определения меди марки ЛТ-2.

Компрессор воздушный мембранный производительностью не менее 20 дм³/мин при давлении не менее 300 кПа.

Фотоэлектроколориметр с основной погрешностью не более +1 % по шкале светопропускания.

Весы лабораторные общего назначения с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104–88 с наибольшим пределом взвешивания 200 г 2-го класса точности и наибольшим пределом взвешивания 500 г 4-го класса точности.

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

Ступка фарфоровая с пестиком, ГОСТ 9147–80.

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

Баня водяная или плитка электрическая с регулятором нагрева.

Кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями вместимостью 200 см³ или колбы конические вместимостью 250 см³, ГОСТ 25336–82.

Установки фильтровальные десятипозиционные или воронки стеклянные лабораторные, ГОСТ 25336–82.

Дозатор или цилиндр мерный вместимостью 50 см³ по ГОСТ 1770–74, для отмеривания 50 см³ экстрагирующего раствора.

Дозатор или пипетка 2-го класса точности вместимостью 10 см³ по ГОСТ 20292 для отмеривания анализируемых растворов и растворов сравнения объемом 10 см³.

Дозаторы или бюретки 2-го класса точности вместимостью 50 и 100 см³ по ГОСТ 20292 для отмеривания растворов реактивов объемами 5 и 10 см³.

Дозаторы агрессивных жидкостей или пипетки 2-го класса точности вместимостью 2 и 5 см³ по ГОСТ 20292 с резиновой грушей для отмеривания азотной кислоты и пероксида водорода объемами 5 и 2 см³.

Стаканы из термостойкого стекла вместимостью 50 см³, ГОСТ 25336–82.

Колбы мерные вместимостью 50, 100 и 1000 см³, ГОСТ 1770–74.

Воронки делительные вместимостью 50 и 2000 см³, ГОСТ 25336–82.

Пипетки 2-го класса точности вместимостью 5 и 10 см³ по ГОСТ 29169–91 и бюретки 2-го класса точности вместимостью 5 см³ по ГОСТ 29252–91 для отмеривания стандартных растворов.

Фильтры обеззоленные, "белая лента", диаметром 15 см, или бумага фильтровальная лабораторная марки ФНС, ГОСТ 12026–76.

Ацетилен растворенный технический по ГОСТ 5457–75 или пропан-бутан бытовой в баллоне.

Медь сернокислая 5-водная, ГОСТ 4165–78, х.ч.

Кислота соляная, ГОСТ 3118–77, х.ч.

Кислота серная, ГОСТ 4204–77, х.ч.

Кислота азотная, ГОСТ 4461–77, х.ч., разбавленная водой 1:1 по объему.

Пероксид водорода, ГОСТ 10929, х.ч.

Углерод четыреххлористый, ГОСТ 20288–74, ч.д.а.

Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат, ГОСТ 8864–71, ч.д.а.

Свинец азотнокислый, ГОСТ 4236, х.ч. или ч.д.а.

Натрий лимоннокислый трехзамещенный по ГОСТ 22280–76.

Натрий уксуснокислый, ГОСТ 199–78, х.ч. или ч.д.а., или аммоний уксуснокислый, ГОСТ 3117–78, х.ч. или ч.д.а.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

П р и м е ч а н и е. Допускается применение другой аппаратуры, материалов и реактивов с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных. Оборудование, используемое при анализе (дозаторы, кассеты с технологическими емкостями, фильтровальные установки), должно быть изготовлено из материалов, устойчивых к действию применяемых реактивов и не загрязняющих их медью. Дозаторы должны обеспечивать воспроизводимость отмериваемых объемов с погрешностью не более 1 % и отклонение от номинального объема не более 5 %.

5. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

5.1. Подготовка почвы к анализу. Пробы почвы высушивают до воздушно-сухого состояния в сушилке почвенных проб с подогревом воздуха не выше 40 °С или в хорошо вентилируемом помещении при комнатной температуре. Высушенные пробы рассыпают на полиэтиленовой пленке, разминают крупные комки и выбирают включения (корни рас-

тений, камни и др.). Затем почву измельчают на почвенном пробоизмельчителе или растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм. Измельченные пробы хранят в полиэтиленовых пакетах, картонных коробках или в специальных контейнерах.

Перед анализом почву высыпают на ровную поверхность, хорошо перемешивают и распределяют слоем толщиной не более 1 см. Пробу для анализа отбирают ложкой или шпателем не менее чем из пяти разных мест, равномерно распределенных по всей поверхности.

5.2. Приготовление экстрагирующего раствора – раствора соляной кислоты концентрации $0 \text{ (HCl)} = 1 \text{ моль/дм}^3$. Соляную кислоту смешивают с водой из расчета $82,5 \text{ см}^3$ соляной кислоты ($\rho = 1,185 \text{ г/см}^3$) на 1000 см^3 получаемого раствора.

5.3. Приготовление раствора азотнокислого свинца. $(0,486 + 0,001) \text{ г}$ азотнокислого свинца растворяют в 100 см^3 воды.

5.4. Приготовление раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде. $(0,664 + 0,001) \text{ г}$ диэтилдитиокарбамата натрия помещают в делительную воронку вместимостью 2000 см^3 , приливают 1 дм^3 четыреххлористого углерода, 100 см^3 раствора азотнокислого свинца и встряхивают 5 мин. После разделения фаз нижний слой четыреххлористого углерода с растворенным в нем диэтилдитиокарбаматом свинца фильтруют через сухой бумажный фильтр в склянку из темного стекла. Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

5.5. Приготовление раствора с массовой долей лимоннокислого натрия 10 %. $(100,0 + 0,1) \text{ г}$ натрия лимоннокислого трехзамещенного растворяют в 900 см^3 воды. Полученный раствор очищают от меди экстракцией раствором диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде. Для этого 1 дм^3 раствора помещают в делительную воронку вместимостью 2 дм^3 , добавляют $10–20 \text{ см}^3$ раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде, встряхивают в течение 2–3 мин и после разделения фаз отбрасывают нижний слой. Операцию повторяют до тех пор, пока органическая фаза станет абсолютно бесцветной. Затем очищаемый раствор отмывают от диэтилдитиокарбамата свинца, встряхивая его с $10–15 \text{ см}^3$ четыреххлористого углерода в течение 1–2 мин и отбрасывая органическую фазу. Промывку повторяют. Очищенный раствор фильтруют через бумажный фильтр с белой лентой. Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

5.6. Приготовление раствора с массовой долей уксуснокислого натрия или уксуснокислого аммония 20 %. (200,0 + 0,1) г реактива растворяют в 800 см³ воды. Полученный раствор очищают от меди экстракцией раствором диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде так же, как раствор лимоннокислого натрия (см. п. 5.5). Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

5.7. Приготовление маскирующего раствора. Растворы лимоннокислого натрия и уксуснокислого натрия (или уксуснокислого аммония) смешивают в соотношении 1:3 по объему. Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

5.8. Приготовление раствора меди массовой концентрации 1 мг/см³ (раствор А). (3,929 + 0,001) г 5-водной сернокислой меди растворяют в воде, содержащей 1 см³ концентрированной серной кислоты, и доводят объем раствора водой до 1000 см³ в мерной колбе. Раствор хранят не более 1 года.

5.9. Приготовление раствора меди массовой концентрации 100 мкг/см³ (раствор Б). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ раствора А и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор хранят не более 3 мес.

5.10. Приготовление раствора меди массовой концентрации 10 мкг/см³ (раствор В). В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ раствора Б и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.11. Приготовление растворов сравнения. В мерные колбы вместимостью 50 см³ наливают объемы растворов В, указанные в табл. 6.53, и доливают до метки экстрагирующим раствором. Растворы готовят в день проведения анализа.

Таблица 6.53

Номер раствора сравнения	Объем раствора В, см ³	Массовая концентрация меди в растворе сравнения, мкг/см ³	Массовая доля меди в почве, мгн ⁻¹ , при отношении содержаний почвы и раствора	
			1:10	1:20
1	0	0	0	0
2	0,5	0,1	1	2
3	1,0	0,2	2	4
4	2,0	0,4	4	8
5	3,0	0,6	6	12
6	4,0	0,8	8	16
7	5,0	1,0	10	20

6. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

6.1. Приготовление почвенной вытяжки. Навески минеральной почвы массой $(5,0 \pm 0,1)$ г или органогенной почвы массой $(2,5 \pm 0,1)$ г помещают в технологические емкости и добавляют по 50 см^3 экстрагирующего раствора.

Температура экстрагирующего раствора должна быть $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Почву с раствором перемешивают на ротаторе или взбалтывателе в течение 1 ч. Для предупреждения контакта раствора с резиной под крышки кассет подкладывают полоски полиэтиленовой пленки. В случае использования колб с резиновыми пробками пробки обертывают полиэтиленовой пленкой.

Суспензии фильтруют через бумажные фильтры. Первые порции фильтратов отбрасывают, последующие порции собирают в чистые технологические емкости. Если фильтраты мутные, то их возвращают на фильтры.

В каждой партии анализов для контроля загрязнений посуды, оборудования, фильтровальной бумаги, воды и реактивов проводят контрольный опыт: технологическую емкость, не содержащую навеску, проводят через все стадии анализа одновременно с пробами, добавляя то же количество тех же реактивов, что и в пробы.

6.2. Атомно-абсорбционное определение меди в почвенной вытяжке. Медь определяют по поглощению резонансной линии 324,7 нм, используя для атомизации окислительное пламя ацетилен — воздух или пропан-бутан — воздух.

Подготовку прибора к работе, его включение и выведение на рабочий режим осуществляют по техническим инструкциям, прилагаемым к спектрометру.

При стабилизировавшемся режиме работы прибора распыляют в пламя первый раствор сравнения, не содержащий медь, и устанавливают начальное значение шкалы. Затем распыляют в пламя последний раствор сравнения и устанавливают расширение шкалы. Снова распыляют первый раствор сравнения и корректируют установку начального значения шкалы. Затем распыляют в пламя остальные растворы сравнения в порядке возрастания в них концентрации меди, контрольный раствор и почвенные вытяжки, регистрируя соответствующие им показания измерительного прибора. Для промывки распылителя и горелки после каждого измерения в пламя распыляют дистиллированную воду. После каждых десяти измерений проверяют градуировку прибора по первому и последнему растворам сравнения. Если при проверке обна-

руживаются изменения показаний прибора более чем на 3 %, то прибор градуируют снова и измерения повторяют.

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

Допускается расширение диапазона измеряемых концентраций до 20 мкг/см³. Дополнительные растворы сравнения готовят с таким расчетом, чтобы перекрывался весь диапазон концентраций меди в вытяжках.

6.3. Фотометрическое определение меди в вытяжке из минеральной почвы. В делительные воронки вместимостью 50 см³ помещают по 10 см³ вытяжек, контрольного раствора растворов сравнения, приливают к ним по 10 см³ маскирующего раствора и содержимое воронок перемешивают. Затем в воронки наливают по 5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде и встряхивают в течение 2 мин. Допускается проведение экстракции в других, герметично закрывающихся технологических емкостях вместимостью 50—100 см³ с последующим разделением фаз с помощью делительных воронок.

После разделения фаз нижний слой четыреххлористого углерода сливают в кювету фотоэлектроколориметра с просвечиваемым слоем толщиной 1—20 мм и фотометрируют относительно четыреххлористого углерода при длине волны 436 нм или используют светофильтр с максимумом пропускания в области 420—450 нм.

Если значение оптической плотности экстракта вытяжек превышает значение оптической плотности экстракта последнего раствора сравнения, то вытяжку разбавляют экстрагирующим раствором и повторяют определение.

6.4. Фотометрическое определение меди в вытяжке органической почвы. В стаканы помещают по 10 см³ почвенных вытяжек, контрольного раствора, приливают по 5 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, по 2 см³ пероксида водорода и выпаривают на водяной бане до влажных солей. Повторяют обработку остатков азотной кислотой и пероксидом водорода до тех пор, пока их окраска не станет светло-желтой. Остатки растворяют при нагревании в 10 см³ экстрагирующего раствора и полученные растворы переносят в делительные воронки вместимостью 50 см³. Одновременно в другие делительные воронки помещают 10 см³ растворов сравнения. Далее анализ проводят по п. 6.3.

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовые концентрации меди в растворах сравнения в пересчете на массовые доли в почве в миллионных долях, указанные в табл. 6.53, а по оси ординат — соответствующие им показания прибора. По графику находят массовые доли меди в вытяжках из почв и контрольном растворе в пересчете на массовую долю в почве.

Массовую долю подвижных соединений меди в почве (млн^{-1}) вычисляют по формуле

$$X = K(C - C_1),$$

где K — коэффициент, учитывающий разбавление вытяжки (при анализе неразбавленной вытяжки $K = 1$, разбавленной в 5 раз $K = 5$ и т.д.); C — массовая доля меди в почвенной вытяжке в пересчете на массовую долю в почве, найденная по графику, млн^{-1} ; C_1 — массовая доля меди в контрольном растворе в пересчете на массовую долю в почве, найденная по графику, млн^{-1} .

Значение результата контрольного опыта не должно превышать $1/3$ минимальной концентрации растворов сравнения.

За результат анализа принимают результат единичного определения. Результат вычисляют до первого десятичного знака.

8. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Контроль правильности результатов анализа основан на анализе государственных стандартных образцов (ГСО), аттестованных по ГОСТ 8.315, и отраслевых стандартных образцов (ОСО), аттестованных на основе межлабораторного анализа. Результаты бесповторного анализа стандартных образцов не должны отличаться от аттестованных значений более чем на величину отклонений, указанных в табл. 6.54 (внешний контроль).

Контроль случайных погрешностей и управление качеством аналитических работ осуществляют, анализируя в составе каждой партии рядовых проб один или несколько стандартных образцов. При этом наряду с ГСО и ОСО допустимо использование стандартных образцов предприятий (СОП), аттестованных сличением с ГСО и ОСО. Результаты бесповторного анализа стандартных образцов не должны отличаться

Таблица 6.54

Нормативы контроля точности результатов анализа ($\hat{e} = 0,95$)

Контроль	Массовая доля меди, млн^{-1}			
	До 3	Свыше 3	До 3	Свыше 3
	Допускаемые отклонения от аттестованного значения стандартного образца, %		Допускаемые отклонения от среднего арифметического при выборочном контроле воспроизводимости результатов, %	
Внутрилабораторный	30	20	20	15
Внешний	30	20	—	—

Таблица 6.55

Число образцов в контрольной партии	< 8	8–15	16–30	31–50	51–100	101–200
Допустимое число образцов, проанализированных неточно	0	1	2	3	5	10

ся от аттестованных значений более чем на величину отклонений, указанных в табл. 6.54 (внутрилабораторный контроль). Если это требование не выполняется, то результаты анализа партии проб признают проанализированными с недостаточной точностью. Анализ повторяют после выявления и устранения причин, вызвавших искажение результатов.

Контроль случайных погрешностей рядовых проб осуществляют путем повторного анализа 5 % числа проб в анализируемой партии. Допускаемые отклонения первого и второго результатов от среднего между ними, принимаемого за 100 %, приведены в табл. 6.55 (выборочный контроль). Анализ всей партии проб считается выполненным с достаточной точностью, если число проб повторной партии с отклонениями более допустимых не превышает предела, указанного в табл. 6.55.

Если число отклонений более допустимых превышает предел, указанный в табл. 6.55, то проводится дополнительный повторный анализ 20 % числа проб анализируемой партии. Если в дополнительной повторной партии число проб с расхождениями результатов анализов более допустимых превышает предел, то повторно анализируют всю партию проб.

**6.53. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И КОБАЛЬТА
ПО МЕТОДУ КРУПСКОГО И АЛЕКСАНДРОВОЙ
В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО
(ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ Р 50683–94)**

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает метод определения подвижных соединений меди и кобальта в черноземах, каштановых и других почвах степной, полупустынной и пустынной зон, в карбонатных почвах других зон.

Метод основан на извлечении подвижных соединений меди и кобальта из почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором с $\text{pH} = 4,8$ и последующем определении атомно-абсорбционным или фотометрическим методом: меди — с диэтилдитиокарбаматом свинца, кобальта — с 1-(2-пиридилазо) 2-нафталом.

2. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты.

ГОСТ 8.315–91 ГСИ. Стандартные образцы. Основные положения, порядок разработки, аттестации, утверждения, регистрации и применения.

ГОСТ 12.0.004–90 ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 61–75 (СТ СЭВ 5375–85). Кислота уксусная. Технические условия.

ГОСТ 1770–74 (СТ СЭВ 1247–78, СТ СЭВ 4021–38, СТ СЭВ 4977–85). Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.

ГОСТ 2603–79 (СТ СЭВ 4275–83). Ацетон. Технические условия.

ГОСТ 3118–77 (СТ СЭВ 4276–83). Кислота соляная. Технические условия.

ГОСТ 3760–79 (СТ СЭВ 3858–82). Аммиак водный. Технические условия.

ГОСТ 4165–78. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия.

ГОСТ 4204–77. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 4236–77. Свинец (II) азотнокислый. Технические условия.

ГОСТ 4462—78. Кобальт (II) сернокислый 7-водный. Технические условия.

ГОСТ 5457—75. Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия.

ГОСТ 6709—72. Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 8864—71 (СТ СЭВ 1754—79). Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат 3-водный. Технические условия.

ГОСТ 9147—80. Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.

ГОСТ 10929—76 (СТ СЭВ 5768—86). Водорода пероксид. Технические условия.

ГОСТ 12026—76. Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.

ГОСТ 18270—72. Кислота уксусная особой чистоты. Технические условия.

ГОСТ 18300—87. Спирт этиловый ректифицированный технический. Технические условия.

ГОСТ 20015—88. Хлороформ. Технические условия.

ГОСТ 20288—74 (СТ СЭВ 4804—84). Углерод четыреххлористый. Технические условия.

ГОСТ 22280—76. Натрий лимоннокислый 5,5-водный. Технические условия.

ГОСТ 22300—76. Эфиры этиловый и бутиловый уксусной кислоты. Технические условия.

ГОСТ 24104—88. Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия.

ГОСТ 24147—80. Аммиак водный особой чистоты. Технические условия.

ГОСТ 25336—82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 28168—89. Почвы. Отбор проб.

ГОСТ 29169—91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

ГОСТ 29252—91. Посуда лабораторная стеклянная. Часть 2. Бюретки без установленного времени ожидания.

3. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Отбор проб производится по ГОСТ 28168—89.

4. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Сушилка почвенных проб марки СП-1 или СП-1М.

Пробоизмельчитель почвенный марки ПП-2.

Фотоэлектроколориметр с основной погрешностью не более $+1\%$ по шкале пропускания.

Атомно-абсорбционный спектрометр марки С-115.

Лампы с полым катодом для определения меди и кобальта марки ЛТ-2.

Компрессор воздушный мембранный с подачей не менее $20 \text{ дм}^3/\text{мин}$ при давлении не менее 300 кПа .

Весы лабораторные общего назначения с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104–88 с наибольшим пределом взвешивания 200 г 2-го класса точности и наибольшим пределом взвешивания 500 г 4-го класса точности.

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

рН-метр с погрешностью измерения не более $0,1 \text{ рН}$.

Аппарат для бидистилляции воды марки БД-2.

Ступка фарфоровая с пестиком, ГОСТ 9147.

Сито с круглыми отверстиями диаметром $1–2 \text{ мм}$, изготовленное из стали или алюминия.

Кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями вместимостью 200 см^3 или колбы конические вместимостью 250 см^3 , ГОСТ 25336–82.

Установки фильтровальные десятипозиционные или воронки стеклянные лабораторные, ГОСТ 25336–82.

Дозатор или цилиндр мерный вместимостью 250 см^3 по ГОСТ 1770 для отмеривания 150 см^3 экстрагирующего раствора.

Дозаторы или цилиндры мерные вместимостью 50 и 100 см^3 по ГОСТ 1770–74 для отмеривания вытяжки и растворов сравнения объемами 50 и 100 см^3 .

Пипетки 2-го класса точности вместимостью $1, 2, 5$ и 10 см^3 по ГОСТ 29169–91 и бюретка 2-го класса точности вместимостью 5 см^3 по ГОСТ 29252–91 для отмеривания стандартных растворов.

Колбы мерные вместимостью $50, 100, 250$ и 1000 см^3 по ГОСТ 1770–74.

Пробирки с шлифованными пробками вместимостью $5–10 \text{ см}^3$ по ГОСТ 25336–82.

Воронки делительные вместимостью $100, 250$ и 2000 см^3 по ГОСТ 25336–82.

Фильтры обеззоленные с белой лентой диаметром 15 см или бумага фильтровальная лабораторная марки ФНС по ГОСТ 12026–76. Фильтры, загрязненные медью или кобальтом, промывают горячей соляной кислотой, разбавленной дистиллированной водой в соотношении $1:100$, дважды запол-

няя ею фильтры, вложенные в воронки. Затем фильтры отмывают от кислоты бидистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге и высушивают на воздухе.

Бумага индикаторная универсальная для определения pH 1 – 10.

Кислота уксусная, ГОСТ 18270 – 72, ос.ч., или по ГОСТ 61, х.ч.

Аммиак водный по ГОСТ 24147 – 80, ос.ч., или по ГОСТ 3760, х.ч.

Кислота серная по ГОСТ 4204 – 77, х.ч., разбавленная водой в соотношении 1:2 по объему, или кислота соляная по ГОСТ 3118 – 77, х.ч.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288 – 74, ч.д.а.

Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864 – 71, ч.д.а.

Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236 – 77, х.д.а.

Натрий лимоннокислый трехзамещенный по ГОСТ 22280 – 76, ч.д.а.

Индикатор 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН).

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300 – 87.

Спирт изопропиловый, х.ч.

Ацетон, ГОСТ 2603 – 79, ч.д.а.

Хлороформ, ГОСТ 20015 – 88, ч.д.а.

Натрий йодно-кислый, раствор с массовой долей 0,2 % или водорода пероксид, ГОСТ 10929 – 76, х.ч.

Бутиловый эфир уксусной кислоты по ГОСТ 22300 – 76 или изоамиловый эфир уксусной кислоты, ч.

Ацетилен растворенный технический, ГОСТ 5457 – 75 или пропан-бутан бытовой в баллоне.

Медь сернокислая 5-водная, ГОСТ 4165 – 78, х.ч.

Кобальт сернокислый 7-водный, ГОСТ 4462 – 78, х.ч.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709 – 72.

Вода бидистиллированная.

Примечание. Допускается применение другой аппаратуры, материалов и реактивов с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных. Оборудование, используемое при анализе (дозаторы, кассеты с технологическими емкостями, фильтровальные установки), должно быть изготовлено из материалов, устойчивых к действию применяемых реактивов и не загрязняющих их медью и кобальтом. Дозаторы должны обеспечивать воспроизводимость отмериваемых объектов с погрешностью не более 1 % и отклонение от номинального объема не более 5 %.

5. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

5.1. Подготовка почвы к анализу. Пробы почвы высушивают до воздушно-сухого состояния в сушилке почвенных проб с подогревом воздуха не выше 40 °С или в хорошо вентилируемом помещении при комнатной температуре. Высушенные пробы рассыпают на полиэтиленовой пленке, разминают крупные комки и выбирают включения (корни растений, камни и др.). Затем почву измельчают на почвенном пробоизмельчителе или растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм. Измельченные пробы хранят в полиэтиленовых пакетах, картонных коробках или в специальных контейнерах.

Перед анализом почву высыпают на ровную поверхность, хорошо перемешивают и распределяют слоем толщиной не более 1 см. Пробу для анализа отбирают ложкой или шпателем не менее чем из пяти различных мест, равномерно распределенных по всей поверхности.

5.2. Приготовление экстрагирующего раствора – ацетатно-аммонийного буферного раствора с рН 4,8. 108 см³ уксусной кислоты с массовой долей 98 % разбавляют бидистиллированной водой до 600–700 см³, добавляют 75 см³ аммиака с массовой долей 25 %, перемешивают и доводят бидистиллированной водой до 1000 см³. Проверяют рН полученного раствора и в случае отклонения от рН 4,8 доводят до этого значения уксусной кислотой или аммиаком.

5.3. Приготовление раствора азотнокислого свинца. (0,486 + 0,001) г азотнокислого свинца растворяют в 100 см³ бидистиллированной воды.

5.4. Приготовление раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде. (0,664 + 0,001) г диэтилдитиокарбамата натрия помещают в делительную воронку вместимостью 2000 см³, приливают 1000 см³ четыреххлористого углерода, 100 см³ раствора азотнокислого свинца и встряхивают в течение 5 мин. После разделения фаз нижний слой четыреххлористого углерода с растворенным в нем диэтилдитиокарбаматом свинца фильтруют через сухой бумажный фильтр, отмытый от следов меди, в сухую склянку из темного стекла. Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

5.5. Приготовление раствора с массовой долей лимоннокислого натрия 10 %. (100,0 + 0,1) г лимоннокислого натрия растворяют в 900 см³ дистиллированной воды. При определении меди полученный раствор очищают от меди экстракцией раствором диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом

углероде. Для этого раствор помещают в делительную воронку вместимостью 2000 см³, приливают 10–20 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углеороде, встряхивают в течение 2–3 мин и после разделения фаз отбрасывают нижний слой. Операцию повторяют до тех пор, пока органическая фаза станет абсолютно бесцветной. Затем очищаемый раствор отмывают от диэтилдитиокарбамата свинца, встряхивая его с 10–15 см³ четыреххлористого углеорода в течение 1–2 мин и отбрасывая органическую фазу. Промывку повторяют. Очищенный раствор фильтруют через бумажный фильтр, отмытый от следов меди. Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

5.6. Приготовление раствора ПАН с массовой долей 0,2 %.

Для проведения анализа пригоден реактив, имеющий оранжево-красный цвет. Реактив темно-коричневого цвета очищают от примесей перекристаллизацией из спиртоводной смеси. Для этого 10 г реактива растворяют при нагревании до кипения в 500 см³ изопропилового или этилового спирта. После охлаждения раствор фильтруют через бумажный фильтр. Затем к подогретому до 60 °С фильтрату добавляют 1 дм³ воды той же температуры и оставляют на сутки при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 3 раза 10–20 см³ спиртоводной смеси (1:2) и сушат в течение 2 ч при температуре 80 °С и затем еще в течение 2 ч при температуре 120 °С.

Для приготовления раствора (2,00 + 0,01) г ПАН помещают в стакан и растворяют в этиловом спирте или ацетоне, разминая частички реактива стеклянной палочкой. Прозрачный раствор сливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, а оставшиеся частички растворяют в новой порции растворителя и присоединяют к раствору в мерной колбе. После растворения всей навески реактива объем в колбе доводят до метки растворителем, раствор перемешивают и фильтруют. Раствор хранят не более 1 мес.

5.7. Приготовление раствора диэтилдитиокарбамата натрия с массовой долей 0,5 %. (0,5 + 0,01) г диэтилдитиокарбамата натрия растворяют в 100 см³ бидистиллированной воды. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.8. Приготовление раствора меди массовой концентрации 1 мг/см³ (раствор А). (3,929 + 0,001) г 5-водной сернокислой меди растворяют в дистиллированной воде, содержащей 1 см³ концентрированной серной кислоты, и доводят объем раствора той же водой до 1000 см³ в мерной колбе. Раствор хранят не более 1 года.

5.9. Приготовление раствора меди массовой концентрации 100 мкг/см³ (раствор Б). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ раствора А и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор хранят не более 3 мес.

5.10. Приготовление раствора меди массовой концентрации 10 мкг/см³ (раствор В). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ раствора Б и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.11. Приготовление раствора меди массовой концентрации 4 мкг/см³ (раствор Г). В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают раствор Б и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.12. Приготовление раствора кобальта массовой концентрации 1 мг/см³ (раствор Д). (4,769 + 0,001) г 7-водного сернокислого кобальта растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора той же водой до 1000 см³ в мерной колбе. Раствор хранят не более 1 года.

5.13. Приготовление раствора кобальта массовой концентрации 100 мкг/см³ (раствор Е). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают раствор Д и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор хранят не более 3 мес.

5.14. Приготовление раствора кобальта массовой концентрации 2 мкг/см³ (раствор Ж). В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают раствор Е и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.15. Приготовление раствора меди и кобальта массовой концентрации по 100 мкг/см³ (раствор З). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ раствора А и 10 см³ раствора Д и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор хранят не более 3 мес.

5.16. Приготовление раствора меди и кобальта массовой концентрации по 1 мкг/см³ (раствор И). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1 см³ раствора З и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.17. Приготовление растворов сравнения для определения меди фотометрическим методом. В мерные колбы вместимостью 100 см³ из бюретки вместимостью 5 см³ наливают указанные в табл. 6.56 объемы раствора Г и доливают до метки экстрагирующим раствором. Растворы готовят в день проведения анализа.

Таблица 6.56

Номер раствора сравнения	Объем раствора Г, см ³	Массовая концентрация меди в растворе сравнения, мкг/см ³	Массовая доля меди в почве, млн ⁻¹
1	0	0	0
2	0,5	0,02	0,2
3	1,0	0,04	0,4
4	2,0	0,08	0,8
5	3,0	0,12	1,2
6	4,0	0,16	1,6
7	5,0	0,20	2,0

5.18. Приготовление растворов сравнения для определения кобальта фотометрическим методом. В мерные колбы вместимостью 100 см³ из бюретки вместимостью 5 см³ наливают указанные в табл. 6.57 объемы раствора Ж и доливают до метки экстрагирующим раствором. Растворы готовят в день проведения анализа.

Таблица 6.57

Номер раствора сравнения	Объем раствора Ж, см ³	Массовая концентрация меди в растворе сравнения, мкг/см ³	Массовая доля меди в почве, млн ⁻¹
1	0	0	0
2	0,5	0,01	0,1
3	1,0	0,02	0,2
4	2,0	0,04	0,4
5	3,0	0,06	1,6
6	4,0	0,08	1,8
7	5,0	0,10	1,0

5.19. Приготовление растворов сравнения для прямого атомно-абсорбционного определения меди. В мерные колбы вместимостью 50 см³ из бюретки вместимостью 5 см³ наливают указанные в табл. 6.58 объемы раствора В и доливают до метки экстрагирующим раствором. Растворы готовят в день проведения анализа.

Таблица 6.58

Номер раствора сравнения	Объем раствора В, см ³	Массовая концентрация меди в растворе сравнения, мкг/см ³	Массовая доля меди в почве, млн ⁻¹
1	0	0	0
2	0,5	0,1	1
3	1,0	0,2	2
4	2,0	0,4	4
5	3,0	0,6	6
6	4,0	0,8	8
7	5,0	1,0	10

Таблица 6.59

Номер раствора сравнения	Объем раствора И, см ³	Массовая концентрация в растворе сравнения, мкг/см ³		Массовая доля в почве, млн ⁻¹	
		меди	кобальта	меди	кобальта
1	0	0	0	0	0
2	1,0	0,010	0,010	0,10	0,10
3	2,5	0,025	0,025	0,25	0,25
4	5,0	0,050	0,050	0,50	0,50
5	7,5	0,075	0,075	0,75	0,75
6	10,5	0,100	0,100	1,00	1,00

5.20. Приготовление растворов сравнения для экстракционно-атомно-абсорбционного определения меди и кобальта. В мерные колбы вместимостью 100 см³ из бюретки вместимостью 10 см³ наливают указанные в табл. 6.59 объемы раствора В и доливают до метки экстрагирующим раствором. Растворы готовят в день проведения анализа. Первый и последний растворы сравнения, необходимые для периодической проверки градуировки прибора, готовят в нескольких повторениях.

6. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

6.1. Приготовление почвенной вытяжки. Навески почвы массой 15,0 + 0,1 г помещают в технологические емкости и добавляют по 150 см³ экстрагирующего раствора.

Температура экстрагирующего раствора должна быть 20 + 1 °С.

Суспензии карбонатных почв выдерживают в открытых емкостях, периодически перемешивая вручную, до прекращения бурного выделения углекислого газа. Затем почву с раствором перемешивают на ротаторе или взбалтывателе в течение 1 ч.

Для предупреждения контакта раствора с резиной под крышки кассет подкладывают полоски полиэтиленовой пленки. В случае использования колб с резиновыми пробками пробки обертывают полиэтиленовой пленкой.

Суспензии фильтруют через бумажные фильтры. Первые порции фильтратов отбрасывают, последующие порции собирают в чистые технологические емкости. Если фильтраты мутные, их возвращают на фильтры.

В каждой партии анализов для контроля загрязнений посуды, оборудования, фильтровальной бумаги, воды и реактивов проводят контрольный опыт: технологическую емкость, не

содержащую навеску, проводят через все стадии анализа одновременно с пробами, добавляя то же количество тех же реактивов, что и в пробы.

6.2. Фотометрическое определение меди в почвенной вытяжке. В делительные воронки вместимостью 100 см³ помещают по 50 см³ вытяжек, контрольного раствора и растворов сравнения, добавляют по 5 см³ раствора лимоннокислого натрия, по 5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде и встряхивают воронки в течение 2 мин.

Допускается проведение экстракции в других герметично закрывающихся технологических емкостях вместимостью 100 см³ с последующим разделением фаз с помощью делительных воронок.

После разделения фаз сливают нижний слой четыреххлористого углерода в кювету спектроколориметра с просвечиваемым слоем толщиной 10–20 мм и фотометрируют относительно четыреххлористого углерода при длине волны 436 нм или используют светофильтр с максимумом пропускания в области 420–450 нм.

Если значение оптической плотности экстракта вытяжки превышает значение оптической плотности экстракта последнего раствора сравнения, то вытяжку разбавляют экстрагирующим раствором и повторяют определение.

6.3. Фотометрическое определение кобальта в почвенной вытяжке. В делительные воронки вместимостью 250 см³ помещают по 50 см³ вытяжек, контрольного раствора растворов сравнения, приливают к ним по 1 см³ раствора йодно-кислого натрия или перекиси водорода, по 5 см³ лимоннокислого натрия и раствора ПАН. Через 15 мин в делительные воронки наливают по 5 см³ разбавленной 1:2 серной кислоты, и растворы тщательно перемешивают. Затем добавляют по 5 см³ хлороформа и встряхивают воронки в течение 1 мин.

Допускается проведение экстракции в других герметично закрывающихся технологических емкостях вместимостью не менее 250 см³ с последующим разделением фаз с помощью делительных воронок.

После разделения фаз нижний слой сливают в кювету спектроколориметра с просвечиваемым слоем толщиной 10–30 мм. Мутные экстракты перед фотометрированием фильтруют. Фотометрируют экстракты относительно экстракта первого раствора сравнения, не содержащего кобальт, при длине волны 630 нм или используют светофильтр с максимумом пропускания в области 610–640 нм.

Если значение оптической плотности экстракта вытяжек превышает значение оптической плотности экстракта последнего раствора сравнения, то вытяжку разбавляют экстрагирующим раствором и повторяют определение.

Если после добавления серной кислоты в анализируемых растворах образуются осадки солей, затрудняющие разделение фаз, раствор серной кислоты заменяют концентрированной соляной кислотой. При этом анализ растворов сравнения и контрольный опыт проводят также с использованием соляной кислоты.

6.4. Прямое атомно-абсорбционное определение меди в вытяжке из почвы. Медь определяют по поглощению резонансной линии 324,7 нм, используя для атомизации окислительное пламя ацетилен — воздух или пропан-бутан — воздух.

Подготовку прибора к работе, его включение и выведение на рабочий режим осуществляют по техническим инструкциям, прилагаемым к спектрометру.

При стабилизировавшемся режиме работы прибора распыляют в пламя первый раствор сравнения, не содержащий медь, и устанавливают начальное значение шкалы. Затем распыляют в пламя последний раствор сравнения и устанавливают расширение шкалы. Снова распыляют первый раствор сравнения и корректируют установку начального значения шкалы. Затем распыляют в пламя остальные растворы сравнения в порядке возрастания в них концентрации меди, контрольный раствор и почвенные вытяжки, регистрируя соответствующие им показания измерительного прибора. Для промывки распылителя и горелки после каждого измерения в пламя распыляют дистиллированную воду. После каждого десяти измерений проверяют градуировку прибора по первому и последнему растворам сравнения. Если при проверке обнаруживаются изменения показаний прибора более чем на 3 %, то прибор градуируют снова и измерения повторяют.

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

Допускается расширение диапазона измеряемых концентраций до 20 мкг/см³. Дополнительные растворы сравнения готовят с таким расчетом, чтобы перекрывался весь диапазон концентрации меди в вытяжках.

6.5. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение меди и кобальта в почвенной вытяжке. В делительные воронки или мерные колбы с пришлифованными пробками

вместимостью 250 см³ помещают по 100 см³ вытяжек, контрольного раствора и растворов сравнения, добавляют к ним по 10 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия, по 5 см³ бутилового или изоамилового эфира уксусной кислоты и встряхивают емкость в течение 1 мин. При использовании делительных воронок после разделения фаз нижний водный слой сливают и отбрасывают, а органические экстракты собирают в сухие пробирки с пришлифованными пробками. При проведении экстракции в мерных колбах в последние наливают дистиллированную воду в таком количестве, чтобы слой эфира оказался в горле колбы, и при измерении распыляют эфир в пламя непосредственно из колбы, не допуская погружения подающего капилляра распылителя в водную фазу. Экстракты первого и последнего растворов сравнения, необходимые для периодической проверки градуировки прибора, готовят в нескольких повторениях.

В экстрактах медь определяют по поглощению резонансной линии 324,7 нм, кобальт — 240,7 нм, используя для атомизации пламя ацетилен — воздух или пропан-бутан — воздух. Расход горючего газа и воздуха регулируют таким образом, чтобы при распылении эфира пламя имело четко очерченный внутренний конус и не гасло при прекращении поступления эфира. Изменения проводят по п. 6.4 с той разницей, что для промывки распылителя и горелки в пламя распыляют эфир, а не дистиллированную воду.

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным, полученным для растворов сравнения, строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовые концентрации меди (кобальта) в растворах сравнения в пересчете на массовые доли в почве в миллионных долях, а по оси ординат — соответствующие им показания прибора. По графику находят массовые концентрации меди в вытяжках из почв и контрольном растворе в пересчете на массовую долю в почве.

Массовую долю подвижных соединений меди в почве (млн⁻¹) вычисляют по формуле

$$X = K(C - C_1),$$

где K — коэффициент, учитывающий разбавление вытяжки (при анализе неразбавленной вытяжки $K = 1$, разбавленной в 5 раз $K = 5$ и т.д.); C — массовая концентрация меди в почвенной вытяжке в пересчете на массовую долю в почве, най-

денная по графику, млн^{-1} ; C_1 — массовая концентрация меди в контрольном растворе в пересчете на массовую долю в почве, найденная по графику, млн^{-1} .

Значение результата контрольного опыта не должно превышать $1/3$ минимальной концентрации растворов сравнения.

За результат анализа принимают результат единичного определения. Результат вычисляют до первого десятичного знака.

8. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Контроль правильности результатов анализа основан на анализе государственных стандартных образцов (ГСО), аттестованных по ГОСТ 8.315, и отраслевых стандартных образцов (ОСО), аттестованных на основе межлабораторного анализа. Результаты бесповторного анализа стандартных образцов не должны отличаться от аттестованных значений более чем на величину отклонений, указанных в табл. 6.60 (внешний контроль).

Контроль случайных погрешностей и управление качеством аналитических работ осуществляют, анализируя в составе каждой партии рядовых проб один или несколько стандартных образцов. При этом наряду с ГСО и ОСО допустимо использование стандартных образцов предприятий (СОП), аттестованных сличением с ГСО и ОСО. Результаты бесповторного анализа стандартных образцов не должны отличаться от аттестованных значений более чем на величину откло-

Таблица 6.60

Нормативы контроля точности результатов анализа ($\bar{e} = 0,95$)

Конт- роль	Массовая доля меди, млн^{-1}				Массовая доля кобальта, млн^{-1}			
	До 0,15	Свыше 0,15	До 0,15	Свыше 0,15	До 0,2	Свыше 0,2	До 0,2	Свыше 0,2
	Допускаемые отклонения от аттестованного значения стандартного образца, %		Допускаемые отклонения от среднего арифметического при выборочном контроле воспроизводимости результатов, %		Допускаемые отклонения от аттестованного значения стандартного образца, %		Допускаемые отклонения от среднего арифметического при выборочном контроле воспроизводимости результатов, %	
Внут- рилабо- ратор- ный	50	30	35	20	40	20	30	15
Внеш- ний	50	40	—	—	55	40	—	—

Таблица 6.61

Число образцов в контрольной партии	< 8	8–15	16–30	31–50	51–100	101–200
Допускаемое число образцов, проанализированных неточно	0	1	2	3	5	10

нений, указанных в табл. 5.68 (внутрилабораторный контроль). Если это требование не выполняется, то результаты анализа партии проб признают проанализированными с недостаточной точностью. Анализ повторяют после выявления и устранения причин, вызвавших искажение результатов.

Контроль случайных погрешностей рядовых проб осуществляют путем повторного анализа 5 % числа проб в анализируемой партии. Допускаемые отклонения первого и второго результатов от среднего между ними, принимаемого за 100 %, приведены в табл. 6.61 (выборочный контроль). Анализ всей партии проб считается выполненным с достаточной точностью, если число проб повторной партии с отклонениями более допустимых не превышает предела, указанного в табл. 6.61.

Если число отклонений более допустимых превышает предел, указанный в табл. 6.61, то проводится дополнительный повторный анализ 20 % числа проб анализируемой партии. Если в дополнительной повторной партии число проб с расхождениями результатов анализов более допускаемых превышает предел, то повторно анализируют всю партию проб.

6.54. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В ПОЧВЕ

1. 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 желтый или коричневый цвет, причем интенсивность окраски пропорциональна количеству мышьяковистого водорода. Соединения, мешающие определению мышьяка: соли двух- и трехвалентного железа, меди, ртути, сурьмы,

сероводорода и др. Влияние $\text{As}(\text{HgBr})_3$ на реакцию восстановления H_3AsO_4 в AsH_3 почти полностью устраняется введением в реакционную смесь раствора хлорида двухвалентного олова. Конечное соединение мышьяка $\text{As}(\text{HgBr})_3$, полученное методом Гутцайта, (в отличие от аналогичного соединения сулемы) не растворимо в 80 %-ном 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.

2. АППАРАТУРА И ПОСУДА

Приборы для выделения мышьяка. Аппарат представляет собой колбу вместимостью около 50 мл с вертикальной насадкой. Насадка состоит из хорошо пришлифованной к колбе нижней стеклянной трубки длиной 50 – 70 мм, с диаметром просвета 6 – 7 мм и верхней стеклянной трубки длиной 30 – 40 мм, с диаметром просвета 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.

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

Колбы Кьельдаля вместимостью 250 и 500 мл.

Колбы мерные вместимостью 50 мл.

Сетки асбестовые.

Длинные стеклянные трубки, воронки.

Штативы железные.

Стаканчики для взвешивания.

Электроплитки (или газовая горелка).

3. РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Гидразин сернокислый.

Кислота азотная ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$), х.ч., концентрированная и 10 %-ный раствор.

Кислота серная ($\rho = 1,835$), х.ч., концентрированная и разбавленная 1:4 и 1:8 (по объему).

Стандартные растворы арсенита натрия. Растворяют 1,32 г трехокси мышьяка в 20 мл 2 %-ного раствора едкого натра и доводят объем дистиллированной водой до 1 л. В 1 мл раствора содержится 1 мг мышьяка (раствор А).

Для приготовления рабочего раствора основной стандартный раствор (А) разводят до 100 раз, для чего 10 мл стандартного раствора вносят в мерную колбу и доводят дистиллированной водой объем до 1 л. В 1 мл рабочего раствора (Б) содержится 0,01 г мышьяка.

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

Едкий натр, х.ч.

Олово хлористое в кристаллах, х.ч.

Парафин, 5 %-ный раствор в петролейном эфире.

5 %-ный спиртовой раствор ртути бромной или сулемы.

4 %-ный раствор уксуснокислого свинца в 2 %-ной уксусной кислоте: растворяют 4 г уксуснокислого свинца в 96 мл 2 %-ной уксусной кислоты.

Реактивная бумага. Беззольную фильтровальную бумагу просушивают при 105 °С в течение часа, охлаждают в эксикаторе и погружают на 40 мин в 5 %-ный спиртовой раствор бромиды ртути. Пропитанную реактивом бумагу извлекают пинцетом и сушат на воздухе. Вырезают диски диаметром 15 мм, которые хранят в банке из темного стекла.

Пред началом испытания проводят контрольный опыт на чистоту реактивов.

Применяемые реактивы и материалы не должны содержать мышьяка.

4. 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.

5. ХОД АНАЛИЗА

Навеску продукта помещают в колбу Кьельдаля на 250—500 мл, прибавляют 25 мл 10 %-ной азотной кислоты, пере-

мешивают и оставляют на 10 мин в покое. Затем в колбу с исследуемым продуктом и азотной кислотой прибавляют 10 мл концентрированной 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, то 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 мин 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 мин. Если в течение этого времени жидкость остается бесцветной, то минерализацию органического вещества считают 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 мин. По охлаждении жидкость из колбы Кьельдаля количественно переносят в мерную колбу вместимостью 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.

6. 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 и 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 и 10,0 мл типового раствора мышьяка (1 мл которого равен 0,001 мг А) и затем в каждую колбу добавляют разведенную (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 бумаги и помещают колбы в темное место (под вытяжкой).

После растворения цинка (обычно 1/2–2 ч) снимают с трубок кружки бромно-ртутной бумаги, отмечают на них номера колб, фиксируют окраски, смачивая погружением в 5 %-ный 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).

7. 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 точные.

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 растворов одновременно, чтобы сохранить одинаковые условия опыта.

8. РАСЧЕТ АНАЛИЗА

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

$$X = \frac{G_{50} \cdot 1000}{VG_2},$$

где G — содержание мышьяка, мг, в типовом растворе, дающее окраску кружка, сходную с окраской кружка из испытуемого раствора; 50 и 1000 — коэффициенты для пересчета на 1 кг почвы; V — количество испытуемого раствора, взятое для выделения мышьяка, мл; G_2 — количество вещества, взятое для минерализации, г.

6.55. МЕТОДИКА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА В ПОЧВЕ (ПОДВИЖНЫХ ФОРМ) С НИТРОЗО-R-СОЛЬЮ

1. НАЗНАЧЕНИЕ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для фотометрического определения кобальта (подвижных форм) с нитрозо-R-солью.

Нижний предел обнаружения 0,08 мг/кг.

Диапазон определяемых концентраций от 0,08 до 20 мг на 1 кг почвы.

Точность измерения ± 25 %.

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ И ЕГО СУЩНОСТЬ

Определение основано на извлечении кобальта из почвы ацетатно-натриевым буферным раствором pH = 4,7 и (или) ацетатно-аммонийным буферным раствором pH = 4,8 с последующим образованием прочного комплексного соединения красного цвета при взаимодействии кобальта с нитрозо-R-солью.

Кроме кобальта с нитрозо-R-солью образуют окрашенные комплексы: медь, никель и двухвалентное железо. Но, в отличие от соединений кобальта, соединения этих металлов разрушаются при кипячении с азотной кислотой. Комплексное соединение кобальта при этом не изменяется, что делает возможным его определение в присутствии Cu, Ni, Fe^{II}.

По ходу анализа Cu и Ni связывают в растворимые лимоннокислые комплексы.

Ионы хрома III вследствие своей окраски завышают результаты определения кобальта: 1 мг Cr^{III} может быть принят за 1,0–1,5 мкг кобальта. После разложения навески кислотами хром находится в растворе главным образом в виде Cr^{III} . В таких случаях определение кобальта данным методом возможно только после разделения этих элементов.

Если предполагается присутствие в пробе значительных количеств Fe^{III} и Mn^{II} , то по ходу анализа для обработки проб вместо концентрированной азотной кислоты используют смесь фосфорной и азотной кислот в соотношении 5:2, так как в присутствии фосфатов Fe^{III} и Mn^{II} не мешают определению кобальта.

Оптическая плотность фотометрируемого раствора зависит от кислотности раствора.

Окраска раствора устойчива в течение нескольких часов при хранении в темном месте или при рассеянном свете. Изменение окраски становится заметным через 60–90 мин, если раствор хранился на ярком свете.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ

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

Весы лабораторные общего назначения и образцовые с погрешностью измерения 0,0002 г, ГОСТ 24104–88.

Посуда стеклянная, ГОСТ 1770–74, 20292–74, 10394–72.

Аппарат для встряхивания, ТУ 64-1-2541–78.

Почвенный бур или лопата.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³, ГОСТ 4461–77.

Уксусная кислота ледяная, х.ч., ГОСТ 61–75.

Натрий лимоннокислый (трехзамещенный), ч.д.а., 20 %-ный раствор, ГОСТ 22280–76.

Натрия ацетат, ч.д.а., 40 %-ный раствор, ГОСТ 199–78.

Нитрозо-R-соль, 0,05 %-ный водный раствор, ГОСТ 10553–75.

Кобальта сульфат, 7-водный, ч.д.а., ГОСТ 4462–78.

Пероксид водорода, ГОСТ 10929–76.

Ацетатный буферный раствор с pH 4,7; pH 3,5.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³, ГОСТ 4204–77.

Ортофосфорная кислота, ч.д.а., 85 %-ная, ГОСТ 6552–80.

Смесь ортофосфорной и азотной кислот 5:2.

Ацетатно-аммонийный буферный раствор, рН 4,8.
Дитизон, ч.д.а., ГОСТ 10165–79.
Углерод четыреххлористый, ос.ч., ТУ-6-09-3219–84.

4. ОТБОР ПРОБ

Отбор проб производится по ГОСТ 17.4.4.02–84.

5. ПОДГОТОВКА К ПРОВЕДЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

5.1.1. Приготавливают 40 %-ный раствор натрия уксуснокислого. 40 г натрия уксуснокислого, ч.д.а., растворяют в 100 г дистиллированной воды. Натрий уксуснокислый перед приготовлением раствора предварительно отмывают от примесей цинка раствором дитизона в четыреххлористом углероде.

5.1.2. Приготавливают ацетатно-натриевый буферный раствор с рН 4,7. Исходными растворами являются: 1) 1 н. раствор уксусной кислоты (готовят разбавлением 60 см³ уксусной кислоты дистиллированной водой до 1 дм³); 2) 1 н. раствор уксуснокислого натрия (готовят, растворяя 82 г безводной или 136 г водной соли в 1 дм³ дистиллированной воды).

Приготовление буферного раствора с рН 4,7: берут 500 см³ 1 н. раствора уксусной кислоты и смешивают с 500 см³ раствора уксуснокислого натрия.

Приготовление буферного раствора с рН 3,5: берут 925 см³ 1 н. раствора уксусной кислоты и смешивают с 75 см³ 1 н. раствора уксуснокислого натрия.

5.1.3. Приготавливают ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8. Для приготовления 1 дм³ буферного раствора 108 см³ 98 %-ной уксусной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 800–900 см³, приливают 75 см³ 25 %-ного водного раствора аммиака, перемешивают, измеряют рН и, если необходимо, доводят его до 4,8, добавляя кислоту или аммиак, и после этого доводят раствор до 1 дм³ дистиллированной водой.

5.1.4. Приготавливают исходный стандартный раствор кобальта, содержащий 100 мкг/см³.

Готовят, используя ГСО, при его отсутствии растворяют 0,0477 г сульфата кобальта в мерной колбе емкостью 100 см³ в небольшом количестве бидистиллированной воды, добавляют 1 см³ серной кислоты плотностью 1,84 г/см³. Объем раствора в колбе доводят до метки.

5.1.5. Приготавливают рабочий стандартный раствор кобальта, содержащий 10 мкг/см³. Раствор готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора бидистиллированной водой.

5.2. ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА

В химические стаканы вместимостью 100 см³ вносят 0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 см³ рабочего стандартного раствора кобальта. Объем доводят до 60 см³ буферным раствором. Содержимое стаканов перемешивают, вносят по 1 см³ концентрированной азотной кислоты и перекиси водорода. Смесь нагревают до кристаллизации солей. Операцию повторяют дважды, затем обрабатывают в условиях анализа пробы. Окрашенные растворы стандартов фотометрируют при $\lambda = 536$ нм. По полученным средним данным из пяти определений каждого стандарта строят зависимость оптической плотности от содержания кобальта (мкг).

6. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

30 г воздушно-сухой почвы помещают в колбу вместимостью 500 см³, прибавляют 150 см³ буферного ацетатно-натриевого раствора, колбу устанавливают на ротаторе и встряхивают в течение 40 мин. По истечении этого времени раствор фильтруют через фильтр "синяя лента". Данной операцией достигается разрушение основной массы карбонатов.

60 см³ фильтрата переносят в химический стакан вместимостью 100 см³, прибавляют 1 см³ концентрированной азотной кислоты, 1 см³ перекиси водорода и выпаривают до кристаллизации солей. Операцию повторяют дважды.

Остаток растворяют в 10 см³ воды, добавляют 5 капель концентрированной азотной кислоты и нагревают до кипения. Затем доливают 1 см³ 20 %-ного раствора лимоннокислого натрия, 1 см³ 40 %-ного уксуснокислого натрия и кипятят 1 мин, pH раствора должен составлять 5,5. При необходимости величину pH до значения 5,5 доводят добавлением раствора уксуснокислого натрия. К анализируемому раствору добавляют 1 см³ 0,05 %-ного раствора нитрозо-R-соли (если окраска раствора становится желто-красной, то доливают еще 1 см³ раствора нитрозо-R-соли) и 5 см³ воды. Полученный раствор доводят до кипения и выдерживают на водяной бане 25–30 мин при температуре 80–90 °С. Далее раствор переносят в пробирку и доводят водой до 10 см³ (если объем рас-

твора менее 10 см³) или до 20 см³ (если объем раствора более 10 см³) и фотометрируют при $\lambda = 536$ нм по отношению к холостой пробе.

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$$C = \frac{aV_1}{Vb},$$

где a — количество кобальта, найденное по калибровочному графику, мкг; V_1 — общий объем раствора пробы, см³; V — объем раствора, используемый для анализа, см³; b — навеска воздушно-сухой почвы, г.

6.56. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ КИСЛОТОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ МЕТАЛЛОВ (МЕДИ, СВИНЦА, ЦИНКА, НИКЕЛЯ, КАДМИЯ) В ПРОБАХ ПОЧВЫ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ АНАЛИЗОМ (РД 52.18.191–89)

Настоящие методические указания устанавливают порядок выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм тяжелых металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы и предназначены для контроля загрязнения природной среды.

Оптимальный диапазон определяемых атомно-абсорбционным анализом концентраций металлов (в мкг/см³) при атомизации распылением раствора в пламя следующий: медь 0,2–5,0; свинец 1,0–20,0; цинк 0,05–1,00; никель 0,3–5,0; кадмий 0,05–2,00.

Термины, использованные в настоящих методических указаниях, и пояснения к ним приведены в приложении.

1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА АНАЛИЗА

Метод атомно-абсорбционного анализа основан на свойстве атомов металлов поглощать в основном состоянии свет

определенных длин волн, который они испускают в возбужденном состоянии. Необходимую для поглощения резонансную линию чаще всего получают от лампы с полым катодом, изготовленным из определяемого элемента.

В атомно-абсорбционной спектроскопии так же, как и в молекулярной, действует закон Ламберта — Бугера — Бера:

$$A = kC,$$

где A — величина, характеризующая поглощение света (оптическая плотность, абсорбция), мБ или %; k — коэффициент поглощения; C — концентрация определяемого элемента, мкг/см³.

Величина поглощения света пропорциональна содержанию определяемых элементов, на чем и основано их количественное определение.

Блок-схема атомно-абсорбционного спектрофотометра приведена на рис. 6.1.

Анализируемый раствор из емкости 9 в виде аэрозоля из распылителя 8 вводят в пламя горелки 3 (пламя ацетилен — воздух, температура от 2000 до 3000 К). В пламени происходит испарение растворителя, плавление и испарение пробы почвы, термическая диссоциация молекул и образование свободных атомов, которые могут поглощать излучение внешнего источника света 2.

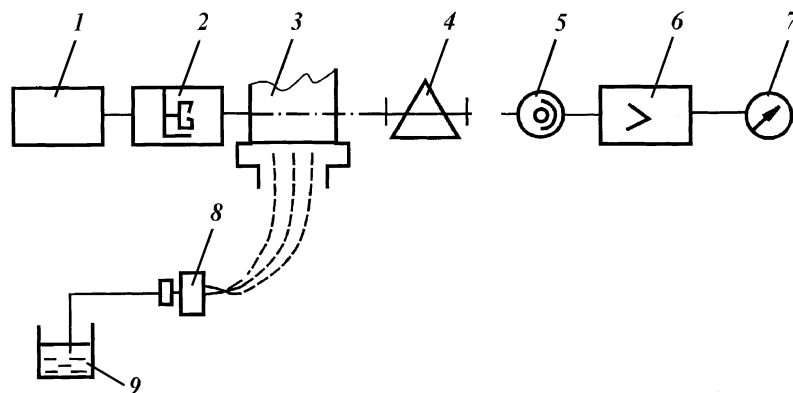


Рис. 6.1. Блок-схема атомно-абсорбционного спектрофотометра:

1 — источник питания; 2 — лампа с полым катодом; 3 — пламя (зона атомизации); 4 — монохроматор; 5 — фотоумножитель; 6 — усилитель; 7 — гальванометр; 8 — распылитель; 9 — емкость с анализируемым раствором

Световой поток от лампы проходит через пламя горелки 3 и монохроматор 4. Монохроматор выделяет узкую спектральную линию (обычно 0,2–2,0 нм), в которой находится измеряемая спектральная линия определяемого элемента. Атомы исследуемого элемента поглощают световой поток лампы. Выходящий световой поток с помощью фотоумножителя 5 превращается в электрический сигнал и после усилителя 6 регистрируется гальванометром 7.

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Весы аналитические типа ВАР-200г, ГОСТ 24104.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр в пламенном варианте типа С115-М (производство б. СССР), ААС-1 и ААС-3 (производство б. ГДР), Хитаچی-308 (производство Японии) или др.

Колбы мерные вместимостью 1000 см³ по ГОСТ 1770 — 6 шт.

Колбы мерные вместимостью 50 см³ по ГОСТ 1770 — 50 шт.

Пипетки калиброванные с делениями по ГОСТ 20292 вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ по 15 шт. каждого вида.

Цилиндр мерный вместимостью 50 см³ по ГОСТ 1770 — 2 шт.

Цилиндр мерный вместимостью 500 см³ по ГОСТ 1770 — 2 шт.

Цилиндр мерный вместимостью 1000 см³ по ГОСТ 1770 — 2 шт.

3. ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ

Шкаф сушильный лабораторный типа СНОЛ-2,5.2,5.2,5/2М-МО1 по ТУ 16-531-099.

Аквадистиллятор типа ДЭ-4-2 д. АО.000.736ПС по ТУ 61-1-721 — 1 шт.

Аппарат для бидистилляции воды типа БД-2 по ТУ 25-11-1102 — 1 шт.

Электроплитка с закрытой спиралью типа ЭПШ 1-0,8/220 по ГОСТ 14919 — 3 шт.

Ступка с пестиком по ГОСТ 9147 — 3 шт.

Флакон полиэтиленовый вместимостью 1000 см³ по ТУ 6-19-110 — 10 шт.

Флакон полиэтиленовый вместимостью 100 см³ по ТУ 6-19-110 — 10 шт.

Флаккон полиэтиленовый вместимостью 50 см³ по ТУ 6-19-110 — 60 шт.

Фильтры бумажные с "красной" или "белой" лентой по МРТУ 6-09-2411 — 1000 шт.

Пленка полиэтиленовая 50 мкм по ГОСТ 10354 — 10 м.

Баня водяная (использовать любую емкость) — 2 шт.

Эксикатор по ГОСТ 23932 — 2 шт.

Колбы конические вместимостью 50 см³ по ГОСТ 25336 — 50 шт.

Стеклянные воронки диаметром 70—80 мм по ГОСТ 25336 — 50 шт.

Стакан для взвешивания (бюкса) СН-34/12 по ГОСТ 23932 — 50 шт.

Сита капроновые (хозяйственные) с диаметром отверстий 1 мм — 2 шт.

Средства измерений, используемые при выполнении работ, должны быть поверены в соответствии с ГОСТ 8.513. Нестандартизованные средства измерений должны быть метрологически аттестованы в соответствии с ГОСТ 8.326.

4. РЕАКТИВЫ

Кислота азотная ($\rho = 1,42 \text{ г/см}^3$), ос.ч., по ГОСТ 11125.

Магний хлорнокислый (ангидрон) по ТУ 6-09-3880.

Номера государственных стандартных образцов состава растворов солей металлов (ГСОРМ), используемые в анализе, приведены ниже.

Номер ГСОРМ.....	16	17	18	19
Номер госреестра мер и измерительных приборов СССР ¹	3396—86	3400—86	3401—86	3402—86

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Вода бидистиллированная.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Воздух сжатый по ГОСТ 17433.

5. ОТБОР ПРОБ

5.1. Метод отбора проб почв зависит от целей исследования.

5.2. С целью контроля загрязнения почв металлами отбор проб почв следует производить в соответствии со следующими документами:

ГОСТ 17.4.3.01—84;

¹ Раздел "Стандартные образцы".

Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами (М.: Гидрометеоиздат, 1981. — С. 9—31);

Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв (М.: Гидрометеоиздат, 1983. — С. 82—84).

5.3. При отборе проб почв должна быть определена протяженность и топография зон загрязнения, которая зависит от розы ветров по сезонам года, скорости и продолжительности ветров, периода выпадения осадков.

5.4. Участки для отбора проб почв должны хорошо отражать структуру района исследования: почвенного покрова, материнской породы, рельефа, геологии и гидрологии.

5.5. Объединенные пробы почв, отобранные с участков, должны быть представительными. Площадки для отбора проб почвы должны быть размером 100 × 100 м или 100 × 200 м. Объединенные пробы почв должны состояться из точечных проб почвы, отобранных по методу конверта (четыре точки в углах площадки и одна в центре). Вокруг каждой из пяти точек выполняется еще по четыре прикопки.

5.6. Пробы почвы на целине необходимо отбирать на глубину 0—5 см, на пашне — 0—20 см (или на глубину пахотного горизонта).

5.7. Необходимое условие при отборе проб почвы — предохранение их от вторичных загрязнений на всех этапах подготовки.

5.8. Инструменты для отбора проб почв должны быть из прочной пластмассы.

Можно применять инвентарь из любой стали, предварительно тщательно очистив его от ржавчины. Однако перед взятием пробы слой, который соприкасался с металлом, необходимо удалить острым ножом из пластмассы.

5.9. При отборе проб почвы не следует употреблять оцинкованные ведра, медные изделия, эмалированные тазы, окрашенные инструменты и детали, содержащие цветные металлы или определяемые элементы.

5.10. В качестве упаковочного материала для транспортировки и хранения отобранных проб почвы можно применять мешочки из хлопчатобумажной плотной, отбеленной ткани. На мешочке должны быть шнуры для завязки и пришитая полоска ткани, на которой пишут те же сведения, что и на сопроводительном талоне. Можно использовать полиэтиленовую пленку или бумажную кальку-восковку.

5.11. Отобранные пробы почвы необходимо зарегистрировать в журнале и пронумеровать, заполнив сопроводительный талон в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02–84, прил. 3.

5.12. При дальнейшей обработке, транспортировке и хранении пробы почвы не должны подвергаться воздействию атмосферных осадков и других источников вторичного загрязнения.

6. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

6.1. ПОДГОТОВКА ПРОБ ПОЧВЫ К АНАЛИЗУ

6.1.1. Из воздушно-сухой объединенной пробы почвы, поступившей в лабораторию, тщательно удалить корни, камни и взять методом квартования пробу почвы массой 0,2 кг.

6.1.2. Отобранную пробу почвы следует растереть в большой фарфоровой ступке и просеять через капроновое сито с диаметром отверстий 1 мм. Непросеянные комочки почвы растереть и снова просеять. Из полученной пробы почвы следует взять навески на анализ.

6.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В АНАЛИЗЕ

6.2.1. Приготовление растворов необходимо проводить в вытяжном шкафу.

6.2.2. Приготовление раствора 1 М азотной кислоты:

в коническую термостойкую колбу вместимостью 1000 см³ цилиндром вместимостью 1000 см³ отобрать 938 см³ бидистиллированной воды;

цилиндром вместимостью 100 см³ следует отобрать 62 см³ азотной кислоты (плотность 1,42 г/см³) и ввести ее в бидистиллированную воду, осторожно помешивая раствор стеклянной палочкой. Полученный раствор следует охладить до комнатной температуры.

6.2.3. Приготовление раствора 5 М азотной кислоты:

в коническую термостойкую колбу вместимостью 1000 см³ цилиндром вместимостью 1000 см³ следует отобрать 690 см³ дистиллированной воды;

цилиндром вместимостью 500 см³ отобрать 310 см³ азотной кислоты ($\rho = 1,42 \text{ г/см}^3$) и ввести ее в дистиллированную воду, осторожно помешивая раствор стеклянной палочкой. Полученный раствор следует охладить до комнатной температуры.

6.2.4. Требования к используемой в анализе посуде:

для проведения анализа следует применять только стеклян-

ную и пластмассовую (полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую) посуду;

посуду, используемую для анализов и хранения растворов, необходимо промыть моющим веществом (сода, стиральный порошок) и водопроводной водой, вымочить в течение 24 ч в разбавленной азотной кислоте (кислота : вода = 1:5), тщательно промыть водопроводной водой и ополоснуть дистиллированной водой.

6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВОДЫ В ПРОБАХ ПОЧВЫ

6.3.1. С целью пересчета воздушно-сухой пробы почвы на абсолютно сухую следует провести определение гигроскопической воды в пробах почвы.

6.3.2. Массу абсолютно сухой пробы почвы следует рассчитывать по формуле

$$\Delta P_{\text{сух}} = \Delta P_{\text{возд-сух}} K,$$

где $\Delta P_{\text{сух}}$, $\Delta P_{\text{возд-сух}}$ — масса соответственно абсолютно сухой и воздушно-сухой проб почвы, г; K — коэффициент пересчета.

6.3.3. Для определения массы воздушно-сухой пробы почвы в сухие стаканчики с притертыми крышками (бюксы) следует взять навески воздушно-сухой пробы почвы на аналитических весах (около 1,00 г с точностью до 0,01 г). Число навесок — не менее трех.

Сначала необходимо взвесить пустую бюксу и записать ее массу (P_0), затем взвесить эту же бюксу с пробой почвы и записать ее массу ($P_{\text{возд-сух}}$). Массу воздушно-сухой пробы почвы ($\Delta P_{\text{возд-сух}}$) следует найти из соотношения

$$\Delta P_{\text{возд-сух}} = P_{\text{возд-сух}} - P_0.$$

6.3.4. Коэффициент K необходимо определять по формуле

$$K = (100 - q)/100,$$

где q — содержание гигроскопической воды в пробах почвы, %.

6.3.5. Для определения содержания гигроскопической воды в пробах почвы бюксы с воздушно-сухими пробами почвы необходимо поставить открытыми в сушильный шкаф с температурой от 105 до 115 °С. После трехчасового нагревания бюксы в течение 3 ч закрыть крышками и перенести в эксикатор, наполненный ангидридом или безводным хлористым кальцием, и после остывания (через 20 мин) взвесить на аналитических весах. После взвешивания пробы почвы следу-

Таблица 6.62

Дата	Но- мер про- бы	Но- мер опы- та	P_0 , г	$P_{\text{возд-сух}}$, г	$\Delta P_{\text{возд-сух}}$, г	$P_{\text{сух}}$, г	$\Delta P_{\text{сух}}$, г	q	K

ет снова нагревать в течение 2 ч, затем охладить в эксикаторе и снова взвесить. Высушивание необходимо повторить до постоянной массы.

Содержание гигроскопической воды в пробе почвы следует рассчитать по формуле

$$q = \frac{\Delta P_{\text{возд-сух}} - \Delta P_{\text{сух}}}{\Delta P_{\text{сух}}} 100,$$

где $\Delta P_{\text{сух}}$ — масса абсолютно сухой пробы почвы, г.

Значение $\Delta P_{\text{сух}}$ следует рассчитать по формуле

$$\Delta P_{\text{сух}} = P_{\text{сух}} - P_0,$$

где $P_{\text{сух}}$ — масса бюксы с абсолютно сухой пробой почвы, г.

6.3.6. Форма регистрации результата измерений при определении гигроскопической воды в пробах почвы представлена в табл. 6.62.

7. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

7.1. АТОМИЗАЦИЯ РАСПЫЛЕНИЕМ РАСТВОРА В ПЛАМЯ

Для получения раствора необходимо пробы почвы подвергнуть экстракции 5 М азотной кислотой при температуре 100 °С в течение 3 ч и в полученном кислотном растворе определить содержание химических элементов атомно-абсорбционным анализом.

7.2. КИСЛОТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПРОБ ПОЧВЫ

7.2.1. В колбу вместимостью 50 см³ на аналитических весах следует взять навеску воздушно-сухой пробы почвы (массой около 2,00 г с точностью до 0,01 г), одновременно определив содержание гигроскопической воды q для пересчета навески на абсолютно сухую пробу почвы по п. 4.3.

7.2.2. Цилиндром вместимостью 10 см³ необходимо долить к навеске пробы почвы 10 см³ пятимолярной азотной кислоты (соотношение почва : кислота = 1:50). Вращательными движениями колбы осторожно смочить и перемешать пробу почвы.

7.2.3. Колбы закрыть крышками-холодильниками или полиэтиленовой пленкой, прикрепленной к горловине колбы полиэтиленовой лентой (отрезанной от полиэтиленовой пленки). Пленку следует слегка утопить внутрь горловины колбы, а для выхода газов в ней сделать отверстия диаметром 0,1 — 0,5 мм неметаллической острой палочкой.

7.2.4. Закрытые колбы следует установить в кипящую водяную баню (допускается нагревание без водяной бани на закрытой электрической плитке при медленном кипении раствора в колбе). На водяной бане колбы необходимо выдерживать в течение 3 ч. Пробу почвы с раствором необходимо перемешивать через каждый час нагревания круговыми движениями колбы. Для предотвращения опрокидывания колб в водяной бане можно использовать крышку с отверстиями, изготовленную из фольги или другого материала. В отверстиях крышки фиксировать горловины колб.

7.2.5. Через 3 ч колбы следует извлечь из водяной бани и охладить до комнатной температуры.

7.2.6. После остывания раствор необходимо профильтровать через фильтр с "красной" или "белой" лентой на воронке в мерную колбу вместимостью 50 см³, промывая пробу на фильтре и в колбе дистиллированной водой (приблизительно 30 см³). Полученный фильтрат дополнить до объема 50 см³ дистиллированной водой и перенести в полиэтиленовый флакон вместимостью 50 см³. В полученном кислотном экстракте следует определить содержание тяжелых металлов атомно-абсорбционным анализом.

8. ПОДГОТОВКА СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ К РАБОТЕ

8.1. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений должны соблюдаться условия в соответствии с ГОСТ 22261.

Температура окружающего воздуха, °С.....	20 ± 10
Относительная влажность окружающего воздуха, %....	30 — 80
Атмосферное давление, кПа (мм рт. ст)	84 — 106 (630 — 795)
Напряжение питающей сети переменного (50 Гц) тока, В.....	220 ± 4,4

8.2. ТЕМПЕРАТУРА ВОДЯНОЙ БАНИ

При кислотной экстракции температура водяной бани должна составлять 100 °С.

8.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧИХ И КАЛИБРОВОЧНЫХ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ ПОЧВЫ

8.3.1. Рабочие стандартные растворы следует готовить на основе государственных стандартных образцов состава комплексных растворов солей металлов ГСОРМ-16, ГСОРМ-17, ГСОРМ-18, ГСОРМ-19.

Растворы ГСОРМ находятся в запаянных ампулах вместимостью 6 см³ (ГСОРМ-16, ГСОРМ-17, ГСОРМ-18) и 12 см³ (ГСОРМ-19).

8.3.2. Растворы солей металлов с концентрацией элементов менее 50 мкг/см³ следует готовить в день употребления.

8.3.3. Приготовление растворов кадмия включает в себя следующее.

8.3.3.1. Из основного стандартного раствора ГСОРМ-16 готовят рабочий раствор кадмия с концентрацией 10 мкг/см³:

две ампулы основного раствора ГСОРМ-16 с концентрацией металлов (кадмий, барий, бериллий, германий, вольфрам, цирконий) 0,1 мг/см³ следует вскрыть и вылить в сухую пробирку вместимостью 20 см³;

в мерную колбу вместимостью 100 см³ отобрать 10 см³ основного раствора пипеткой вместимостью 10 см³, добавить 1 М азотную кислоту, дополнив ею объем раствора до 100 см³. Полученный раствор с концентрацией кадмия 10 мкг/см³ использовать для приготовления калибровочных растворов.

8.3.3.2. Готовят калибровочные растворы кадмия. Эти растворы необходимо готовить, добавляя к указанным ниже количествам рабочего раствора кадмия 1 М азотной кислоты, дополнив объем растворов до 100 см³.

Количество рабочего раствора, см ³	0,0	0,50	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
Концентрация каждого металла (кадмий, барий, бериллий, германий, вольфрам, цирконий), мкг/см ³	0,0	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0

8.3.4. Приготовление растворов свинца, никеля, меди осуществляют следующим образом.

8.3.4.1. Из основного стандартного раствора ГСОРМ-17 готовят рабочий раствор свинца, никеля, меди с концентрацией этих элементов 100 мкг/см³;

две ампулы основного раствора ГСОРМ-17 с концентрацией металлов (свинец, никель, медь, марганец, кобальт, литий, стронций) 0,5 мг/см³ следует вскрыть и вылить в сухую пробирку вместимостью 20 см³;

в мерную колбу вместимостью 50 см³ необходимо отобрать 10 см³ основного раствора пипеткой вместимостью 10 см³, добавить 1 М азотную кислоту и дополнить ею объем раствора до 50 см³. Полученный раствор с концентрацией свинца, никеля, меди, марганца, кобальта, лития, стронция 100 мкг/см³ следует использовать для приготовления калибровочных растворов.

Хранить раствор в закрытом полиэтиленовом флаконе.

8.3.4.2. Калибровочные растворы свинца, никеля, меди готовят добавлением к указанным ниже количествам рабочего раствора 1 М азотной кислоты, дополнив объем растворов до 100 см³.

Количество рабочего раствора, см ³	0,0	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
Концентрация металла (свинец, медь, никель, марганец, литий, стронций) в калибровочном растворе, мкг/см ³	0,0	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0

8.3.5. Приготовление раствора цинка осуществляют следующим образом.

8.3.5.1. Из основного стандартного раствора ГСОМ-19 готовят рабочий раствор цинка с концентрацией 100 мкг/см³:

одну ампулу основного раствора ГСОМ-19 с концентрацией металлов (цинк, магний — 2,5 мг/см³; алюминий, кальций, железо — 5 мг/см³) следует вскрыть и вылить в сухую пробирку вместимостью 10 см³;

в мерную колбу вместимостью 50 см³ необходимо отобрать 2 см³ основного раствора пипеткой вместимостью 2 см³, добавить 1 М азотную кислоту и дополнить ею объем раствора до 50 см³. Полученный раствор с концентрацией цинка 100 мкг/см³ использовать для приготовления калибровочных растворов.

Хранить раствор в закрытом полиэтиленовом флаконе.

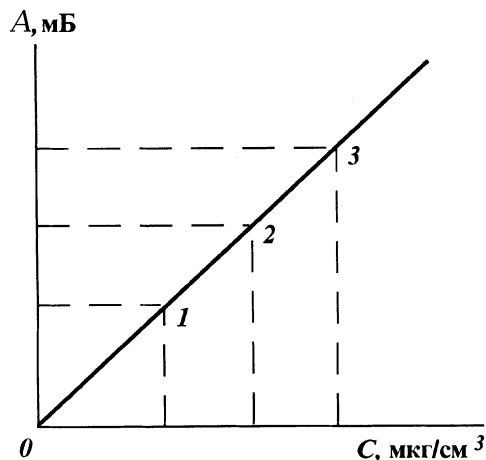
8.3.5.2. Калибровочные растворы цинка готовят добавлением к указанным ниже количествам рабочего раствора 1 М азотной кислоты, дополнив объем растворов до 100 см³.

Количество рабочего раствора, см ³	0,0	0,05	0,1	0,5	1,0	2,5	5,0
Концентрация металла в калибровочном растворе, мкг/см ³ :							
цинка, магния.....	0,0	0,05	0,1	0,5	1,0	2,5	5,0
алюминия, кальция, железа.....	0,0	0,10	0,2	1,0	2,0	5,0	10,0

8.4. СПОСОБ ПОСТРОЕНИЯ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ГРАФИКОВ

8.4.1. Градуировочные графики необходимо строить в координатах зависимости оптической плотности (абсорбции) A от концентрации калибровочного раствора C в соответствии с рис. 6.2.

Рис. 6.2. Градуировочный график (пример построения):
1, 2, 3 — точки для построения градуировочной прямой



Согласно закону Ламберта — Бутера — Бера допускается работа только в линейном диапазоне графика.

8.4.2. Форма регистрации измерений для построения градуировочного графика представлена в табл. 6.63.

Таблица 6.63

Дата	Концентрация металла в калибровочном растворе C , мкг/см ³					Оптическая плотность (абсорбция) при измерении калибровочного раствора A , мБ				
	Медь	Свинец	Цинк	Никель	Кадмий	Медь	Свинец	Цинк	Никель	Кадмий

8.4.3. Градуировочный график необходимо проверять перед проведением анализов исследуемых растворов.

8.5. ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Оптимальными условиями атомно-абсорбционного определения являются минимум мешающих влияний и максимум соотношения сигнал : шум.

Оптимизации подлежат: ток лампы, рабочая высота пламени, соотношение горючее : окислитель, ширина щели.

8.5.1. При увеличении тока лампы (но не более максимального) улучшается воспроизводимость, но уменьшается время жизни лампы, особенно для легколетучих элементов. Поэтому высокие значения тока лампы следует применять при очень низких концентрациях вблизи предела обнаружения, вызывающего абсорбцию, эквивалентную двойной флуктуации фона.

8.5.2. Оптимальная высота для воздушно-ацетиленового пламени 5–13 мм.

8.5.3. Соотношение горючее : окислитель влияет на окислительно-восстановительные свойства пламени, его собственное поглощение и эмиссию. Легкоатомизирующиеся элементы (медь, свинец, цинк, никель, кадмий) определяются в окислительном пламени, которое обычно более прозрачно, характеризуется меньшими шумами и более высокой температурой. Оптимальное давление и расход окислителя зависят от конструкции распылителя и обычно указаны фирмой-изготовителем прибора.

5.4. Спектральная ширина щели составляет 0,1–2,0 нм. Как правило, используют максимальную спектральную ширину щели, при которой меньше дрейф установленной длины и в спектральный интервал не попадают посторонние линии. При наличии в спектре источника линий, близких к резонансной, следует работать с малой спектральной шириной щели. Так, для меди рекомендуется ширина спектральной щели – 0,7 нм, для цинка – 0,7–2,0 нм, для никеля – 0,1–0,2 нм.

8.6. МЕТОДЫ УСТРАНЕНИЯ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ В АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ АНАЛИЗЕ

8.6.1. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии не свободен от помех, несмотря на то, что применение окислительного воздушно-ацетиленового пламени позволяет с хорошей селективностью определять медь, свинец, цинк, никель, кадмий.

8.6.2. При определении металлов будет наблюдаться различное светопоглощение, если состав исследуемого и калибровочных растворов будет настолько различен, что их вязкость, поверхностное натяжение существенно отличаются друг от друга. Поскольку для приготовления рабочих и калибровочных растворов рекомендуется использовать 1 М азот-

ную кислоту, методика предусматривает полученный при кислотной экстракции объем раствора, равный 10 см³, разбавлять при фильтровании до 50 см³ дистиллированной водой, уравнивая концентрацию азотной кислоты исследуемого и стандартных растворов.

8.6.3. Растворенные соли при большом содержании (свыше 5000 мкг/см³) могут помешать определению, вызвать неспецифическое поглощение и рассеяние света. Это явление обычно наблюдается при определении металлов, у которых длина резонансной линии менее 300 нм. Устранить его можно разбавлением раствора. Однако из-за низкой концентрации измеряемого раствора это не всегда возможно. Если используемый спектрофотометр позволяет осуществить коррекцию фона, это мешающее явление устраняется. В противном случае измеренную оптическую плотность (абсорбцию) необходимо уменьшить на величину фона, измеренного на близкой к аналитической нерезонансной спектральной линии. Коррекция неселективного поглощения при определении металлов в почвенных вытяжках необходима для свинца, цинка, никеля, кадмия.

Аналитические длины волн при определении исследуемых элементов приведены ниже.

Металл	Никель	Свинец	Цинк	Кадмий	Медь
Аналитическая длина волны, нм	232,0	283,3	213,9	228,3	324,7

9. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Различия в конструкции атомно-абсорбционных спектрофотометров различных фирм не позволяют дать единую инструкцию для установки и эксплуатации всех приборов. Поэтому установку, включение и работу на спектрофотометре необходимо осуществлять в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Работу обычно ведут по следующей программе.

9.1. Соответствующую определяемому металлу лампу необходимо поставить на прогревание. Время прогрева ламп для одноручевых приборов 15–30 мин, для двухлучевых приборов прогрев ламп не обязателен.

9.2. Установить монохроматор на соответствующую анализируемому элементу длину волны.

9.3. Выбрать целесообразную ширину щели.

9.4. Проверить силу тока, подаваемого на лампу.

9.5. Провести юстировку лампы.

9.6. Согласно инструкции к прибору установить оптималь-

ное соотношение горючего и поддерживающего горения газа и поджечь пламя.

9.7. Поставить на распыление бидистиллированную воду.

9.8. Установить нулевую линию прибора по бидистиллированной воде.

9.9. Ввести в пламя калибровочный раствор с максимальной концентрацией изучаемого элемента и установить размах шкалы, обеспечивающий наибольшую точность считывания результата измерения.

9.10. Снова проверить нулевую линию прибора и, если надо, провести корректировку начала отсчета. Повторением и постепенным уточнением приведенных операций достигается выявление оптимальной установки всех параметров.

9.11. Ввести в пламя остальные калибровочные растворы в порядке возрастания в них концентрации элементов и регистрировать соответствующие им показания прибора. Форма регистрации измерений для построения градуировочного графика приведена в табл. 6.63. Градуировочный график необходимо строить по п. 8.4.1.

9.12. После построения градуировочного графика следует измерить оптическую плотность A_1 калибровочного раствора с максимальной концентрацией C_1 в пределах избранного интервала линейной зависимости A от C .

9.13. Затем необходимо ввести в пламя горелки кислотный экстракт, полученный при обработке пробы почвы 5 М азотной кислотой и измерить оптическую плотность раствора A_2 .

9.14. Для учета неселективного поглощения (если спектрофотометр не снабжен корректором фона) необходимо измерить оптическую плотность A_3 исследуемого раствора на близкой к аналитической нерезонансной линии и вычесть ее из A_2 .

9.15. Если применялись реактивы квалификации ниже особой чистоты, то следует провести холостой опыт, т.е. повторить все химические процедуры по пунктам 5.1.1–5.1.6,

Таблица 6.64

Дата	Но- мер про- бы поч- вы	Но- мер опы- та	Масса навес- ки аб- солют- но су- хой пробы почвы, г	Объем кис- лот- ной вы- тяж- ки, см ³	Ме- талл	Оптическая плотность, мБ				Мас- совая доля металла в пробе почвы C , мгн ⁻¹
						кали- бро- воч- ного раство- ра A_1	иссле- дуе- мого раство- ра A_2	несе- лек- тив- ного погло- щения A_3	раство- ра холо- стого опыта A_p	

только без пробы почвы, определить оптическую плотность полученного раствора A_p и вычесть ее из A_2 .

9.16. Форма регистрации результатов измерений массовой доли металлов в пробах почвы представлена в табл. 6.64.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

10.1. Результат измерений рассчитывается по формуле

$$C = \frac{(A_2 - A_3 - A_p)C_1 V 100}{A_1 [\Delta P_{\text{возд-сух}} (100 - q)]}, \quad (7)$$

где C — массовая доля определяемого металла в пробе почвы, млн^{-1} ; A_2 , A_3 , A_p , A_1 — оптическая плотность соответственно исследуемого раствора, неселективного поглощения, раствора холостого опыта и калибровочного раствора, мБ; C_1 — концентрация калибровочного раствора, мкг/см^3 ; V — объем исследуемого раствора, см^3 ; $P_{\text{возд-сух}}$ — масса воздушно-сухой пробы почвы, г; q — содержание гигроскопической воды в пробах почвы, %.

10.2. Значения показателей точности измерений массовой доли загрязняющих почву тяжелых металлов (при $P = 0,95$) приведены в табл. 6.65.

Таблица 6.65

Определяемый металл	Случайная составляющая погрешности измерений (показатель производимости)	Систематическая составляющая погрешности измерений (показатель правильности) C , %
Медь	2,2; равн.	— 11; — 18+ — 4
Свинец	2,8; равн.	— 9; — 13+ — 5
Цинк	2,4; равн.	— 18; — 24+ — 12
Никель	2,2; равн.	— 9; — 12+ — 6
Кадмий	3,2; равн.	— 35; — 47+ — 23

10.3. Окончательный расчет результата измерений C' с учетом показателя правильности ΔC следует производить по формуле

$$C' = C + \frac{(C \Delta C)}{100}; \quad P = 0,95. \quad (8)$$

10.4. Способ выполнения расчета — ручной.

Термины, используемые в настоящих методических указаниях, и пояснения к ним (справочное приложение к РД 52.18.191 — 89) приведены в табл. 6.66.

Таблица 6.66

Термин	Пояснение
Абсолютно сухая проба почвы	По ГОСТ 27593
Воздушно-сухая проба почвы	По ГОСТ 27593
Квартование	По РД 52.18.156
Навеска	Необходимая масса пробы почвы, взвешенная с определенной точностью на аналитических весах
Проба почвы	Определенное количество почвы, взятое в соответствии с нормативно-технической документацией для исследований
Холостой опыт	Опыт, включающий все стадии анализа без пробы почвы

6.57. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ МЕТАЛЛОВ (МЕДИ, СВИНЦА, ЦИНКА, НИКЕЛЯ, КАДМИЯ, КОБАЛЬТА, ХРОМА, МАРГАНЦА) В ПРОБАХ ПОЧВЫ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ АНАЛИЗОМ (РД 52.18.286–91)

Настоящие методические указания устанавливают порядок выполнения измерений массовой доли водорастворимых форм тяжелых металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы и предназначены для контроля загрязнения природной среды.

Оптимальный диапазон определяемых атомно-абсорбционным анализом концентраций металлов (мкг/см³) при атомизации распылением раствора в пламя: медь 0,2–5; свинец 1,0–20,0; цинк 0,05–1,00; никель 0,3–5,0; кадмий 0,05–2,00; кобальт 0,5–5,0; хром 0,5–10,0; марганец 0,1–3,0.

Термины, использованные в настоящих методических указаниях, и пояснения к ним приведены в приложении к РД 52.18.286–91.

1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА АНАЛИЗА

Сущность метода анализа заключается в обработке проб почвы при комнатной температуре бидистиллированной водой и в определении в полученном растворе водорастворимых соединений металлов атомно-абсорбционным анализом.

Метод атомно-абсорбционного анализа основан на свойстве атомов металлов поглощать в основном состоянии свет определенных длин волн, который они испускают в возбужденном состоянии. Необходимую для поглощения резонансную линию чаще всего получают от лампы с полым катодом, изготовленным из определяемого элемента.

В атомно-абсорбционной спектроскопии, так же как и в молекулярной, действует закон Ламберта — Бугера — Бера:

$$A = kC,$$

где A — величина, характеризующая поглощение света (оптическая плотность, абсорбция), мБ или %; k — коэффициент поглощения; C — концентрация определяемого элемента, мкг/см³.

Величина поглощения света пропорциональна содержанию определяемых элементов, на чем и основано их количественное определение.

1.1. БЛОК-СХЕМА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРА (СМ. РИС. 6.1).

Анализируемый раствор 9 в виде аэрозоля из распылителя 8 вводят в пламя горелки 3 (пламя ацетилен — воздух, температура от 2000 до 3000 °С). В пламени происходит испарение растворителя, плавление и испарение пробы почвы, термическая диссоциация молекул и образование свободных атомов, которые могут поглощать излучение внешнего источника света 2.

Световой поток от лампы проходит через пламя горелки 3 и монохроматор 4. Монохроматор выделяет узкую спектральную линию (обычно 0,2–2,0 нм), в которой находится измеряемая спектральная линия определяемого элемента. Атомы исследуемого элемента поглощают световой поток лампы. Выходящий световой поток с помощью фотоумножителя 5 превращается в электрический сигнал и после усилителя 6 регистрируется гальванометром 7.

1.2. ОПТИМИЗАЦИЯ АППАРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

Оптимизации подлежат ток лампы, рабочая высота пламени, соотношение горючего газа и окислителя, ширина спектральной щели.

1.2.1. При увеличении тока лампы (но не более максималь-

ного) улучшается воспроизводимость, но уменьшается время жизни лампы, особенно для легколетучих элементов. Поэтому высокие токи лампы следует применять при очень низких концентрациях вблизи предела обнаружения, вызывающего абсорбцию, эквивалентную двойной флуктуации фона.

1.2.2. Оптимальная высота воздушно-ацетиленового пламени 5–13 мм.

1.2.3. Соотношение горючее : окислитель влияет на окислительно-восстановительные свойства пламени, на его собственное поглощение и эмиссию. Легкоатомизирующиеся элементы (медь, свинец, цинк, никель, кадмий, кобальт, марганец) определяются в окислительном воздушно-ацетиленовом пламени, которое обычно более прозрачно, характеризуется меньшими шумами и более высокой температурой. Хром определяется в восстановительном воздушно-ацетиленовом пламени. Оптимальное давление и расход окислителя и восстановителя зависят от конструкции распылителя и обычно указаны фирмой-изготовителем прибора.

1.2.4. Спектральная ширина щели составляет 0,1–2,0 нм. Как правило, используют максимальную спектральную ширину щели, при которой меньше дрейф установленной длины волны и в спектральный интервал не попадают посторонние линии. При наличии в спектре источника линий, близких к резонансной, следует работать с малой спектральной шириной щели. Так, для меди рекомендуемая ширина спектральной щели — 0,7 нм, для цинка — 0,7–2,0 нм, для никеля — 0,1–0,2 нм.

1.3. МЕТОДЫ УСТРАНЕНИЯ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ АНАЛИЗЕ

1.3.1. Атомно-абсорбционный анализ позволяет с хорошей селективностью определять медь, свинец, цинк, никель, кадмий, кобальт, хром, марганец, однако он не свободен от мешающих влияний.

1.3.2. Во избежание различного светопоглощения, которое может исказить результаты определения металлов, в рабочие растворы следует добавлять 2–3 капли концентрированной азотной кислоты.

1.3.3. Неспецифическое поглощение и рассеяние света могут вызвать растворенные соли при их большом содержании (свыше 5000 мкг/см³). Это явление обычно наблюдается при определении металлов, у которых длина аналитической резонансной линии менее 300 нм. Устранить его можно разбавле-

Таблица 6.67

Металл	Аналитическая длина волны, нм	Металл	Аналитическая длина волны, нм
Кадмий	228,3	Никель	232,0
Кобальт	240,7	Свинец	283,3
Медь	324,7	Хром	359,9
Марганец	279,5	Цинк	213,9

нием раствора, если позволяет концентрация измеряемого элемента, или использованием корректировки фона.

Если используемый спектрофотометр не позволяет осуществить корректировку фона, то необходимо оптическую плотность (абсорбцию) уменьшить на величину фона, измеренного на близкой к аналитической нерезонансной спектральной линии.

Аналитические длины волн при определении исследуемых элементов приведены в табл. 6.67.

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Весы аналитические типа ВАР-200г, ГОСТ 224104.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр типа С115-1М (производство б. СССР), ААС-1 или ААС-3 (производство б. ГДР), Хитачи-308 (производство Японии) или другие.

Колбы мерные вместимостью 1000 см³ по ГОСТ 1770 — 6 шт.

Пипетки калиброванные с делениями по ГОСТ 20292 вместимостью 1; 2,5 и 10 см³ по 10 шт. каждого вида.

Пробирки градуированные вместимостью 20 см³ по ГОСТ 10515 — 50 шт.

Цилиндры мерные вместимостью 250 см³ по ГОСТ 1770 — 2 шт.

3. ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ

Шкаф сушильный лабораторный типа СНОЛ-2, 5.2, 5.2,5/2М-МО1, по ТУ 16-531-099.

Аквадистилятор типа ДЭ-4-2 д. А0.000.736ПС, по ТУ 61-1-72.

Аппарат для бидистилляции воды типа БД-2, по ТУ 25-11-1102.

Ступки с пестиком по ГОСТ 9147 — 3 шт.

Фильтры обеззоленные с "белой лентой" по ТУ 6-09-1678 — 1000 шт.

Колбы конические плоскодонные вместимостью 250 см³ по ГОСТ 10394 — 40 шт.

Стеклянные воронки диаметром 60—80 мм по ГОСТ 23932 — 50 шт.

Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336 — 20 шт.

Эксикатор по ГОСТ 23932 — 2 шт.

Сита капроновые (хозяйственные) с диаметром отверстий 1 мм — 2 шт.

4. РЕАКТИВЫ

Магний хлорнокислый (ангидрон) по ТУ 6-09-3880.

Некоторые характеристики государственных стандартных образцов состава растворов солей металлов (ГСОРМ), используемые в анализе, приведены в табл. 6.68.

Таблица 6.68

ГСОРМ	Номер госреестра мер и измерительных приборов б. СССР	Набор металлов в составе солей ГСОРМ	Концентрация металлов в составе солей ГСОРМ, мг/см ³
16	3399—86	Кадмий, барий, бериллий, германий, вольфрам, цирконий	0,1
17	3400—86	Свинец, никель, медь, марганец, кобальт, литий, стронций	0,5
18	3401—86	Хром, мышьяк, бор, ванадий	0,5
19	3402—86	Цинк, магний	2,5
		Алюминий, кальций, железо	5,0

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Вода бидистиллированная.

Ацетилен по ГОСТ 17433.

5. ОТБОР ПРОБ

5.1. Метод отбора проб почв зависит от целей исследования. С целью контроля загрязнения почв металлами отбор проб почв следует производить в соответствии со следующими документами:

ГОСТ 17.4.3.01;

Методическими рекомендациями по проведению полевых

и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами (М.: Гидрометеоиздат, 1981. — С. 9—33);

Временными методическими рекомендациями по контролю загрязнения почв (М.: Гидрометеоиздат, 1983. — С. 82—84).

5.2. При отборе проб почв должна быть определена протяженность и топография зон загрязнения, которая зависит от розы ветров по сезонам года, скорости и продолжительности ветров, периода выпадения осадков.

5.3. Участки для отбора проб почв должны хорошо отражать структуру района исследования: почвенного покрова, материнской породы, рельефа, геологии и гидрологии.

5.4. Объединенные пробы почвы, отобранные с участка, должны быть представительными. Площадки для отбора проб почвы должны быть размером 100 × 100 м или 100 × 200 м, и объединенные пробы почвы должны состояться из единичных проб почвы, отобранных по методу конверта (четыре точки в углах площадки и одна в центре). Вокруг каждой из пяти точек выполняется еще по четыре прикопки.

5.5. Пробы почвы на целине необходимо отбирать на глубину 0—5 см, на пашне — 0—20 см (или на глубину пахотного горизонта).

5.6. Необходимое условие при отборе проб почвы — предохранение их от вторичных загрязнений на всех этапах подготовки.

5.7. Инструменты для отбора проб почвы должны быть выполнены из прочной пластмассы.

Можно применять инвентарь из любой стали, предварительно тщательно очистив его от ржавчины. Слой почвы, который соприкасается с металлами, следует удалить острым ножом из пластмассы.

5.8. При отборе проб почвы не следует использовать оцинкованные ведра, медные изделия, эмалированные тазы, окрашенные инструменты.

5.9. Отобранные пробы почвы необходимо зарегистрировать в журнале и пронумеровать, заполнив сопроводительный талон по ГОСТ 17.4.4.02, прил. 3.

5.10. В качестве упаковочного материала для транспортировки и хранения отобранных проб почвы можно применять мешочки из хлопчатобумажной плотной ткани. На мешочке должны быть шнуры для завязки и пришитая полоска ткани, на которой пишут те же сведения, что и на сопроводительном талоне.

5.11. При дальнейшей обработке, транспортировке и хра-

нении пробы почвы не должны подвергаться воздействию атмосферных осадков и других источников вторичного загрязнения.

6. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

6.1. ПОДГОТОВКА ПРОБ ПОЧВЫ И РАСТВОРА К АНАЛИЗУ

6.1.1. Из воздушно-сухой объединенной пробы почвы, поступившей в лабораторию, тщательно удалить корни, другие инородные частицы и взять методом квартования пробу почвы массой 0,2 кг.

6.1.2. Отобранную пробу почвы следует растереть в большой фарфоровой ступке и просеять через капроновое сито с диаметром отверстий 1 мм. Непросеянные комочки почвы растереть и снова просеять. Из полученной пробы почвы следует взять навески на анализ.

6.1.3. Для приготовления раствора 1 М азотной кислоты в коническую термостойкую колбу вместимостью 1000 см³ цилиндром вместимостью 1000 см³ отобрать 938 см³ бидистиллированной воды.

Цилиндром вместимостью 100 см³ следует отобрать 62 см³ азотной кислоты ($\rho = 1,42 \text{ г/см}^3$) и ввести ее в бидистиллированную воду, осторожно помешивая раствор стеклянной палочкой. Полученный раствор следует охладить до комнатной температуры.

Приготовление раствора необходимо проводить в вытяжном шкафу.

6.2. ТРЕБОВАНИЯ К ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ПОСУДЕ

6.2.1. Для проведения анализа следует применять исключительно стеклянную или пластмассовую (полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую) посуду.

6.2.2. Посуду, используемую для анализов и хранения растворов, необходимо промыть моющим веществом (сода, стиральный порошок), затем водопроводной водой, вымочить в течение 24 ч в разбавленной азотной кислоте (кислота : вода = 1:5), тщательно промыть водопроводной водой и ополоснуть дистиллированной водой.

6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВОДЫ В ПРОБАХ ПОЧВЫ

6.3.1. С целью пересчета воздушно-сухой пробы почвы на абсолютно сухую следует провести определение гигроскопической воды в пробах почвы.

6.3.2. Массу абсолютно сухой пробы почвы следует рассчитывать по формуле

$$\Delta P_{\text{сух}} = \Delta P_{\text{возд-сух}} K,$$

где $\Delta P_{\text{сух}}$ — масса абсолютно сухой пробы почвы, г; $\Delta P_{\text{возд-сух}}$ — масса воздушно-сухой пробы почвы, г; K — коэффициент пересчета.

6.3.3. Для определения массы воздушно-сухой пробы почвы в сухие стаканчики (бюксы) с притертыми крышками следует взять не менее трех навесок воздушно-сухой почвы на аналитических весах (около 1,00 г с точностью до 0,01 г). Сначала необходимо взвесить пустую бюксу и записать ее массу P_0 , затем взвесить эту же бюксу с навеской пробы почвы и записать ее массу $P_{\text{возд-сух}}$. Массу воздушно-сухой пробы почвы рассчитать по формуле

$$\Delta P_{\text{возд-сух}} = P_{\text{возд-сух}} - P_0.$$

6.3.4. Коэффициент K необходимо рассчитать по формуле

$$K = \frac{100}{100 + q},$$

где q — содержание гигроскопической воды в пробах почвы, %.

6.3.5. Для определения содержания гигроскопической воды в пробах почвы бюксы с воздушно-сухими пробами почвы необходимо поставить открытыми в сушильный шкаф с температурой от 105 до 115 °С. После нагревания в течение 3 ч бюксы закрыть крышками и перенести в эксикатор, наполненный ангидроном или безводным хлористым кальцием, и после остывания (через 20 мин) взвесить на аналитических весах. После взвешивания пробы почвы следует снова нагреть в течение 2 ч, затем охладить в эксикаторе и снова взвесить.

После первой и второй сушки допустимое расхождение в массе не должно превышать 0,003–0,005 г. В противном случае высушивание следует снова повторить.

Содержание гигроскопической воды в пробе почвы следует рассчитать по формуле

$$q = \frac{\Delta P_{\text{возд-сух}} - \Delta P_{\text{сух}}}{\Delta P_{\text{сух}}} 100,$$

где $\Delta P_{\text{сух}}$ — масса абсолютно сухой пробы почвы, г,

Таблица 6.69

Дата	Номер		P_0 , г	$P_{\text{возд-сух}}$, г	$P_{\text{сух}}$, г	$\Delta P_{\text{сух}}$, г	q , %	K
	пробы почвы	опыта						

$$\Delta P_{\text{сух}} = P_{\text{сух}} - P_0;$$

$P_{\text{сух}}$ — масса бюксы с абсолютно сухой пробой почвы, г; P_0 — масса пустой бюксы, г.

6.3.6. Результаты измерений при определении гигроскопической воды в пробах почвы представлять по форме в соответствии с табл. 6.69.

7. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

7.1. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПРОБ ПОЧВ

7.1.1. В бюксу вместимостью 30 см³ на аналитических весах необходимо отобрать навеску воздушно-сухой пробы почвы (массой около 100 г с точностью до 0,01 г), одновременно определив содержание гигроскопической воды q для пересчета навески на абсолютно сухую пробу почвы по п. 6.3.

7.1.2. Мерным цилиндром вместимостью 250 см³ отобрать 125 см³ бидистиллированной воды и перелить ее в коническую колбу вместимостью 250 см³. Наполнить таким образом бидистиллированной водой число колб, кратное числу взятых навесок проб почвы. Колбы с водой поставить напротив навесок с пробами почвы так, чтобы для каждой навески была своя колба с бидистиллированной водой.

7.1.3. Добавить к пробе почвы из колбы (от объема 125 см³) небольшое количество бидистиллированной воды (около 20 см³) и перемешать почву с водой, встряхивая вращательными движениями бюксу.

7.1.4. Полученную суспензию почвы с водой сразу же перевести на воронку с фильтром "белая лента". Добавляя бидистиллированную воду в бюксу, ополаскивать ее и таким образом переводить остатки почвы на фильтр. В процессе фильтрования постепенно добавлять в фильтруемую пробу почвы бидистиллированную воду из конической колбы. Следить, чтобы процесс фильтрования был равномерным. Фильтрат собрать в чистой конической колбе вместимостью 250 см³.

7.1.5. После того, как все 125 см^3 бидистиллированной воды будут израсходованы на фильтрование пробы почвы, фильтр с пробой почвы убрать, а коническую колбу с фильтратом и воронкой поставить на включенную в сеть электроплитку и выпарить фильтрат до объема около 25 см^3 .

7.1.6. Снять колбу с воронкой с электроплитки и оставить остывать до комнатной температуры.

7.1.7. После остывания воронку снять, ополоснув ее так, чтобы промывная вода попала в колбу.

7.1.8. Перевести из колбы упаренный фильтрат в мерную пробирку вместимостью 25 см^3 . Ополоснуть колбу 2–3 раза бидистиллированной водой, переводя таким образом раствор в пробирку. Добавить 2–3 капли концентрированной азотной кислоты и довести объем раствора в пробирке до метки бидистиллированной водой.

7.1.9. В полученном растворе определить водорастворимые формы соединений металлов атомно-абсорбционным анализом.

8. ПОДГОТОВКА СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ К РАБОТЕ

8.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧИХ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

8.1.1. Для приготовления рабочего стандартного раствора солей кадмия две ампулы основного раствора ГСОМ-16 следует вскрыть и вылить в сухую пробирку вместимостью 20 см^3 .

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 отобрать 10 см^3 основного раствора пипеткой вместимостью 10 см^3 . Добавить 1 М азотную кислоту и дополнить ею объем раствора до 100 см^3 . Полученный раствор с концентрацией кадмия 10 мкг/см^3 использовать для приготовления калибровочных растворов. Хранить раствор в закрытом полиэтиленовом флаконе.

8.1.2. Для приготовления рабочего стандартного раствора солей металлов свинца, никеля, меди, марганца, кобальта две ампулы основного раствора ГСОМ-17 вскрыть и вылить в сухую пробирку вместимостью 20 см^3 .

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 необходимо отобрать 10 см^3 основного стандартного раствора пипеткой вместимостью 10 см^3 . Добавить 1 М азотную кислоту и дополнить ею объем раствора до 50 см^3 . Полученный раствор с концентрацией свинца, меди, никеля, марганца, кобальта 100 мкг/см^3

использовать для приготовления калибровочных растворов. Хранить раствор в закрытом полиэтиленовом флаконе.

8.1.3. Для приготовления рабочего раствора солей цинка одну ампулу основного стандартного раствора ГСОМ-19 следует вскрыть и вылить в сухую пробирку вместимостью 20 см³.

В мерную колбу вместимостью 50 см³ необходимо отобрать 2 см³ основного стандартного раствора ГСОМ-19 пипеткой вместимостью 2 см³. Добавить 1 М азотную кислоту и дополнить ею объем раствора до 50 см³. Полученный раствор с концентрацией цинка 100 мкг/см³ использовать для приготовления калибровочных растворов. Хранить раствор в закрытом полиэтиленовом флаконе.

8.1.4. Для приготовления рабочего раствора солей хрома две ампулы основного стандартного раствора ГСОМ-18 следует вскрыть и вылить в сухую пробирку вместимостью 20 см³.

В мерную колбу вместимостью 50 см³ необходимо отобрать 10 см³ основного стандартного раствора пипеткой вместимостью 10 см³. Добавить 1 М азотную кислоту и дополнить ею объем раствора до 50 см³. Полученный раствор с концентрацией хрома 100 мкг/см³ следует использовать для приготовления калибровочных растворов. Хранить раствор в закрытом полиэтиленовом флаконе.

8.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

8.2.1. Для приготовления калибровочных растворов солей кадмия следует добавить к указанным ниже количествам рабочего стандартного раствора 1 М азотную кислоту и дополнить ею объем растворов до 100 см³.

Количество рабочего раствора, см ³	0,0	0,50	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
Концентрация каждого металла (кадмия, бария, бериллия, германия, вольфрама, циркония) в калибровочном растворе, мкг/см ³ ...	0,0	0,05	1,0	0,2	0,5	1,0	2,0

8.2.2. Для приготовления калибровочных растворов солей металлов свинца, никеля, меди, марганца, кобальта следует добавить к указанным ниже количествам рабочего стандартного раствора 1 М азотную кислоту и дополнить ею объем растворов до 100 см³.

Количество рабочего раствора, см ³	0,0	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
Концентрация каждого металла (меди, свинца, марганца, никеля, кобальта, лития, стронция) в калибровочном растворе, мкг/см ³	0,0	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
Количество рабочего раствора, см ³	0,0	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0		
Концентрация каждого металла в калибровочном растворе, мкг/см ³ :								
цинк, магний.....	0,0	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0		
алюминий, кальций, железо.....	0,0	0,10	0,2	0,4	1,0	2,0		

8.2.3. Для приготовления калибровочных растворов солей хрома следует добавить к указанным ниже количествам рабочего стандартного раствора 1 М азотную кислоту и дополнить ею объем растворов до 100 см³.

Количество рабочего раствора, см ³	0,0	0,05	1,0	2,0	5,0	10,0
Концентрация каждого металла (хрома, мышьяка, бора, ванадия) в калибровочном растворе, мкг/см ³	0,0	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0

8.2.4. Растворы солей металлов с концентрацией металлов менее 50 мкг/см³ следует готовить в день употребления.

8.3. СПОСОБ ПОСТРОЕНИЯ КАЛИБРОВОЧНЫХ ГРАФИКОВ

8.3.1. Калибровочные графики необходимо строить в координатах зависимости оптической плотности (абсорбции) A от концентрации калибровочного раствора C в соответствии с рис. 6.2.

8.3.2. По закону Ламберта — Бугера — Бера допускается работа только в линейном диапазоне графика.

8.3.3. Результаты измерений для построения калибровочного графика представлять по форме в соответствии с табл. 6.70.

Таблица 6.70

Дата	Концентрация калибровочного раствора C , мкг/см ³							
	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Co	Cr	Mn

Продолжение табл. 6.70

Дата	Оптическая плотность (абсорбция) при измерении калибровочного раствора А, мБ						
	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Co	Cr

8.3.4. Калибровочный график необходимо проверять перед проведением анализов исследуемых растворов.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. ПРОГРАММА РАБОТ НА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРЕ

9.1.1. В связи с различными конструкциями приборов разных фирм установку, включение и работу на атомно-абсорбционном спектрофотометре следует осуществлять в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Работу обычно ведут по следующей программе.

9.1.2. Соответствующую определяемому металлу лампу необходимо поставить на прогревание. Время прогрева лампы для однолучевых приборов 15–20 мин, для двухлучевых приборов прогрев лампы не обязателен.

9.1.3. Установить монохроматор на соответствующую анализируемому элементу длину волны.

9.1.4. Выбрать целесообразную ширину спектральной щели.

9.1.5. Проверить силу тока, подаваемого на лампу.

9.1.6. Провести юстировку лампы.

9.1.7. Установить согласно инструкции к прибору соотношение горючего и поддерживающего горение газа и разжечь пламя.

9.1.8. Поставить на распыление бидистиллированную воду.

9.1.9. Установить нулевую линию прибора по бидистиллированной воде.

9.1.10. Ввести в пламя калибровочный раствор с максимальной концентрацией изучаемого элемента и установить необходимый размах шкалы.

9.1.11. Снова проверить нулевую линию прибора и, если надо, провести корректировку начала отсчета. Повторением и постепенным уточнением приведенных операций достигается выявление оптимальной установки всех параметров.

9.1.12. Ввести в пламя остальные калибровочные растворы в порядке возрастания в них концентрации элементов и регистрировать соответствующие им показания прибора. Форма регистрации измерений для построения калибровочного графика приведена в табл. 6.70. Калибровочный график необходимо строить по п. 8.3.

9.1.13. После построения калибровочного графика следует измерять оптическую плотность A_1 калибровочного раствора с максимальной концентрацией C_1 в пределах избранного интервала линейной зависимости A от C .

9.1.14. Затем необходимо ввести в пламя горелки исследуемый раствор, полученный при обработке пробы почвы бидистиллированной водой в соответствии с п. 7.1, и измерить оптическую плотность раствора A_2 .

9.1.15. Для учета неселективного поглощения (если спектрофотометр не снабжен корректором фона) необходимо измерить оптическую плотность A_3 исследуемого раствора на близкой к оптической нерезонансной линии и вычесть ее из A_2 .

9.1.16. При применении реактивов квалификации ниже особой частоты следует провести холостой опыт, т.е. повторить все химические процедуры по пунктам 7.1.1–7.1.9, только без пробы почвы, определить оптическую плотность полученного раствора A_p и вычесть ее из A_2 .

9.1.17. Результаты измерения массовой доли металлов в пробах почвы следует представлять по форме в соответствии с табл. 6.71.

Таблица 6.71

Дата	Номер		Масса навески абсолютно сухой пробы почвы, г	Объем исследуемого раствора, см ³	Металл
	пробы почвы	опыта			

Продолжение табл. 6.71

Дата	Оптическая плотность, мБ				Массовая доля металла в пробе почвы C , мг л ⁻¹
	калибровочного раствора A_1	исследуемого раствора A_2	неселективного поглощения A_3	раствора холостого опыта A_p	

10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Результат измерений массовой доли подвижных форм металлов следует рассчитывать по формуле

Таблица 6.72

Термин	Пояснение
Абсолютно сухая проба почвы	По ГОСТ 27593
Воздушно-сухая проба почвы	По ГОСТ 27593
Квартование	По РД 52.18.156
Навеска	Необходимая масса для анализа пробы почвы, взвешенная с определенной точностью на аналитических весах
Проба почвы	Определенное количество почвы, взятое в соответствии с нормативно-технической документацией для исследований
Апросивная вытяжка	По ГОСТ 27593

$$C = \frac{(A_2 - A_3 - A_p)C_1(100 + q)V}{A_1\Delta P_{\text{возд-сух}}100},$$

где C — массовая доля определяемого металла в пробе почвы, млн^{-1} ; A_2 , A_3 , A_p , A_1 — оптическая плотность соответственно исследуемого раствора, неселективного поглощения, раствора холостого опыта и калибровочного раствора, мБ; C_1 — концентрация калибровочного раствора, мкг/см^3 ; V — объем исследуемого раствора, см^3 ; $\Delta P_{\text{возд-сух}}$ — масса воздушно-сухой пробы почвы, г; q — содержание гигроскопической воды в пробах почвы, %.

10.2. Максимальная относительная случайная составляющая погрешности измерений (Q) при извлечении водорастворимых форм соединений металлов Cu, Pb, Zn, Ni, Cd, Co, Cr, Mn составляет 21 %.

Термины, используемые в настоящих методических указаниях, и пояснения к ним (справочное приложение к РД 52.18.286—91) приведены в табл. 6.72.

6.58. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ МЕТАЛЛОВ (МЕДИ, СВИНЦА, ЦИНКА, НИКЕЛЯ, КАДМИЯ, КОБАЛЬТА, ХРОМА, МАРГАНЦА) В ПРОБАХ ПОЧВЫ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ АНАЛИЗОМ (РД 52.18.289—90)

Настоящие методические указания устанавливают порядок выполнения измерений массовой доли подвижных форм тяжелых металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы и предназначены для контроля загрязнения природной среды.

Оптимальный диапазон определяемых атомно-абсорбционным анализом концентраций металлов (мкг/см³) в растворе при атомизации распылением в пламя: медь 0,2–5,0; свинец 1,0–20,0; цинк 0,05–1,00; никель 0,3–5,0; кадмий 0,05–2,00; кобальт 0,50–2,00; хром 0,5–10,0; марганец 0,1–3,0.

Термины, использованные в настоящих методических указаниях, и пояснения к ним приведены в приложении.

1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА АНАЛИЗА

Сущность метода анализа подвижных форм металлов заключается в обработке проб ацетатно-аммонийным буферным раствором с $\text{pH} = 4,8$ и в последующем определении металлов в полученном растворе атомно-абсорбционным анализом.

Метод атомно-абсорбционного анализа основан на свойстве атомов металлов поглощать в основном состоянии свет определенных длин волн, который они испускают в возбужденном состоянии. Необходимую для поглощения резонансную линию чаще всего получают от лампы с полым катодом, изготовленным из определяемого элемента.

В атомно-абсорбционной спектроскопии, так же как и в молекулярной, действует закон Ламберта — Бугера — Бера

$$A = kC,$$

где A — величина, характеризующая поглощение света (оптическая плотность, или абсорбция), мБ или %; k — коэффициент поглощения; C — концентрация определяемого элемента, мкг/см³.

Величина, характеризующая поглощение света, пропорциональна содержанию определяемых элементов, на чем и основано их количественное определение.

1.1. БЛОК-СХЕМА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРА С ПЛАМЕННОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ ИССЛЕДУЕМОГО РАСТВОРА (СМ. РИС. 6.1).

Анализируемый раствор 9 в виде аэрозоля из распылителя 8 вводится в пламя горелки 3 (пламя ацетилен — воздух, температура 2300 °С). В пламени происходит испарение растворителя, плавление и испарение пробы, термическая диссоциация молекул и образование свободных атомов, которые могут поглощать излучение внешнего источника света 2.

Световой поток от лампы проходит через пламя горелки 3 и монохроматор 4. Монохроматор выделяет узкую спектральную линию (обычно 0,2–2,0 нм), в которой находится измеряемая спектральная линия определяемого элемента. Атомы исследуемого элемента поглощают световой поток лампы. Выходящий световой поток с помощью фотоумножителя 5 превращается в электрический сигнал и после усилителя 6 регистрируется гальванометром 7.

1.2. ОПТИМИЗАЦИЯ АППАРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

Оптимизации подлежат ток лампы, рабочая высота пламени, соотношение горючего газа и окислителя, ширина спектральной щели.

1.2.1. При увеличении тока лампы (но не более максимального) улучшается воспроизводимость, но уменьшается время жизни лампы, особенно для легколетучих элементов. Поэтому высокие токи лампы следует применять при очень низких концентрациях вблизи предела обнаружения, вызывающего абсорбцию, эквивалентную двойной флуктуации фона.

1.2.2. Оптимальная высота воздушно-ацетиленового пламени 5–13 мм.

1.2.3. Соотношение горючее : окислитель влияет на окислительно-восстановительные свойства пламени, на его собственное поглощение и эмиссию. Легкоатомизирующиеся элементы (медь, свинец, цинк, никель, кадмий, кобальт, марганец) определяются в окислительном воздушно-ацетиленовом пламени, которое обычно более прозрачно, характеризуется меньшими шумами и более высокой температурой. Хром определяется в восстановительном воздушно-ацетиленовом пламени. Оптимальное давление и расход окислителя и восстановителя зависят от конструкции распылителя и обычно указаны фирмой-изготовителем прибора.

1.2.4. Спектральная ширина щели составляет 0,1–2,0 нм. Как правило, используют максимальную спектральную ширину щели, при которой меньше дрейф установленной длины волны и в спектральный интервал не попадают посторонние линии. При наличии в спектре источника линий, близких к резонансной, следует работать с малой спектральной шириной щели. Так, для меди рекомендуемая ширина спектральной щели 0,7 нм, для цинка 0,7–2,0 нм, для никеля 0,1–0,2 нм.

1.3. МЕТОДЫ УСТРАНЕНИЯ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ АНАЛИЗЕ

1.3.1. Атомно-абсорбционный анализ позволяет с хорошей селективностью определять медь, свинец, цинк, никель, кадмий, кобальт, хром, марганец, однако мешающие влияния не исключены.

1.3.2. Во избежание различного светопоглощения, которое может исказить результаты определения металлов, рабочие и калибровочные растворы следует готовить на ацетатно-аммонийном буферном растворе с рН 4,8.

1.3.3. Неспецифическое поглощение и рассеивание света могут вызвать растворенные соли при их большом содержании ($> 5000 \text{ мкг/см}^3$). Это явление обычно наблюдается при определении металлов, у которых длина аналитической резонансной линии менее 300 нм. Устранить его можно разбавлением раствора, если позволяет концентрация измеряемого элемента, или использованием корректировки фона.

Если используемый спектрофотометр не позволяет провести корректировку фона, то необходимо оптическую плотность (абсорбцию) уменьшить на величину фона, измеренного на близкой к аналитической нерезонансной спектральной линии.

Аналитические длины волн при определении исследуемых элементов приведены в табл. 6.73.

Таблица 6.73

Металл	Аналитическая длина волны, нм	Металл	Аналитическая длина волны, нм
Кадмий	228,3	Никель	232,0
Кобальт	240,7	Свинец	283,3
Медь	324,7	Хром	359,9
Марганец	279,5	Цинк	213,9

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Весы аналитические типа ВЛР-200г, ГОСТ 24104.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр в пламенном варианте типа С115-1М (производство б. СССР), ААС-1 или ААС-3 (производство б. ГДР), Хитаچی-308 (производство Японии) или другие.

Иономер универсальный типа ЭВ-74, ГОСТ 28261.

Колбы мерные вместимостью 1000 см^3 , ГОСТ 1770 — 2 шт.

Колбы мерные вместимостью 100 см^3 , ГОСТ 1770 — 50 шт.

Колбы мерные вместимостью 50 см^3 , ГОСТ 1770 — 50 шт.

Пипетки калиброванные, ГОСТ 20292: вместимостью 1; 2,5 см³ (по 20 шт.); вместимостью 10 см³ (10 шт.).

Цилиндр мерный вместимостью 100 см³, ГОСТ 1770 — 2 шт.

Цилиндр мерный вместимостью 100 см³, ГОСТ 1770 — 2 шт.

Пробирки вместимостью 20 см³, ГОСТ 1770 — 5 шт.

Средства измерений, используемые при выполнении работ, должны быть поверены в соответствии с ГОСТ 8.513. Нестандартизованные средства измерений должны быть метрологически аттестованы в соответствии с ГОСТ 8.326.

3. ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ

Шкаф сушильный лабораторный типа СНОЛ-2,5.2,5.2,5/2М-МО1, ТУ 16-531-099.

Аквадистилятор типа ДЭ-4-2 д.А0.000.736ПС, ТУ 61-1-721.

Аппарат для бидистилляции воды типа БД-2, ТУ 25-11-1102.

Ступки с пестиком, ГОСТ 9147 — 3 шт.

Флакон полиэтиленовый вместимостью 100 см³, ТУ 6-19-110 — 50 шт.

Фильтры обеззоленные "белая лента", ТУ 6-09-1678 (1000 шт.).

Стеклянные воронки диаметром 60—80 мм, ГОСТ 23932 (50 шт.).

Стаканчики для взвешивания (бюксы), ГОСТ 25336 (20 шт.).

Эксикатор, ГОСТ 23932 (2 шт.).

Сита капроновые (хозяйственные) с диаметром отверстий 1 мм (2 шт.).

4. РЕАКТИВЫ

Аммиак водный 25 %-ный, ч.д.а., ГОСТ 3760.

Кислота уксусная ледяная, ч.д.а., ГОСТ 61.

Магний хлорнокислый (ангидрон), ТУ 6-09-3880.

Государственные стандартные образцы состава растворов солей металлов (ГСОРМ), используемые в анализе, в соответствии с табл. 6.74.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Вода бидистиллированная.

Ацетилен, ГОСТ 5457.

Воздух сжатый, ГОСТ 17433.

Стандарт-титры для приготовления буферных растворов для рН-метрии, ГОСТ 8.135.

Таблица 6.74

ГСОРМ	Номер госреестра мер и измерительных приборов б. СССР	Набор металлов в составе солей ГСОРМ	Концентрация металлов в составе солей ГСОРМ, мг/см ³
16	3399–86	Кадмий, барий, бериллий, германий, вольфрам, цирконий	0,1
17	3400–86	Свинец, никель, медь, марганец, кобальт, литий, стронций	0,5
18	3401–86	Хром, мышьяк, бор, ванадий	0,5
19	3402–86	Цинк, магний, Алюминий, кальций, железо	2,5 5,0

5. ОТБОР ПРОБ

5.1. Метод отбора проб почв зависит от целей исследования.

5.2. В целях контроля загрязнения почв металлами отбор проб почв следует производить в соответствии со следующими документами:

ГОСТ 17.4.3.01;

Методическими рекомендациями по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами (М.: Гидрометеоиздат, 1981. — С. 9–33);

Временными методическими рекомендациями по контролю загрязнения почв (М.: Гидрометеоиздат, 1983. — С. 82–84).

5.3. При отборе проб почв должна быть определена протяженность и топография зон загрязнения, которая зависит от розы ветров по сезонам года, скорости и продолжительности ветров, периода выпадения осадков.

5.4. Участки для отбора проб почв должны хорошо отражать структуру района исследования: почвенного покрова, материнской породы, рельефа, геологии и гидрологии.

5.5. Объединенные пробы почвы, отобранные с участков, должны быть представительными. Площадки для отбора проб почвы должны быть размером 100 × 100 м или 100 × 200 м, и объединенные пробы почвы должны состояться из единичных проб почвы, отобранных по методу конверта (четыре точки в углах площадки и одна в центре). Вокруг каждой из пяти точек выполняется еще по четыре прикопки.

5.6. Пробы почвы на целине необходимо отбирать на глубину 0—5 см, на пашне — 0—20 см (или на глубину пахотного горизонта).

5.7. Необходимое условие при отборе проб почвы — предохранение их от вторичных загрязнений на всех этапах подготовки.

5.8. Инструменты для отбора проб почвы должны быть из прочной пластмассы. Можно применять инвентарь из любой стали, предварительно тщательно очистив его от ржавчины. Слой почвы, который соприкасается с металлами, следует удалить острым ножом из пластмассы.

5.9. При отборе проб почвы не следует использовать оцинкованные ведра, медные изделия, эмалированные тазы, окрашенные инструменты.

5.10. Отобранные пробы почвы необходимо зарегистрировать в журнале и пронумеровать, заполнив сопроводительный талон по ГОСТ 17.4.4.02, прил. 3.

5.11. В качестве упаковочного материала для транспортировки и хранения отобранных проб почвы можно применять мешочки из хлопчатобумажной плотной ткани. На мешочке должны быть шнуры для завязки и пришитая полоска ткани, на которой пишут те же сведения, что и на сопроводительном талоне.

5.12. При дальнейшей обработке, транспортировке и хранении пробы почвы не должны подвергаться воздействию атмосферных осадков и других источников вторичного загрязнения.

6. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

6.1. ПОДГОТОВКА ПРОБ ПОЧВЫ К АНАЛИЗУ

6.1.1. Из воздушно-сухой объединенной пробы почвы, поступившей в лабораторию, тщательно удалить корни и другие инородные частицы и взять методом квартования пробу почвы массой 0,2 кг.

6.1.2. Отобранную пробу почвы следует растереть в большой фарфоровой ступке и просеять через капроновое сито с диаметром отверстий 1 мм. Непросеянные комочки почвы растереть и снова просеять. Из полученной пробы почвы следует взять навески на анализ.

6.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В АНАЛИЗЕ

6.2.1. Приготовление растворов необходимо проводить в вытяжном шкафу.

6.2.2. Ацетатно-аммонийный буферный раствор pH 4,8 готовят следующим образом. В мерную колбу вместимостью 1000 см³ следует отобрать 108 см³ ледяной уксусной кислоты и цилиндром вместимостью 1000 см³ добавить 800 см³ бидистиллированной воды и тщательно перемешать. В полученный раствор требуется добавить 75 см³ 25 %-ного водного аммиака цилиндром вместимостью 100 см³. Полученный раствор перемешать, охладить до комнатной температуры и измерить pH на иономере. Добавлением уксусной кислоты или аммиака надо довести pH раствора до значения 4,8. После этого объем раствора следует дополнить до 1000 см³ бидистиллированной водой.

6.2.3. Требования к используемой в анализе посуде следующие:

для проведения анализа необходимо применять только стеклянную и пластмассовую (полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую) посуду;

посуду, используемую для анализов и хранения растворов, необходимо промыть моющим веществом (сода, стиральный порошок), водородной водой, вымочить в течение 24 ч в разбавленной азотной кислоте (кислота : вода = 1:5), затем тщательно промыть водопроводной водой и ополоснуть дистиллированной водой.

6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВОДЫ В ПРОБАХ ПОЧВЫ

6.3.1. С целью пересчета воздушно-сухой пробы почвы на абсолютно сухую следует провести определение гигроскопической воды в пробах почвы.

6.3.2. Массу абсолютно сухой пробы почвы следует рассчитывать по формуле

$$\Delta P_{\text{сух}} = \Delta P_{\text{возд-сух}} K,$$

где $\Delta P_{\text{сух}}$, $\Delta P_{\text{возд-сух}}$ — масса соответственно абсолютно сухой и воздушно-сухой пробы почвы, г; K — коэффициент пересчета.

6.3.3. Для определения массы воздушно-сухой пробы почвы в сухие стаканчики (бюксы) с притертыми крышками следует взять не менее трех навесок воздушно-сухой почвы на аналитических весах (около 1,00 г с точностью до 0,01 г).

Сначала необходимо взвесить пустую бюксу и записать ее массу P_0 , затем взвесить эту же бюксу с навеской пробы почвы и записать ее массу $P_{\text{возд-сух}}$. Массу воздушно-сухой пробы почвы рассчитать по формуле

$$\Delta P_{\text{возд-сух}} = P_{\text{возд-сух}} - P_0.$$

6.3.4. Коэффициент K необходимо рассчитать по формуле

$$K = \frac{100}{100 + q},$$

где q — содержание гигроскопической воды в пробах почвы, %.

6.3.5. Для определения содержания гигроскопической воды в пробах почвы бюксы с воздушно-сухими пробами почвы необходимо поставить открытыми в сушильный шкаф с температурой от 105 до 115 °С. После нагревания в течение 3 ч бюксы закрыть крышками и перенести в эксикатор, наполненный ангидроном или безводным хлористым кальцием, и после остывания (через 20 мин) взвесить на аналитических весах. После взвешивания пробы почвы следует снова нагреть в течение 2 ч, затем охладить в эксикаторе и снова взвесить. После первой и второй сушки допустимое расхождение в массе не должно превышать 0,003–0,005 г. В противном случае высушивание следует снова повторить.

Содержание гигроскопической воды в пробе почвы следует рассчитать по формуле

$$q = \frac{\Delta P_{\text{возд-сух}} - \Delta P_{\text{сух}}}{\Delta P_{\text{сух}}} 100,$$

где $\Delta P_{\text{сух}}$ — масса абсолютно сухой пробы почвы, г,

$$\Delta P_{\text{сух}} = P_{\text{сух}} - P_0;$$

$P_{\text{сух}}$ — масса бюксы с абсолютно сухой пробой почвы, г; P_0 — масса пустой бюксы, г.

6.3.6. Результаты измерений при определении гигроскопической воды в пробах почвы представлять по форме в соответствии с табл. 6.75.

Таблица 6.75

Дата	Номер		P_0 , г	$P_{\text{возд-сух}}$, г	$P_{\text{сух}}$, г	$\Delta P_{\text{сух}}$, г	q , %	K
	пробы почвы	опыта						

7. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

7.1. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПРОБ ПОЧВ

7.1.1. В полиэтиленовый флакон вместимостью 100 см³ на аналитических весах необходимо отобрать навеску воздушно-сухой пробы почвы (массой около 5,00 г с точностью до 0,01 г), одновременно определив содержание гигроскопической воды q для пересчета навески на абсолютно сухую пробу почвы по п. 6.3.

7.1.2. Цилиндром вместимостью 100 см³ следует добавить к навеске пробы почвы 50 см³ ацетатно-аммонийного буферного раствора с рН 4,8 (соотношение почва : раствор = 1:10). Вращательными движениями флакона осторожно смочить и перемешать пробу почвы. Флакон следует закрыть крышкой.

7.1.3. Пробу почвы в ацетатно-аммонийном буферном растворе следует выдержать в течение 24 ч при комнатной температуре.

7.1.4. За время контакта пробы почвы с ацетатно-аммонийным буферным раствором следует производить кратковременное перемешивание пробы почвы (5–7 раз) круговыми движениями полиэтиленового флакона.

7.1.5. Через 24 ч пробу почвы с раствором перемешать вращательными движениями флакона и перенести для фильтрования в воронку с бумажным складчатым фильтром "белая лента". Фильтрат собрать в чистой мерной колбе.

7.1.6. Ополаскивая полиэтиленовый флакон буферным раствором, перевести остатки почвы на фильтр и промыть почву на фильтре буферным раствором (объемом около 50 см³). Объем фильтрата в мерной колбе дополнить буферным раствором до 100 см³.

7.1.7. В полученном растворе необходимо определить подвижные формы соединений металлов атомно-абсорбционным анализом.

8. ПОДГОТОВКА СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ К РАБОТЕ

8.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ КАЛИБРОВКИ ИОНОМЕРА

8.1.1. Для приготовления буферного раствора с рН 1,68 следует использовать фиксагал калия тетраоксалата $\text{KHC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Содержимое запаянной пробирки с на-

веской калия тетраоксалата с помощью воронки и промывалки с бидистиллированной водой необходимо перевести в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и дополнить объем раствора бидистиллированной водой до 1000 см³.

8.1.2. Для приготовления рабочего стандартного раствора с рН 4,01 следует использовать фиксанал калия фталевокислого C₈H₅O₄K. После вскрытия запаянной пробирки содержимое с помощью воронки и промывалки с бидистиллированной водой необходимо поместить в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и дополнить объем раствора бидистиллированной водой до 1000 см³.

8.1.3. Для приготовления буферного раствора с рН 9,18 следует использовать фиксанал натрия тетраборнокислого Na₂B₄O₇·10H₂O. После вскрытия запаянной пробирки ее содержимое с помощью воронки и промывалки с бидистиллированной водой перевести в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и дополнить объем раствора бидистиллированной водой до 1000 см³.

8.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧИХ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

8.2.1. Для приготовления рабочего стандартного раствора солей кадмия две ампулы основного раствора ГСОМ-16 следует вскрыть и вылить в сухую пробирку вместимостью 10 см³.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ отобрать 10 см³ основного раствора пипеткой вместимостью 10 см³. Добавить ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8 и дополнить им объем раствора до 100 см³. Полученный раствор с концентрацией кадмия 10 мкг/см³ использовать для приготовления калибровочных растворов. Хранить раствор в закрытом полиэтиленовом флаконе.

8.2.2. Для приготовления рабочего стандартного раствора солей металлов свинца, никеля, меди, марганца, кобальта две ампулы основного раствора ГСОМ-17 вскрыть и вылить в сухую пробирку вместимостью 20 см³.

В мерную колбу вместимостью 50 см³ необходимо отобрать 10 см³ основного стандартного раствора пипеткой вместимостью 10 см³. Добавить ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8 и дополнить им объем раствора до 50 см³. Полученный раствор с концентрацией свинца, меди, никеля, марганца, кобальта 100 мкг/см³ использовать для пригото-

ния калибровочных растворов. Хранить раствор в закрытом полиэтиленовом флаконе.

8.2.3. Для приготовления рабочего раствора солей цинка одну ампулу основного стандартного раствора ГСОМ-19 следует вскрыть и вылить в сухую пробирку вместимостью 100 см³.

В мерную колбу вместимостью 50 см³ необходимо отобрать 2 см³ основного стандартного раствора ГСОМ-19 пипеткой вместимостью 2 см³. Добавить ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8 и дополнить им объем раствора до 50 см³. Полученный раствор с концентрацией цинка 100 мкг/см³ использовать для приготовления калибровочных растворов. Хранить раствор в закрытом полиэтиленовом флаконе.

8.2.4. Для приготовления рабочего раствора солей хрома две ампулы основного стандартного раствора ГСОМ-18 следует вскрыть и вылить в сухую пробирку вместимостью 20 см³.

В мерную колбу вместимостью 50 см³ необходимо отобрать 10 см³ основного стандартного раствора пипеткой вместимостью 10 см³. Дополнить ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8 объем раствора до 50 см³. Полученный раствор с концентрацией хрома 100 мкг/см³ следует использовать для приготовления калибровочных растворов. Хранить раствор в закрытом полиэтиленовом флаконе.

8.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

8.3.1. Для приготовления калибровочных растворов солей кадмия следует добавить к указанным ниже количествам рабочего стандартного раствора ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8 и дополнить им объем растворов до 100 см³.

Количество рабочего раствора, см ³	0,0	0,50	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
Концентрация каждого металла (кадмия, бария, бериллия, германия, вольфрама, циркония) в калибровочном растворе, мкг/см ³	0,00	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,00

8.3.2. Для приготовления калибровочных растворов солей металлов свинца, никеля, меди, марганца, кобальта следует добавить к указанным ниже количествам рабочего стандарт-

ного раствора ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8 и дополнить им объем раствора до 100 см³.

Количество рабочего раствора, см ³	0,0	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
Концентрация каждого металла (меди, свинца, марганца, никеля, кобальта, лития, стронция) в калибровочном растворе, мкг/см ³	0,0	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0

8.3.3. Для приготовления калибровочных растворов солей цинка следует добавить к указанным ниже количествам рабочего стандартного раствора ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8 и дополнить им объем растворов до 100 см³.

Количество рабочего раствора, см ³	0,00	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00
Концентрация каждого металла в калибровочном растворе, мкг/см ³ :						
цинк, магний.....	0,00	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00
алюминий, кальций, железо.....	0,00	0,10	0,20	0,40	1,00	2,00

8.3.4. Для приготовления калибровочных растворов солей хрома следует добавить к указанным ниже количествам рабочего стандартного раствора ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8 и дополнить им объем растворов до 100 см³.

Количество рабочего раствора, см ³	0,0	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
Концентрация каждого металла (хрома, мышьяка, бора, ванадия) в калибровочном растворе, мкг/см ³	0,0	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0

8.3.5. Растворы солей металлов с концентрацией металлов менее 50 мкг/см³ следует готовить в день проведения анализа.

8.4. СПОСОБ ПОСТРОЕНИЯ КАЛИБРОВОЧНЫХ ГРАФИКОВ

8.4.1. Калибровочные графики необходимо строить в координатах зависимости оптической плотности (абсорбции) A от концентрации калибровочного раствора C в соответствии с рис. 6.2.

8.4.2. По закону Ламберта — Бугера — Бера допускается работа только в линейном диапазоне графика.

8.4.3. Результаты измерений для построения калибровочного графика представлять по форме в соответствии с табл. 6.76.

Таблица 6.76

Дата	Концентрация калибровочного раствора C , мкг/см ³							
	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Co	Cr	Mn

Продолжение табл. 6.76

Дата	Оптическая плотность (абсорбция) при измерении калибровочного раствора A , мБ (%)							
	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Co	Cr	Mn

8.4.4. Калибровочный график необходимо проверять перед проведением анализов исследуемых растворов.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. ПРОГРАММА РАБОТ НА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРЕ

9.1.1. В связи с различными конструкциями приборов разных фирм установку, включение и работу на атомно-абсорбционном спектрофотометре следует выполнять в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Работу обычно ведут по следующей программе.

9.1.2. Соответствующую определяемому металлу лампу необходимо поставить на прогревание. Время прогрева лампы для однолучевых приборов 15–20 мин, для двухлучевых приборов прогрев лампы не обязателен.

9.1.3. Установить монохроматор на соответствующую анализируемому элементу длину волны.

9.1.4. Выбрать целесообразную ширину спектральной щели.

9.1.5. Проверить силу тока, подаваемого на лампу.

9.1.6. Провести юстировку лампы.

9.1.7. Установить согласно инструкции к прибору соотношение горючего и поддерживающего горение газа и разжечь пламя.

9.1.8. Поставить на распыление бидистиллированную воду.

9.1.9. Установить нулевую линию прибора по бидистиллированной воде.

9.1.10. Ввести в пламя калибровочный раствор с максимальной концентрацией изучаемого элемента и установить необходимый размах шкалы.

9.1.11. Снова проверить нулевую линию прибора и, если надо, провести корректировку начала отсчета. Повторением и постепенным уточнением приведенных операций достигается выявление оптимальной установки всех параметров.

9.1.12. Ввести в пламя остальные калибровочные растворы в порядке возрастания в них концентрации элементов и регистрировать соответствующие им показания прибора. Регистрация результатов измерений для построения калибровочного графика производится в соответствии с табл. 6.76. Калибровочный график необходимо строить по п. 8.4.1.

9.1.13. После построения калибровочного графика следует измерить оптическую плотность A_1 калибровочного раствора с максимальной концентрацией C_1 в пределах избранного интервала линейной зависимости A от C .

9.1.14. Затем необходимо ввести в пламя горелки исследуемый раствор, полученный при обработке пробы почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4,8 в соответствии с подразделом 7.1, и измерить оптическую плотность раствора A_2 .

9.1.15. Для учета неселективного поглощения (если спектрофотометр не снабжен корректором фона) необходимо измерить оптическую плотность A исследуемого раствора на близкой к оптической нерезонансной линии и вычесть ее из A_2 .

9.1.16. При применении реактивов квалификации ниже особой чистоты следует провести холостой опыт, т.е. повторить все химические процедуры по пунктам 7.1.1–7.1.6, только без пробы почвы, определить оптическую плотность полученного раствора A_p и вычесть ее из A_2 .

9.1.17. Результаты измерений массовой доли металлов в пробах почвы следует представлять по форме в соответствии с табл. 6.77.

Таблица 6.77

Дата	Номер		Масса навески абсолютно сухой пробы почвы, г	Объем исследуемого раствора, см ³	Металл
	пробы почвы	опыта			

Продолжение табл. 6.77

Дата	Оптическая плотность, мБ				Массовая доля металла в пробе почвы C , мгн ⁻¹
	калибровочного раствора A_1	исследуемого раствора A_2	неселективного поглощения A_3	раствора холостого опыта A_p	

9.2. ПРОГРАММА РАБОТ НА ИОНОМЕРЕ

9.2.1. Для измерения pH необходимо выбрать измерительный и вспомогательный электроды и подготовить к работе в соответствии с указаниями, изложенными в паспортах на электроды. В качестве измерительного может служить стеклянный электрод, в качестве вспомогательного — электрод ЭВЛ-1МЗ.

9.2.2. Перед началом работы прибор и магнитную мешалку следует обязательно заземлить.

9.2.3. Установить механический нуль показывающего прибора.

9.2.4. Переключатели прибора установить в положение "t°" и "1—19", после чего прибор следует включить в сеть и прогреть в течение 30 мин.

9.2.5. Электроды следует погрузить в дистиллированную воду.

9.2.6. Перед погружением в раствор остатки воды с электродов следует удалить фильтровальной бумагой.

9.2.7. При изменяющейся температуре исследуемого раствора необходимо использовать автоматическую термокомпенсацию. При этом переключатель "Термокомпенсатор" должен находиться в положении "Авт."

9.2.8. При постоянной температуре исследуемого раствора необходимо использовать ручную термокомпенсацию:

переключатель "Термокомпенсатор" следует перевести в положение "Ручн.";

нажать кнопку необходимого диапазона измерения, кроме "1—19";

нажать кнопку "t°" и ручкой "Температура раствора" установить стрелку прибора на значение по шкале 0—100 в соответствии с измененной температурой раствора.

9.2.9. При использовании автоматического термокомпенсатора отсчет показаний следует производить через 3 мин. При ручной термокомпенсации, в зависимости от буферной емкости раствора, отсчет показаний следует производить через 10 мин.

9.2.10. Необходимое условие — использование одного и того же вида термокомпенсации при настройке прибора в процессе измерения.

10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Результат измерений массовой доли подвижных форм металлов следует рассчитывать по формуле

$$C = \frac{(A_2 - A_3 - A_p)C_1 V(100 + q)}{A_1 \Delta P_{\text{возд-сух}} 100},$$

где C — массовая доля определяемого металла в пробе почвы, млн^{-1} ; A_2, A_p, A_3, A_1 — оптическая плотность соответственно исследуемого раствора, раствора холостого опыта, неселективного поглощения и калибровочного раствора, мБ; C_1 — концентрация калибровочного раствора, мкг/см^3 ; V — объем исследуемого раствора, см^3 ; $\Delta P_{\text{возд-сух}}$ — масса воздушно-сухой пробы почвы, г; q — содержание гигроскопической воды в пробах почвы, %.

10.2. Значение суммарной погрешности измерений ΔC (по МИ 1317–86) массовой доли подвижных форм металлов в почвах при $P = 0,95$ использовать в соответствии с табл. 6.78.

Таблица 6.78

Определяемый металл	Суммарная погрешность измерений ΔC , %	Определяемый металл	Суммарная погрешность измерений ΔC , %
Кадмий	34,1; от 23,2 до 45,0	Никель	22,9; от 7,6 до 38,2
Кобальт	18,1; от 1,5 до 34,7	Свинец	24,3; от 12,8 до 35,8
Медь	16,2; от 4,5 до 27,8	Хром	25,2; от 9,2 до 41,1
Марганец	18,4; от 3,2 до 36,9	Цинк	35,8; от 20,4 до 51,2

Таблица 6.79

Термин	Пояснение
Абсолютно сухая проба почвы	По ГОСТ 27593
Воздушно-сухая проба почвы	По ГОСТ 27593
Квартование	По РД 52.18.156
Навеска	Необходимая масса для анализа пробы почвы, взвешенная с определенной точностью на аналитических весах
Проба почвы	Определенное количество почвы, взятое в соответствии с нормативно-технической документацией для исследований
Почвенная вытяжка	По ГОСТ 27593

10.3. Окончательный расчет результата измерений C' с учетом суммарной погрешности измерений ΔC следует производить по формуле

$$C' = C \pm \frac{\Delta CC}{100}; P = 0,95.$$

10.4. Способ выполнения расчета — ручной.

Термины, используемые в настоящих методических указаниях, и пояснения к ним (справочное приложение к РД 52.18.289–90) приведены в табл. 6.79.

Уксуснокислый аммоний, ГОСТ 3117—68, ч.д.а., 1 н.

Цинк металлический, ГОСТ 989—75.

Основной стандартный раствор с содержанием 100 мкг/мл цинка. 0,100 г чистого металлического цинка растворяют в 2 мл HCl (1 : 1) в мерной колбе вместимостью 1 л и объем доводят до метки.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 1 и 0,5 мкг/мл цинка. Готовят соответствующим разбавлением основного стандартного раствора. Растворы используют только свежеприготовленные.

Медь сернокислая, ГОСТ 4165—68.

Основной стандартный раствор сернокислой меди с содержанием 100 мкг/мл меди. Готовят растворением 0,393 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в колбе вместимостью 1 л. Навеску растворяют сначала в небольшом количестве бидистиллированной воды, подкисляют 1 мл серной кислоты (1 : 5) и доводят раствор до метки водой.

Рабочий стандартный раствор меди с содержанием 1,0 и 0,5 мкг/мл. Готовят в день анализа разбавлением основного стандартного раствора водой.

Никель, ч.д.а., проволока.

Основной стандартный раствор никеля. Растворяют около 1,00 г никелевой проволоки в 15 мл 35 %-ной азотной кислоты, добавляют 5 мл разбавленной (1 : 3) серной кислоты и выпаривают до появления белых паров. Остаток растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе и рассчитывают содержание никеля в растворе.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 1,0; 0,5 и 0,25 мкг/мл никеля. Готовят соответствующим разбавлением основного стандартного раствора в день анализа.

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

Ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,6. Готовят следующим образом: 115,6 уксусного аммония растворяют в 1,5 л дистиллированной воды; 171,4 мл уксусной кислоты растворяют в 1,5 л дистиллированной воды; полученные растворы сливают вместе.

Ацетилен в баллонах с редуктором.

те в соответствии с инструкцией. Условия для определения соединений никеля, цинка и меди приведены ниже.

Металл	Медь	Цинк	Никель
Длина волны, нм.....	324,7	213,9	232,0

Примечания. 1. Горючий газ-ацетилен, $p = 0,1$ кПа. 2. Газ-окислитель — воздух, $p = 0,1$ кПа. 3. Тип пламени — окислительный.

Для анализа в пробирку вносят 10 мл пробы, в которую опускают свободный конец распылителя спектрофотометра, и измеряют оптическую плотность раствора. Количественное определение проводят по калибровочному графику.

6. ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА

Калибровочный график строят в день анализа для каждого металла в координатах показания прибора — концентрация металла (мкг/мл).

Для построения калибровочного графика используют стандартные растворы с концентрацией 1,0; 0,5 и 0,25 мкг/мл.

7. РАСЧЕТ АНАЛИЗА

Для пересчета (в мг/кг) на 1 кг почвы:

$$C = \frac{aV}{b},$$

где a — концентрация металла в пробе, взятой для анализа, мкг/мл; V — объем жидкой пробы буферного раствора, взятый для обработки пробы почвы, мл; b — навеска почвы для анализа, г.

6.60. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В КАРБОНАТНЫХ И НЕКАРБОНАТНЫХ ПОЧВАХ

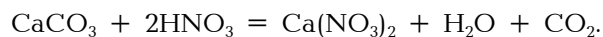
1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Ионообменные и слабокислоторастворимые формы микроэлементов Cu, Mn, Zn, Co, В и Мо извлекаются из почвы путем обработки ее 1 н. раствором азотнокислого калия

KNO_3 , pH среды которого составляет 3,0 (соотношение почвы к раствору 1 : 10). В полученной вытяжке определяют все упомянутые выше шесть микроэлементов в отдельности.

При исследовании некарбонатных почв раствор азотно-кислого калия (1 н. KNO_3 , pH 3,0) применяется для обработки почв без изменения. При исследовании карбонатных почв к раствору 1 н. азотнокислого калия при pH 3,0 добавляется эквивалентное количество азотной кислоты соответственно количеству карбонатов в почвенной навеске.

Вычисление количества азотной кислоты, требуемой на нейтрализацию CaCO_3 , содержащейся в почвенной навеске, производится согласно протекающему при этом химическому процессу:



В этом процессе 100 г CaCO_3 (грамм-молекула) соответствует 125 г (грамм-молекула) азотной кислоты, а 1 г CaCO_3 соответствует 11,26 г азотной кислоты. Предположим, что в исследуемой почве содержание карбонатов составляет 15 %, тогда в 40 г почвы, взятой для получения вытяжки, количество CaCO_3 будет равняться 6 г ($15 \cdot 40/100$), для полной нейтрализации которого требуется 6,56 г ($1,26 \cdot 6$) азотной кислоты. Таким образом, найденное количество азотной кислоты (7,56 г) дополнительно добавляется к 400 мл 1 н. раствора азотнокислого калия при pH 3,0 для обработки 40 г почвы.

ПОДГОТОВКА ПОЧВЫ К АНАЛИЗУ

Из образца почвы весом 0,5–1,0 кг готовят среднюю пробу воздушно-сухой почвы, просеянную через сито с отверстиями 1 мм, расстилают на бумаге тонким слоем в виде прямоугольника (слой должен быть равномерным). Затем квадрат делят шпателем по диагонали на четыре части, из каждой части берут по одной половине и смешивают, помещают в коробку (или завертывают в бумагу). В дальнейшем из этого образца берут необходимое количество почвы и готовят вытяжку для определения подвижных форм микроэлементов.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ 1 н. РАСТВОРА KNO_3 , pH 3,0.

101 г химически чистой соли азотнокислого калия помещают в колбу вместимостью 1 л, заливают около 600 мл дистиллированной воды и растворяют. Затем к нему добавляют

3,3 мл азотной кислоты ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$). Содержимое колбы перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой, pH такого раствора составляет 3,0. Этот раствор пригоден для приготовления вытяжки из некарбонатных почв.

Для приготовления вытяжки из карбонатных почв используется этот же 1 н. раствор KNO_3 с pH 3,0 с добавлением к нему эквивалентного количества азотной кислоты, содержащий CaCO_3 в почвенной навеске (вычисление количества кислоты см. выше).

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВЫТЯЖКИ ИЗ НЕКАРБОНАТНОЙ ПОЧВЫ

1. Навеску 40 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с 1-мм отверстиями, помещают в коническую колбу вместимостью 50–500 мл.

2. В колбу с почвой добавляют 400 мл 1 н. раствора азотно-кислого калия с pH 3,0 и взбалтывают в течение 1 ч.

3. Жидкость с почвой фильтруют через складчатый (беззольный) фильтр в чистую колбу, затем весь фильтрат переносят в фарфоровую чашку объемом 500 мл, колбу споласкивают дистиллятом. Если вытяжка (фильтрат) окажется прозрачной, ограничиваются упариванием ее объема до 190–195 мл, затем переносят в 200-мл мерную колбочку и доводят дистиллированной водой до метки. В случае окрашенной вытяжки в чашку с фильтратом добавляют 4,5–5 мл (если вытяжка сильно окрашена, 10–12 мл) 30 %-ной перекиси водорода и 3,5–4 мл концентрированной азотной кислоты; затем раствор, нагревая, упаривают досуха. Сухой остаток растворяют примерно в 100 мл дистиллированной воды и переносят в мерную колбочку вместимостью 300 мл; споласкивая чашку дистиллятом несколько раз, доливают колбочку до метки. Из приготовленной прозрачной вытяжки берут необходимое количество для определения подвижных форм микроэлементов в отдельности с сопровождением контрольным опытом (свидетель).

Приготовление вытяжки из карбонатных почв и определение микроэлементов производится так же, как и при некарбонатных почвах, только с тем различием, что при обработке почвы к 400 мл 1 н. раствора KNO_3 с pH = 3,0, взятого для обработки 40 г почвы, добавляется установленное количество азотной кислоты соответственно содержанию CaCO_3 в 40 г почвенной навески.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Определение подвижных форм микроэлементов в почвенной вытяжке по предложенному методу производится фотоэлектроколориметрическим способом.

Марганец определяется — персульфатным, медь диэтилдитиокарбаматным, кобальт — нитрозо-R-солью, молибден — роданидным, цинк — дитизоновым, бор — карминным или йодометрическим методом.

Вычисление результатов анализа производится по градуированному графику, составленному для каждого элемента на основе показателей барабана фотоэлектроколориметра или колориметрирования образцовых стандартных растворов. Каждая серия анализа должна иметь контрольное определение (свидетель), окончательное вычисление производится за вычетом показаний контрольного определения (в мг на 1 кг почвы).

Если колориметрирование производится методом сравнения, т.е. определяют оптическую плотность исследуемого и образцового растворов, то вычисление результатов (мг на 1 кг почвы) производится по формуле

$$Mэ = \frac{A_1 C 1000}{A H},$$

где A_1 — оптическая плотность образцового раствора; A — оптическая плотность исследуемого раствора; C — концентрация элемента в образцовом растворе в 1 мг (0,1 мг Мэ в 1 мл); H — навеска почвы, г; 1000 — коэффициент для перевода искомого элемента на 1 кг.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОГО МАРГАНЦА

1. Из приготовленной вытяжки берут 10 мл, помещают в стаканчик вместимостью 50 мл, к нему добавляют 0,3 мл H_2SO_4 , 0,5 мл 85 %-ного раствора H_3PO_4 и 2 мл 1 %-ного раствора $AgNO_3$ (в вытяжке из засоленных почв — от 5 до 8 мл), если при этом появляется муть, жидкость фильтруют (это наблюдается в вытяжках засоленных почв).

2. Стаканчик с жидкостью нагревают, в горячую жидкость прибавляют в два-три приема соль персульфата аммония (около 0,8—0,9 г) и кипятят в течение 2 мин. При этом, если имеется марганец, жидкость приобретает розовую окраску.

3. После охлаждения жидкость переносят в 25-мл колбочку и доводят до метки дистиллированной водой, перемеши-

вают жидкость в колбе и колориметрируют зеленым фильтром.

4. При колориметрировании сравнивают окраску испытуемого раствора с окраской стандартного, содержащего 1,2–3 мл образцового раствора, разведенного в объеме 25 мл. Содержание подвижного марганца вычисляют в миллиграммах на 1 кг воздушно-сухой почвы.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВОГО РАСТВОРА

1. Из 0,1 н. раствора KMnO_4 берут 91 мл, помещают в чистую посуду вместимостью 500 мл, разбавляют до 300–350 мл дистиллированной водой (дважды перегнанной).

2. К нему доливают по стенкам 20 мл H_2SO_4 плотностью 1,84 г/см³, осторожно перемешивают жидкость и прибавляют по каплям 10 %-ный раствор сульфита натрия Na_2SO_3 до обесцвечивания.

3. Прозрачный раствор кипятят до исчезновения запаха SO_2 , охлаждают, переносят в колбу вместимостью 1 л и разбавляют дважды перегнанной H_2O . В 1 мл такого раствора содержится 0,1 мг двухвалентного марганца Mn^{+2} .

4. Для приготовления серии эталонных растворов берут из образцового раствора по 1, 2, 3, 5, 8, 10, 12, 13, 15, 18 и 20 мл, помещают в химические стаканы, вместимостью 50 мл, затем добавляют в каждый стакан бидистиллят до объема 20 мл, после чего прибавляют 0,5 мл H_3PO_4 и 0,5 мл 1 %-ного раствора AgNO_3 , нагревают, вносят по порциям 1–2,5 мл персульфата аммония и кипятят. Охлажденный раствор переносят в колбу вместимостью 25 мл, доводят до метки бидистиллятом, хорошо перемешивают и колориметрируют зеленым фильтром. На основании полученных данных составляют график.

РЕАКТИВЫ

Х.ч. серная кислота H_2SO_4 , $\rho = 1,84$ г/см³. Кислота не должна содержать восстановителей.

Х.ч. азотная кислота H_3PO_4 , $\rho = 1,4$ г/см³. Кислота не должна содержать HNO_2 .

Х.ч. H_3PO_4 , $\rho = 1,7$ г/см³.

1 %-ный раствор AgNO_3 .

Персульфат (надсерноокислая соль) аммония, калия или натрия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОЙ МЕДИ

1. 15 мл вытяжки поместить в мерный цилиндр вместимостью 25—50 мл, к нему добавляют 5 мл 5 %-ного раствора цитрата аммония, 1—2 капли фенолфталеина и 2 мл свежеприготовленного 10 %-ного раствора трилона Б. Жидкость встряхивают, если раствор не приобретает розовой окраски, его нейтрализуют аммиаком до появления слабо-розовой окраски.

2. К слабо-розовой жидкости приливают 5 мл свежеприготовленного 0,2 %-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и 5 мл четыреххлористого углерода (CCl_4). Жидкость в цилиндре встряхивают в течение 5 мин и оставляют до отделения фаз. Из нижнего слоя (фаза CCl_4) со дна берут пипеткой около 3 мл, помещают в кювету и колориметрируют с зеленым фильтром (при наличии меди жидкость должна быть слабо-желтого цвета).

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВОГО И ЭТАЛОННЫХ РАСТВОРОВ

1. Образцовый раствор для меди готовят следующим образом. 0,1964 г чистых кристаллов CuSO_4 растворяют в 300 мл дистиллированной воды, доводят раствор в мерной колбе вместимостью 500 мл этой же водой до метки и перемешивают. Это будет исходный образцовый раствор с содержанием 0,1 мг меди Cu в 1 мл.

2. Эталонные растворы готовят из рабочего образцового раствора. Для этого берут 10 мл исходного образцового раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, подкисляют серной кислотой, доводят до метки дистиллированной водой и получают рабочий образцовый раствор с содержанием 0,001 мг меди Cu в 1 мл.

3. Для приготовления серии эталонных растворов отмеривают (микробюреткой) 5, 10, 20, 30, 40, 50 мл рабочего раствора в делительную воронку в отдельности, к ним прибавляют 1 мл 20 %-ного раствора цитрата аммония и 5 мл 20 %-ного раствора аммиака (из расчета на каждые 20 мл раствора), затем добавляют 1 мл 0,1 %-ного водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия, воронку встряхивают и добавляют 5 мл четыреххлористого углерода, после чего воронку снова встряхивают 1 мин и после отделения фаз сливают нижнюю часть (окрашенный четыреххлористый углерод) в пробирку с притертой пробкой. К раствору, оставшемуся в воронке, прибавляют 3 мл четыреххлористого углерода, сильно встряхивают.

хивают и после отстаивания нижнего слоя сливают в эту же пробирку. Полученный окрашенный раствор доводят чистым раствором четыреххлористого углерода до определенного объема, после чего его колориметрируют и показатель используют для составления графика или для сравнения с испытуемым раствором.

РЕАКТИВЫ

0,2 %-ный водный раствор х.ч. диэтилдитиокарбамата натрия $(C_2H_5)_2N-CS-SNa$. Этот раствор теряет пригодность для анализа через 5–6 дней, поэтому его готовят в небольшом количестве. После растворения соли диэтилдитиокарбамата натрия в воде раствор отфильтровывают в делительную воронку, а затем к нему прибавляют 2 мл четыреххлористого углерода и встряхивают. После отделения фаз нижний слой сливают и отбрасывают, а верхний слой — в чистую посуду для использования в анализе.

Четыреххлористый углерод CCl_4 . Представляет собой органический растворитель. Все работы с этим растворителем следует проводить в вытяжном шкафу.

1 %-ный раствор фенолфталеина на спирте.

10 %-ный раствор трилона "Б" — этот раствор готовят накануне анализа.

Х.ч. HCl , $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$, очищенная.

Х.ч. H_2SO_4 , $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$, проверенная на содержание меди.

20 %-ный раствор лимоннокислого аммония, очищенный дитизоном.

5 %-ный раствор ацетата натрия или аммония, очищенный дитизоном.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОГО КОБАЛЬТА

1. Из вытяжек берут по 25 мл, помещают в химический стакан, ставят на плиту и выпаривают до половины объема. Горячий раствор подкисляют добавлением 5 капель HNO_3 (концентрированная).

2. К подкисленному раствору приливают понемногу 1 н. раствор $KMnO_4$ до появления слабо-розовой окраски. Затем к горячему раствору прибавляют 0,3 г цитрата натрия и 0,3 г ацетата натрия, доливают 1,0 мл 1 %-ного свежеприготовленного раствора нитрозо-R-соли. Раствор кипятят 20 с.

Стакан с жидкостью снимают с плитки и к раствору до-

бавляют 3 мл смеси кислот (1 часть HNO_3 + 5 частей H_3PO_4), охлаждают, переносят в колбу или в цилиндр вместимостью 25 мл и доводят до метки дистиллированной водой, после чего жидкость перемешивают и колориметрируют с синим фильтром. Содержание подвижного кобальта вычисляют в миллиграммах на 1 кг воздушно-сухой почвы.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВОГО И ЭТАЛОННЫХ РАСТВОРОВ

1. 0,4700 г сульфата кобальта, прокаленного при температуре 600°C , помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в дистилляте, подкисляют серной кислотой (2–3 капли) и доводят дистиллированной водой до метки. Приготовленный таким образом раствор является исходным образцовым раствором с содержанием 0,1 мг Со в 1 мл. Для приготовления рабочего образцового раствора берут 1 мл исходного раствора, помещают в 100-мл колбу и доводят водой до метки. В 1 мл этого раствора содержится 0,001 мг Со.

2. Для эталонных растворов из рабочего образцового раствора берут 1, 2, 3, 5, 8, 10, 15 мл и помещают в стакан вместимостью 500 мл, затем добавляют в каждый стакан дистиллята до объема 20 мл. Дальнейшие процедуры должны быть такими же, как при определении кобальта в испытуемых вытяжках.

РЕАКТИВЫ

0,01 %-ный раствор KMnO_4 — 3,7 г соли марганцовокислого калия помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в дистилляте и доводят водой до метки.

Смесь кислот — к 5 мл 85 %-ного раствора H_3PO_4 добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты.

1 %-ный раствор нитрозо-R-соли — 1 г нитрозо-R-соли помещают в колбу вместимостью 100 мл, добавляют дистиллят, растворяют и доводят водой до метки.

Азотная кислота, $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$.

Цитрат натрия.

6.61. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ И РАСЧЕТА СУММЫ ТОКСИЧНЫХ СОЛЕЙ ВО ВСКРЫШНЫХ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОДАХ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 17.5.4.02–84)

Настоящий стандарт устанавливает метод измерения и расчета суммы токсичных солей в водной вытяжке во вскрышных и вмещающих породах.

Метод основан на количественном анализе ионного состава водных вытяжек пород и последующем расчетном и графическом измерении концентрации в породах легкорастворимых токсичных солей.

Стандарт не распространяется на вскрышные и вмещающие породы с реакцией среды pH водной вытяжки менее 5,5; на скальные магматические, метаморфические, осадочные сцементированные — крупно- и мелкообломочные грунты с прочным цементом, биохимические по ГОСТ 25100–82 — и породы, содержащие радиоактивные элементы и токсичные соединения в концентрациях, опасных для жизни человека и животных.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Отбор, транспортировка и хранение образцов вскрышных и вмещающих пород из кернов разведочного бурения, с борта рабочих траншей и карьеров или их смесей с отвалов производится по ГОСТ 12071–84.

1.2. Перед анализом образец породы должен быть доведен до воздушно-сухого состояния. Помещение для сушки должно быть хорошо проветриваемое и защищенное от доступа паров кислот, аммиака и других лабораторных газов. Породу измельчают при помощи пробоизмельчителя с размером ячеек сита 2 мм, хорошо перемешивают и распределяют по ровной поверхности слоем толщиной не более 1 см. Пробу для анализа отбирают ложкой или шпателем не менее чем из пяти разных мест равномерно разложенной породы по площади.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Весы лабораторные 1-го класса точности с предельной нагрузкой 200 г и весы лабораторные 4-го класса точности с предельной нагрузкой 500 г по ГОСТ 24104–88.

Шкаф сушильный с рабочим диапазоном температур от

температуры окружающей среды до температуры 200 °С с автоматическим регулятором температуры; допустимая погрешность регулирования температуры ± 2 °С.

Фотометр пламенный типа ППФ УНИИЗ с наименьшей определяемой концентрацией натрия, калия и кальция 0,5 мг/дм³, или $5 \cdot 10^{-5}$ %. При использовании ацетилено-воздушного пламени, пропан-бутановой смеси или смеси светильного газа с воздухом давление воздуха в выходной камере редуктора не должно превышать 100–150 кПа, а давление газа — 0,39 кПа (40 мм вод. ст.).

Пробоизмельчитель почвенный типа ПП-2 с размером ячеек сита 2 мм, масса измельчаемой пробы 500 г, частота вращения рабочего органа 25 с⁻¹, мощность электродвигателя 1100 Вт и другие аналогичные приборы.

Эксикатор по ГОСТ 25336–82, наполненный хлористым кальцием по нормативно-техническому документу (НТД) или другим поглотителем водяных паров.

Мешалка магнитная для перемешивания раствора при титровании.

Баня водяная или песчаная.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Ротатор типа Р-120 для взбалтывания почвенных суспензий с оборотом емкостей на 360°, с частотой вращения 30/60–40/60 с⁻¹ или встряхиватель с возвратно-поступательным движением с частотой колебаний 75 циклов в 1 мин.

Бумага фильтровальная лабораторная марок ФОС и ФОМ по ГОСТ 12026–76.

Штативы металлические для ионообменных колонок.

Колбы конические, ГОСТ 25336–82, вместимостью 100; 150; 250; 500 и 1000 см³.

Колбы мерные 2-го класса точности, ГОСТ 1770–74, вместимостью 500 и 1000 см³.

Стаканы химические, ГОСТ 25336–82, вместимостью 50; 150; 250 см³.

Пипетки, ГОСТ 20292–74, 2-го класса точности вместимостью 1; 5; 10; 20; 25; 50 и 100 см.

Бюретки, ГОСТ 20292–74, 2-го класса точности вместимостью 25 и 50 см³.

Колонки стеклянные для катионита длиной 46–47 см и диаметром 1,5 см или воронки с фильтрующей стеклянной пластинкой — нутчи № 1 и 2.

Чашки фарфоровые, ГОСТ 9147–80.

Капельницы лабораторные стеклянные, ГОСТ 25336–82.

Стаканчики для взвешивания (бюксы), ГОСТ 25336–82.

Аммоний хлористый, ГОСТ 3773–72, ч.д.а.
 Аммиак водный, ГОСТ 3760–79, х.ч., 25 %-ный раствор.
 Ацетон, ГОСТ 2603–79, ч.д.а.
 Кислота азотная, ГОСТ 4461–77, ч.д.а.
 Серебро азотнокислое, ГОСТ 1277–75, ч.д.а.
 Барий хлористый, ГОСТ 4108–72, ч.д.а.
 Вода дистиллированная, ГОСТ 6709–72.
 Натрия диэтилдитиокарбамат, ГОСТ 8864–71.
 Гидроксилламин гидрохлорид, ГОСТ 5456–79.
 Калий хромовокислый, ГОСТ 4459–75, ч.д.а.
 Калий роданистый (роданин), ГОСТ 4139–75.
 Кальций хлористый, НТД, ч.д.а.
 Катионит КУ-2 или КУ-2-8, ГОСТ 20298–74.
 Хром темно-синий кислотный (индикатор), ГОСТ 14091–78.
 Метилловый оранжевый (индикатор), НТД.
 Натрий тетраборнокислый 10-водный, ГОСТ 4199–76, х.ч.
 Натрия гидроокись, ГОСТ 4328–77, ч.д.а.
 Нитхромазо (индикатор).
 Натрий хлористый, ГОСТ 4233–77, х.ч.
 Сахароза, ГОСТ 5833–75, ч.д.а.
 Спирт этиловый ректификованный, ГОСТ 5962–67.
 Кислота соляная, ГОСТ 3118–77.
 Кислота серная, ГОСТ 4204–77.
 Фенолфталеин, НТД.
 Соль динатриевая этилендиамина –N, –N, –N', N[–]-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б), ГОСТ 10652–73.
 Бумага индикаторная универсальная, ГОСТ 4919.1–77.
 Бумага конго, ГОСТ 4919.1–77.
 Цинк гранулированный, НТД.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Из аналитической пробы берут две навески породы для определения гигроскопической влажности по ГОСТ 5180–84.

3.2. Приготавливают водную вытяжку:

30–100 г сухой породы, т.е. с учетом значения гигроскопической влажности, помещают в коническую колбу вместимостью 0,5–1,0 дм³, приливают пятикратное количество свежеприготовленной дистиллированной воды. Колбу закрывают резиновой пробкой и взбалтывают 3 мин;

водную вытяжку отфильтровывают через двойной складчатый фильтр. Фильтр должен лежать в воронке на 0,5–1,0 см

ниже ее края. Содержимое колбы встряхивают и переносят всю массу навески на фильтр. Струю суспензии следует направлять на боковую стенку фильтра. Первые мутные порции фильтрата собирают в колбу с суспензией, фильтруют фильтром до тех пор, пока фильтрат не будет абсолютно прозрачным. Собирают фильтрат в чистый приемник — коническую колбу вместимостью 250–500 см³.

При длительном фильтровании для защиты вытяжки от испарения воронку накрывают покровным стеклом или надевают сверху полиэтиленовый пакет, а в горловину колбы вставляют тампон из ваты.

3.3. К анализу следует приступать после окончания фильтрации. Необходимо начинать с измерения общей щелочности, поскольку последняя при стоянии водной вытяжки может изменяться.

3.4. При анализе водной вытяжки следует проводить холостой опыт с дистиллированной водой, результат которого вычитают из результатов каждого измерения.

3.5. Перед отбором фильтрата на анализ водную вытяжку следует перемешать круговым движением.

3.6. Приготавливают растворы для анализа водной вытяжки.

3.6.1. Растворы индикаторов — 0,1 %-ный водный раствор метилового оранжевого и 1,0 %-ный раствор фенолфталеина готовят по ГОСТ 4919.1–77.

3.6.2. Приготавливают 0,1 %-ный раствор нитхромазо — 0,1 г индикатора взвешивают с допустимой погрешностью $\pm 0,01$ г, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в дистиллированной воде. Объем раствора в колбе доводят дистиллированной водой до метки.

3.6.3. Приготавливают титрованный раствор серной кислоты с $(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,02$ моль/Дж³ (0,02 н.) — 0,56 см³ серной кислоты плотностью 1,84 г/см³, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Титр раствора серной кислоты устанавливают по натрию тетраборнокислому массовой концентрации 3,82 г/дм³.

3.6.4. Приготавливают 1 %-ный раствор азотнокислого серебра AgNO₃ — 1 г азотнокислого серебра взвешивают с погрешностью не более $\pm 0,1$ г и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³. Растворяют дистиллированной водой, объем раствора в колбе доводят до метки и перемешивают.

3.6.5. Приготавливают 10 %-ный раствор хромовокислого калия K₂CrO₄ — 100 г хромовокислого калия взвешивают с погрешностью не более $\pm 0,1$ г, помещают в мерную колбу вме-

стимостью 1 дм³ и растворяют в дистиллированной воде. Объем раствора в колбе доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

3.6.6. Приготавливают титрованный раствор азотнокислого серебра с $(\text{AgNO}_3) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$ (0,02 н.) — 3,40 г азотнокислого серебра помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в дистиллированной воде и перемешивают. Объем раствора в колбе доводят дистиллированной водой до метки и вновь перемешивают. Раствор отстаивают в течение 2 сут, сливают отстоявшийся раствор и устанавливают молярную концентрацию эквивалента по раствору хлористого натрия той же концентрации.

3.6.7. Приготавливают раствор хлористого натрия с $(\text{NaCl}) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$ (0,02 н.) — 1,169 г хлористого натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в дистиллированной воде и перемешивают. Объем раствора в колбе доводят дистиллированной водой до метки и вновь перемешивают.

3.6.8. Приготавливают титрованный раствор хлористого бария с $(1/2 \text{ BaCl}_2) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$ (0,02 н.) — 2,0828 г хлористого бария или 2,4428 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в дистиллированной воде и перемешивают. Объем раствора в колбе доводят дистиллированной водой до метки и вновь перемешивают. Титр раствора проверяют по серной кислоте, приготовленной, как указано в п. 3.6.3.

3.6.9. Приготавливают 5 %-ный раствор соляной кислоты — 115,2 см³ соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают дистиллированную воду до метки и перемешивают.

3.6.10. Приготавливают раствор соляной кислоты с $(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ (0,1 н.) по ГОСТ 4919.1—77.

3.6.11. Приготавливают разбавленный раствор соляной кислоты в соотношении 1:4 — к одному объему соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ прибавляют четыре объема дистиллированной воды.

3.6.12. Приготавливают раствор роданистого калия (роданид) — 10 г роданистого калия взвешивают с погрешностью $\pm 0,1 \text{ г}$, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и растворяют дистиллированной водой. Объем раствора в колбе доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

3.6.13. Приготавливают хлоридаммачный буферный раствор с pH 10 — 20 г хлористого аммония помещают в мер-

ную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в 100 см³ дистиллированной воды, добавляют 100 см³ 25 %-ного раствора аммиака и перемешивают. Объем раствора в колбе доводят дистиллированной водой до метки и вновь перемешивают.

3.6.14. Приготавливают индикатор хром темно-синий кислотный — 0,20 г хром темно-синего кислотного растворяют в 10 см³ аммиачного буферного раствора с рН 10 и разбавляют до 100 см³ этиловым спиртом. Раствор годен к употреблению не более 1 мес.

3.6.15. Приготавливают титрованный раствор соли динатриевой этилендиамина — N, — N, — N', — N'-тетрауксусной кислоты, 2-водной (трилон Б) с $(1/2 \text{ C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,025 \text{ моль/дм}^3$ (0,05 н.):

9,31 г трилона Б помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в дистиллированной воде и перемешивают;

объем раствора в колбе доводят дистиллированной водой до метки и вновь перемешивают;

титр раствора устанавливают по раствору хлористого цинка, приготовленному, как указано в п. 3.6.16.

3.6.16. Приготовление титрованного раствора хлористого цинка с $(1/2 \text{ ZnCl}_2) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$ (0,05 н.):

1,6345 г гранулированного цинка помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и добавляют 20—30 см³ концентрированной соляной кислоты, прикрывают колбу часовым стеклом, слегка подогревают раствор на водяной бане для более быстрого растворения, периодически перемешивая раствор до полного растворения цинка;

объем раствора в колбе доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Приготовление раствора хлористого цинка проводят под тягой.

3.6.17. Приготовление 20 %-ного раствора натрия гидроокиси NaOH — 200 г натрия гидроокиси помещают в толсто-стенный фарфоровый стакан, осторожно доливают 800 см³ дистиллированной воды (приготовленной по ГОСТ 4517—87) небольшими порциями при постоянном помешивании стеклянной палочкой, так как растворение сопровождается сильным разогреванием. Раствор оставляют на 1 сут, закрыв стеклом или фильтром. Затем сливают в бутылку или в колбу вместимостью 1 дм³.

Приготовление реактива следует проводить под тягой и обращаться с ним осторожно, так как гидроокись натрия сильно разъедает кожу. Измельчение натрия гидроокиси

необходимо проводить в защитных очках и резиновых перчатках.

3.6.18. Приготавливают раствор соляной кислоты, разбавленный 1 : 1.

3.6.19. Приготавливают исходный градуировочный раствор хлористого натрия для пламенно-фотометрического метода измерения натрия — 2,5422 г хлористого натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в дистиллированной воде и доводят раствор дистиллированной водой до метки. Концентрированный градуировочный раствор содержит 1 мг ионов натрия в 1 см³.

Количество приготовленных рабочих растворов хлористого натрия с использованием мерных колб вместимостью 500 см³ указано ниже.

Номер рабочего раствора сравнения.....	1	2	3	4	5	6
Количество исходного градуировочного раствора, см ³	5	10	25	50	75	100
Массовая концентрация ионов натрия, мг/дм ³	10	20	50	100	150	200

Объем раствора в колбах доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения исходного градуировочного раствора хлористого натрия и рабочих растворов сравнения 1 год.

3.7. Подготавливают ионообменные колонки:

8—10 г воздушно-сухой массы катионита размельчают до 0,5—1,0 мм, промывают дистиллированной водой до полного удаления пыли, заливают разбавленным раствором соляной кислоты (1 : 4), перемешивают и оставляют стоять до следующего дня;

после отстаивания раствор кислоты сливают и заменяют свежим, отстаивают 5—10 мин, снова сливают и продолжают обработку до тех пор, пока проба с роданидом не покажет отсутствие железа в растворе;

катионит промывают 1—2 раза дистиллированной водой и водную суспензию катионита переносят в ионообменную колонку;

в колонке катионит промывают дистиллированной водой до отсутствия реакции на хлор (пробы с 1 %-ным раствором азотнокислого серебра).

После каждого измерения концентрации сульфат-ионов катионит в колонке необходимо регенерировать, для чего через каждую колонку следует пропустить 150—200 см³ 5 %-ного раствора соляной кислоты, а затем отмыть смолу дис-

тиллированной водой до pH 5,0 (по универсальной индикаторной бумаге) или до исчезновения реакции на хлорид-ион. В заряженных колонках катионит следует хранить во влажном состоянии.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. ВЕСОВОЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ РАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ ВЕЩЕСТВ (СУХОЙ ОСТАТОК)

50–100 см³ водной вытяжки помещают в фарфоровую чашку или в бюксу, предварительно высушенные в сушильном шкафу при температуре 100–105 °С до постоянной массы. Водную вытяжку выпаривают досуха на водяной бане, сушат 3 ч в сушильном шкафу при температуре 100–105 °С, после чего охлаждают в эксикаторе 30 мин и взвешивают на лабораторных весах 1-го класса точности. За результат взвешивания принимают наименьшую массу навески.

При высоком хлоридном засолении пород для устранения гигроскопичности сухого остатка выпаривание водной вытяжки следует проводить с углекислым натрием (безводным), высушенным до постоянной массы при температуре 200 °С. Углекислый натрий добавляют из расчета 2–3 г на 100 см³ вытяжки.

4.2. ИЗМЕРЕНИЕ ИОННОГО СОСТАВА ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

Измерение ионного состава водной вытяжки проводят в том случае, если сухой остаток превышает 0,15 % от массы породы.

4.2.1. Ацидиметрический метод измерения бикарбонат-ионов HCO_3^- — определение общей щелочности — основан на титровании водной вытяжки раствором серной кислоты до pH 4,4.

25–50 см³ водной вытяжки отбирают пипеткой, помещают в коническую колбу вместимостью 100–150 см³ и добавляют 2 капли 1 %-ного раствора фенолфталеина. При появлении малиновой окраски титруют раствором серной кислоты с $(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,02$ моль/дм³ до исчезновения окраски. По окончании титрования в ту же водную вытяжку добавляют 2 капли 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого и титруют тем же раствором серной кислоты до изменения окраски индикатора из желтой в оранжевую.

Для более точного измерения точки эквивалентности титрование следует проводить со "свидетелем", в качестве которого служит колбочка такого же объема и с таким же количеством водной вытяжки и индикатора. Титрование проводят на белом фоне.

4.2.2. Аргентометрический метод измерения хлорид-ионов Cl^- основан на титровании хлорид-ионов раствором азотно-кислого серебра. При этом ионы серебра связываются с ионами хлора в труднорастворимое соединение — хлористое серебро в присутствии хромат-ионов как индикатора.

Перед началом анализа проводят качественную пробу на определение массовой концентрации хлорид-ионов, в зависимости от результатов которой определяется объем водной вытяжки, необходимый для количественного измерения (молярной концентрации эквивалента) хлорид-ионов.

5 см³ водной вытяжки подкисляют 2–3 каплями азотной кислоты ($\rho = 1,40 \text{ г/см}^3$) без соляной кислоты, прибавляют 3–5 капель 1 %-ного раствора азотнокислого серебра и взбалтывают. По величине осадка устанавливают объем водной вытяжки: при большом хлопьевидном осадке на анализ следует брать 5 см³ водной вытяжки, при образовании сильной мути — 10 см³. Малые объемы водной вытяжки следует разбавлять дистиллированной водой до 25–50 см³. При образовании слабой мути берут 20–25 см³ водной вытяжки, а при опалесценции — 50 см³ и более. Большие объемы водной вытяжки упаривают до 25–50 см³. При малой или большой концентрации хлорид-ионов в водной вытяжке измерения проводят в отдельной пробе, объем которой устанавливают соответственно показаниям качественной пробы.

К пробам бесцветной водной вытяжки, в которой была оттитрована общая щелочность, добавляют 1 см³ 10 %-ного раствора хромовокислого калия и титруют раствором азотнокислого серебра с $(\text{AgNO}_3) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$ до появления не исчезающей красно-бурой окраски.

4.2.3. Объемный метод измерения сульфата ионов SO_4^{2-} в присутствии индикатора нитхромазо основан на титровании сульфат-ионов раствором хлористого бария в присутствии нитхромазо в качестве металла-индикатора.

40–50 см³ водной вытяжки пропускают через ионообменную колонку с катионом. Концентрация сульфат-ионов в растворе должна быть 0,04–5,00 мг в пересчете на серу в титруемой пробе. При меньшей концентрации сульфат-ионов

концентрацию раствора следует повышать выпариванием, при большей концентрации необходимо его разбавить. Первые порции фильтрата ($10-15 \text{ см}^3$) отбрасывают. Отбирают пипеткой $10-20 \text{ см}^3$ фильтрата в коническую колбу вместимостью 100 см^3 . Определяют рН раствора по индикаторной бумаге (значение рН должно быть $1,7-2,0$). При необходимости раствор следует подкислить соляной кислотой $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ или разбавить, если концентрация сульфат-иона достаточно велика. В раствор вносят $1-2$ капли нитрохромазо, $10-20 \text{ см}^3$ ацетона или спирта и титруют хлористым барием $c(1/2 \text{ BaCl}_2) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$ до перехода фиолетовой окраски в голубую. Титрование проводят медленно, прибавляя хлористый барий по каплям и тщательно перемешивая. При малой концентрации сульфат-ионов в водной вытяжке от первых капель хлористого бария появляется голубая окраска, которая через $30-40 \text{ с}$ снова переходит в фиолетовую. Конец титрования отмечается четким переходом фиолетовой окраски в голубую, не изменяющуюся в течение $1-2$ мин.

4.2.4. Комплексонометрический метод измерения ионов кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+} в одном объеме фильтрата по металлу-индикатору хром темно-синему кислотному включает в себя определение ионов кальция и магния.

4.2.4.1. Определяют ион кальция — 25 см^3 водной вытяжки помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 , прибавляют около $0,1 \text{ г}$ кристаллического гидроксид-амин и $0,03-0,04 \text{ г}$ диэтилдитиокарбамата натрия, тщательно перемешивают, добавляют 10 см^3 20% -ного раствора гидроокиси натрия, разбавляют дистиллированной водой до 200 см^3 , добавляют раствор индикатора хром темно-синего кислотного до ярко-розовой окраски и титруют раствором трилона Б. Титрование ведут до появления устойчивой синевато-сиреневой окраски в точке эквивалентности. При большом содержании магния в анализируемом растворе он выпадает в осадок в щелочной среде. В этом случае определение вновь повторяют, предварительно внося в раствор $0,1-0,2 \text{ г}$ сахаразы.

4.2.4.2. Определяют ион магния — в оттитрованный раствор бросают кусочек бумажки конго и прибавляют по каплям разбавленный раствор соляной кислоты ($1:1$) до посинения индикаторной бумажки. Щелочность раствора снижается и появляется розовая окраска индикатора хром темно-синего кислотного. Прибавляют 25% -ный раствор аммиака до посинения раствора и покраснения бумаги конго. Прибавляют

20 см³ аммиачного буферного раствора с рН 10. При наличии магния раствор окрашивается индикатором в розово-красный цвет.

Если окраска слабая, то прибавляют еще несколько капель индикатора хром темно-синего кислотного и титруют раствором трилона Б до синевато-сиреневой окраски индикатора в точке эквивалентности.

4.2.5. Пламенно-фотометрический метод измерения ионов натрия Na⁺ основан на измерении интенсивности излучения натрия, вводимого в пламя в виде аэрозоля.

Растворы сравнения измеряют на пламенном фотометре, используя светофильтр, пропускающий аналитические линии 589,0 и 589,6 нм. Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовые концентрации натрия в растворах сравнения. По оси ординат откладывают соответствующие им показания прибора. Каждая точка градуировочного графика должна представлять собой среднее арифметическое трех результатов. Градуировочный график необходимо проверять в начале, середине и конце работы на приборе.

Анализируемые растворы водных вытяжек вводят в пламенный фотометр, снимают показания прибора и по графику находят концентрацию натрия в растворе.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. При весовом методе измерения и расчета общей суммы растворимых в воде веществ (сухой остаток) массовую долю сухого остатка (%) определяют по формуле

$$W = \frac{(m - m_1)}{m_2} 100,$$

где m — масса чашки (бюксы) с массой сухого остатка, г; m_1 — масса чашки (бюксы), г; m_2 — масса навески породы, соответствующая объему водной вытяжки, взятой для выпаривания, г; 100 — коэффициент пересчета в проценты.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,2 % от определяемого значения.

5.2. При ацидиметрическом методе измерения бикарбонат-ионов (определение общей щелочности) молярную концентрацию эквивалента бикарбонат-ионов — (моль/дм³) вычисляют по формуле

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{AV_1V_2}{V_3},$$

где A — молярная концентрация эквивалента серной кислоты $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,02$ моль/дм³ (0,02 н.); V_1, V_2 — объем серной кислоты, израсходованный на титрование общей щелочности соответственно по фенолфталеину (первое титрование) и метиловому оранжевому (второе титрование), дм³; V_3 — объем водной вытяжки, взятый на титрование, дм³.

За результат анализа принимают значение единичного определения общей щелочности.

Допускаемые при вероятности $P = 0,99$ отклонения от аттестованного значения стандартного образца или от среднего арифметического при выборочном повторном анализе в зависимости от молярной концентрации эквивалента бикарбонат-ионов приведены ниже.

Молярная концентрация эквивалента бикарбонат-ионов, моль/дм ³	До 0,0028	От 0,0028 до 0,0050	Свыше 0,0050
Допускаемое отклонение, %.....	7,5	7,5	6,0

5.3. При argentометрическом методе измерения хлорид-ионов молярную концентрацию эквивалента хлорид-ионов $c(\text{Cl}^-)$ (в моль/дм³) вычисляют по формуле

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{AV_1}{V_2},$$

где A — молярная концентрация эквивалента азотнокислого серебра $c(\text{AgNO}_3) = 0,02$ моль/дм³ (0,02 н.); V_1 — объем азотнокислого серебра, израсходованный на титрование хлорид-иона, дм³; V_2 — объем фильтрата водной вытяжки, взятый на титрование, дм³.

За результат анализа принимают значение единичного определения хлорид-иона.

Допускаемые при вероятности $P = 0,99$ отклонения от аттестованного значения стандартного образца или от среднего арифметического при выборочном повторном анализе в зависимости от молярной концентрации эквивалента хлорид-иона приведены ниже.

Молярная концентрация эквивалента хлорид-иона, моль/дм ³	Свыше 0,0006 до 0,0018	От 0,0018 до 0,0056	Свыше 0,0056
Допускаемое отклонение, %.....	12	9	6

5.4. При объемном методе измерения сульфат-ионов $c(1/2 \text{ SO}_4^{2-})$ молярную концентрацию эквивалента сульфат-ионов (в моль/дм³) вычисляют по формуле

$$c(1/2 \text{ SO}_4^{2-}) = \frac{AV_1}{V_2},$$

где A — молярная концентрация эквивалента хлористого бария $c(1/2 \text{ BaCl}_2) = 0,02$ моль/дм³; V_1 — объем хлористого бария, израсходованный на титрование, дм³; V_2 — объем фильтра водной вытяжки, взятый на титрование, дм³.

За результат анализа принимают значение единичного определения сульфат-иона.

Допускаемые при вероятности $P = 0,99$ отклонения от аттестованного значения стандартного образца или от среднего арифметического при выборочном повторном анализе в зависимости от молярной концентрации эквивалента сульфат-иона приведены ниже.

Молярная концентрация эквивалента сульфат-иона, моль/дм ³ ...	Свыше 0,0034 до 0,0070	Свыше 0,0070 до 0,0140	Свыше 0,0140
Допускаемое отклонение, %...	7,5	6	5

5.5. При комплексонометрическом измерении молярные концентрации эквивалентов ионов кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+} (в моль/дм³) вычисляют по формулам:

$$c(1/2\text{Ca}^{2+}) = \frac{A_1V_1^2}{V_3};$$

$$c(1/2\text{Mg}^{2+}) = \frac{A_1V_2^2}{V_3},$$

где A — молярная концентрация трилона Б $c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}) = 0,025$ моль/дм³; V_1, V_2 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование соответственно ионов кальция (первое титрование) и ионов магния (второе титрование), дм³; V_3 — объем водной вытяжки, взятый на титрование, дм³; 2 — коэффициент перевода $c(\text{Ca}^{2+})$ и $c(\text{Mg}^{2+})$ в $c(1/2\text{Ca}^{2+})$ и $c(1/2\text{Mg}^{2+})$.

За результат анализа принимают значение единичного определения ионов кальция и магния.

Допускаемые при вероятности $P = 0,99$ отклонения от аттестованного значения стандартного образца или от среднего

арифметического при выборочном повторном анализе в зависимости от молярной концентрации эквивалента ионов кальция и ионов магния приведены ниже.

Молярная концентрация эквивалента ионов кальция, моль/дм ³	До 0,0100	Свыше 0,0100	до 0,0200	Свыше 0,0200
Допускаемое отклонение, %	7,5	6		6
Молярная концентрация эквивалента ионов магния, моль/дм ³	До 0,0060	Свыше 0,0060 до 0,0120	Свыше 0,0120 до 0,0180	Свыше 0,0180
Допускаемое отклонение, %	9	9	7,5	6

5.6. При пламенно-фотометрическом методе молярную концентрацию эквивалента ионов натрия $c(\text{Na}^+)$ (в моль/дм³) вычисляют по формуле

$$c(\text{Na}^+) = \frac{B}{23,0 \cdot 1000},$$

где B — массовая концентрация ионов натрия в водной вытяжке, мг/дм³ (находят по графику); 23,0 — молярная масса эквивалента иона натрия, г/моль; 1000 — коэффициент пересчета содержания иона натрия из мг в г.

За результат анализа принимают значение единичного определения натрия.

Допускаемые при вероятности $P = 0,99$ отклонения от аттестованного значения стандартного образца или от среднего арифметического при выборочном повторном анализе в зависимости от молярной концентрации эквивалента ионов натрия приведены ниже.

Молярная концентрация ионов натрия, моль/дм ³	Свыше 0,0020 до 0,0060	Свыше 0,0060 до 0,0200	Свыше 0,0200
Допускаемое отклонение, %	9	7,5	6

5.7. Рассчитывают сумму токсичных солей в водной вытяжке вскрышных и вмещающих пород. При использовании расчетного способа суммируют массовые доли анионов и катионов, образующих в породах токсичные соли.

5.7.1. Расчет токсичных бикарбонат-ионов (HCO_3^-) — бикарбонат-ионы (показатель общей щелочности) $c(\text{HCO}_3^-)$, моль/дм³, связывают с ионами кальция $c(1/2 \text{Ca}^{2+})$, моль/дм³; оставшиеся в излишке бикарбонат-ионы (связанные с ионами натрия и магния) токсичны.

5.7.2. Расчет токсичных сульфат-ионов SO_4^{2-} :

бикарбонат-ионы, рассчитанные по количеству серной кислоты, израсходованной на титрование по метиловому оранжевому (второе титрование), связывают с ионами кальция;

оставшиеся в излишке ионы кальция вычитают из общего содержания растворимых в воде сульфат-ионов $c(1/2 \text{ SO}_4^{2-})$ в моль/дм³.

5.7.3. Измеренные (ионы хлора, натрия и магния) и вычисленные (бикарбонат- и сульфат-ионы) молярные концентрации эквивалентов токсичных ионов переводят в их массовые доли (в процентах от массы исследуемых пород). Молярные концентрации эквивалентов токсичных ионов ($1/Z_{\text{ион}}^*$) в их массовые доли ($W_{\text{ион}}$), %, вычисляют по формуле

$$W_{\text{ион}} = \frac{c(1/2 Z_{\text{ион}}^*)M(1/2 Z_{\text{ион}}^*)}{2},$$

где $c(1/2 Z_{\text{ион}}^*)$ — молярная концентрация эквивалента иона в водной вытяжке, моль/дм³; $M(1/2 Z_{\text{ион}}^*)$ — молярная масса эквивалента иона, г/моль; 2 — коэффициент пересчета молярной концентрации эквивалента иона, моль/дм³ в моль/500 см³ (моль/100 г породы).

Числовые значения $M(1/2 Z_{\text{ион}}^*)$ (в г/моль) равны:

20,04 для ионов кальция — $M(1/2 \text{ Ca}^{2+})$;

12,16 для ионов магния — $M(1/2 \text{ Mg}^{2+})$;

23,00 для ионов натрия — $M(\text{Na}^+)$;

35,45 для ионов хлора — $M(\text{Cl}^-)$;

61,02 для бикарбонат-ионов — $M(\text{HCO}_3^-)$;

48,03 для сульфат-ионов — $M(1/2 \text{ SO}_4^{2-})$.

5.7.4. Сумму токсичных солей в породе — ее массовую долю W (в %) вычисляют по формуле

$$W = W\text{Cl}^- + W\text{Na}^+ + W\text{Mg}^{2+} + W\text{HCO}_3^- \text{ (токсичных солей)} + \\ + W\text{SO}_4^{2-} \text{ (токсичных солей)},$$

где $W\text{Cl}^-$, $W\text{Na}^+$ — массовые доли токсичных анионов и катионов, %.

5.8. Рассчитывают сумму токсичных солей, используя графический метод.

Сумму токсичных солей в породах вычисляют по номограмме — по разности между общей суммой солей в водной

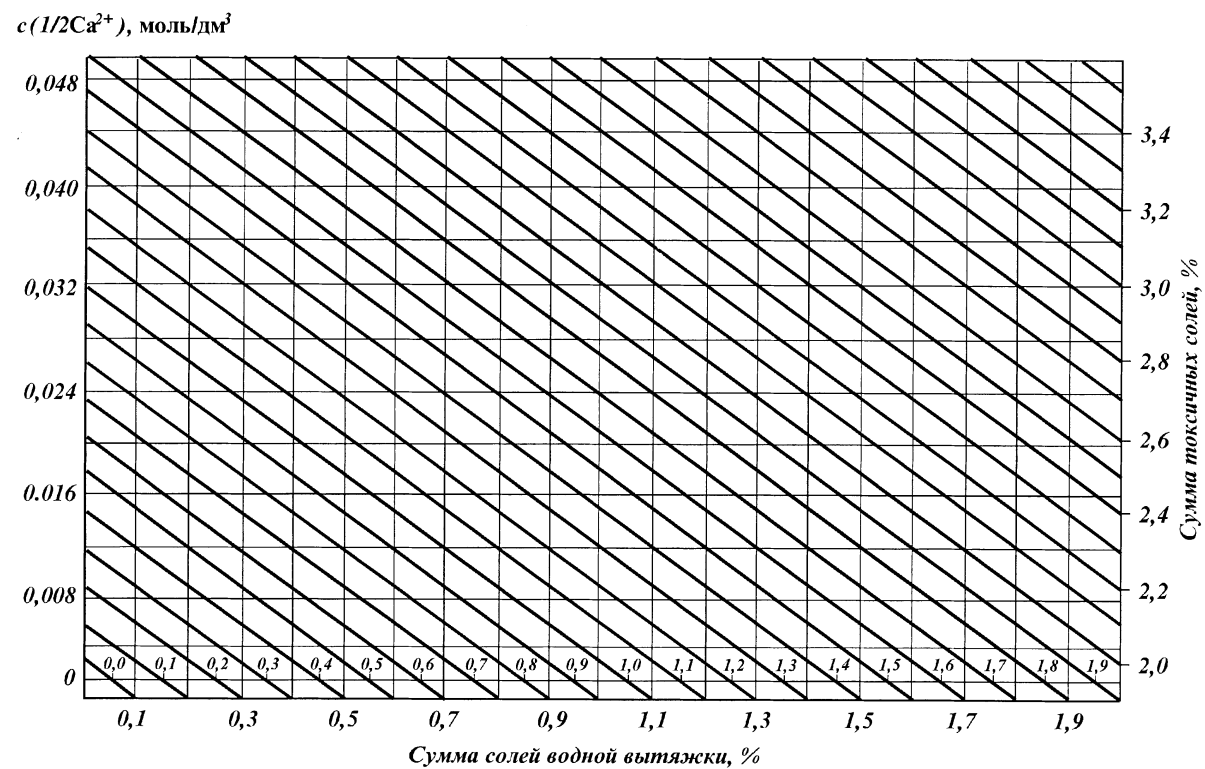


Рис. 6.3. Номограмма для расчета суммы токсичных солей по водным вытяжкам

вытяжке исследуемых пород и наличием в ней нетоксичных соединений — бикарбонатов и сульфатов кальция. Для этого на нижней горизонтальной линии с пометкой *Сумма солей водной вытяжки, %* (массовая доля суммы солей водной вытяжки) находят точку, соответствующую значению этой величины для данной породы (например, 1,5 %).

Если водная вытяжка светлая — раствор не содержит коллоидных частиц, то за сумму солей принимают значение сухого остатка.

При мутной водной вытяжке сумму солей получают расчетным методом, суммируя массовые доли токсичных и нетоксичных ионов.

По оси ординат находят точку, соответствующую молярной концентрации эквивалента ионов кальция Ca^{2+} в водной вытяжке породы (в моль/дм³), например 0,012 моль/дм³. От точки пересечения наклонной линии от 1,5 и горизонтальной линии от 0,012 берут проекцию на верхней горизонтальной линии с пометкой *Сумма токсичных солей, %* (массовая доля суммы токсичных солей). В данном случае это точка с отметкой 1,05 %.

Таким образом, при содержании солей в водной вытяжке 1,5 % на сухую породу и 0,012 моль/дм³ $\text{c}(1/2 \text{Ca}^{2+})$ количество токсичных солей составляет 1,05 %.

При наличии в породе хлоридов кальция, когда ($\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$) меньше Ca^{2+} , отсчет по оси ординат (рис. 6.3) необходимо брать по сумме (моли) ионов ($\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$), которые в этом случае связываются с кальцием.

6.62. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК И СОСТАВА ГРУНТОВЫХ ВОД ДЛЯ ЗАСОЛЕННЫХ ПОЧВ (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ОСТ 4652–76)

Настоящий стандарт распространяется на анализы почв, выполняемых при почвенно-агрохимическом обследовании сельскохозяйственных угодий и проведении полевых опытов с удобрениями и другими средствами химизации.

Метод основан на извлечении растворимых солей из почвы водой при отношении почва : вода — 1 : 5 с последующим

определением в исследуемой вытяжке ионов CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и SO_4^{2-} .

1. ОТБОР ПРОБЫ ПОЧВЫ ДЛЯ АНАЛИЗА

Образцы почвы, поступающие на анализ, должны быть предварительно доведены до воздушно-сухого состояния, измельчены и пропущены через сито с круглыми отверстиями диаметром 2 мм.

Если образец поступает на анализ в коробке, то перед отбором пробы почва должна быть тщательно перемешана ложкой или шпателем на всю глубину коробки. Проба для анализа отбирается ложкой или шпателем не менее чем из пяти разных мест, причем почва должна быть равномерно распространена по площади коробки.

Если образец поступает на анализ в мешках или пакетах, почву высыпают на ровную поверхность, хорошо перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 мм и отбирают ложкой или шпателем пробу для анализа не менее чем из пяти разных мест.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

2.1. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Банки бытовые по ГОСТ 5717–70 или другие технологические емкости из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов.

Кассеты под технологические емкости.

Дозатор для прибавления 150 мл дистиллированной воды.

Погрешность дозирования не более 2 %.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Мешалка лабораторная электромеханическая для перемешивания почвы с водой.

Фильтры бумажные беззольные с "белой лентой" диаметром 15 см по МРТУ 6-09-2411–65.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

2.2. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Пробу почвы массой 30 г взвешивают с погрешностью не более 0,3 г и пересыпают в бытовую банку или другую тех-

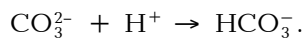
нологическую емкость, установленную в десятипозиционную кассету. Дозируют к навеске почвы 150 мл свежеприготовленной дистиллированной воды и перемешивают содержимое банки в течение 3 мин. Затем полученную суспензию фильтруют через двойной складчатый фильтр ("белая лента") и полученную вытяжку используют для анализа.

3. АНАЛИЗ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

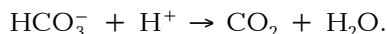
3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ CO_3^{2-} И HCO_3^- (КАРБОНАТНАЯ И БИКАРБОНАТНАЯ ЩЕЛОЧНОСТЬ)

Метод основан на последовательном титровании водной вытяжки раствором серной кислоты сначала до pH 8,3, а затем до pH 4,4.

При титровании до pH 8,3 происходит нейтрализация карбонат-иона до бикарбонат-иона:



При титровании до pH 4,4 происходит нейтрализация бикарбонат-иона:



3.1.1. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

pH-метры: ЛПМ-60М; pH-340 с блоком автоматического титрования БАТ-12ЛМ или pH-121 с блоком автоматического титрования БАТ-15.

Мешалка магнитная для перемешивания раствора при титровании.

Бюретка вместимостью 25 мл по ГОСТ 1770—74.

Дозатор для дозирования 20 мл вытяжки. Погрешность дозирования не более 1 %.

Капельницы для индикаторов, ГОСТ 9876—73.

Стаканы химические вместимостью 100 мл.

Серная кислота, ГОСТ 4204—66, х.ч. или ч.д.а., 0,02 н. титрованный раствор: готовят из фиксанала.

Фенолфталеин: индикатор, ГОСТ 5850—72, 1 %-ный спиртовой раствор.

Метиловый оранжевый; индикатор, ГОСТ 10816—64, 0,1 %-ный водный раствор.

Дистиллированная вода.

3.1.2. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

В химический стакан берут дозатором 20 мл вытяжки, помещают в нее "магнитик" и ставят стакан на магнитную мешалку. В раствор погружают стеклянный электрод сравнения рН-метра и определяют рН вытяжки. Если рН вытяжки ниже 8,3, то отмечают, что нормальных карбонатов нет, и определяют только бикарбонат-ионы, титруя вытяжку 0,02 н. раствором серной кислоты до рН 4,4. В вытяжках с рН > 8,3 определяют оба вида щелочности. Пробу вытяжки сначала титруют 0,02 н. раствором серной кислоты до рН 8,3 и записывают расход кислоты, а затем продолжают титрование до рН 4,4.

При отсутствии рН-метра допускается визуальное установление эквивалентных точек при титровании по фенолфталеину (рН 8,3) и по метиловому оранжевому (рН 4,4). В этом случае к 20 мл вытяжки прибавляют 2 капли 1 %-ного спиртового раствора фенолфталеина. При появлении малиновой окраски вытяжку оттитровывают 0,02 н. раствором серной кислоты до обесцвечивания окраски индикатора. Затем прибавляют 1 каплю 0,1 %-ного водного раствора метилового оранжевого и титруют 0,02 н. раствором серной кислоты до перехода окраски от желтой к оранжевой. Если вытяжка не дает окрашивания с фенолфталеином, это указывает на отсутствие нормальных карбонатов. В этом случае титруют только бикарбонаты, прибавив метиловый оранжевый.

3.1.3. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание CO_3^{2-} (мг-экв на 100 г почвы) в анализируемой почве рассчитывают по формуле

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{Ha100 \cdot 2}{C},$$

где a — объем раствора H_2SO_4 , израсходованный на титрование вытяжки до рН 8,3 мл; H — нормальность раствора H_2SO_4 , мг-экв/мл; C — навеска почвы, соответствующая 20 мл вытяжки (4 г), г; 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы; 2 — коэффициент, учитывающий, что при рН 8,3 карбонат-ион оттитрован только наполовину.

Содержание HCO_3^- (мг-экв/100 г почвы) в анализируемой почве рассчитывают по формуле

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{H(b-a)100}{C},$$

где b — объем раствора H_2SO_4 , израсходованный на титрование вытяжки от рН 8,3 (или ниже при отсутствии карбонат-иона в исходной вытяжке) до рН 4,4 мл.

Общую щелочность анализируемой почвы ($\text{мг} \cdot \text{экв}/100$ г почвы) вычисляют, суммируя содержание CO_3^{2-} и HCO_3^- , или по формуле

$$\text{общая щелочность} = \frac{H(a+b)100}{C}.$$

3.2. МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ Cl^- -ИОНА

Метод основан на титровании ионов хлора азотнокислой ртутью (II), в процессе которого образуется труднодиссоциируемое соединение HgCl_2 .

3.2.1. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Бюретка вместимостью 10 мл, ГОСТ 1770—74.

Азотная кислота, ГОСТ 4461—67, х.ч. или ч.д.а., 0,05 н. раствор.

Спирт этиловый 96 %-ный, ГОСТ 5962—67.

Ртуть (II) азотнокислая, ГОСТ 4520—68.

Натрий хлористый, ГОСТ 4233—66, х.ч., 0,1 н. раствор.

Дифенилкарбазон, ГОСТ ТУ МХП 2636—51, х.ч. или ч.д.а.

Бромфеноловый синий: индикатор, ГОСТ ТУ МГУХП 271—59, ч.д.а.

Дистиллированная вода, ГОСТ 6709—72.

3.2.2. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.2.2.1. Приготавливают 0,02 н. титрованный раствор азотнокислой ртути (II).

Сначала готовят 0,1 н. раствор, для чего 16,68 г соли растворяют в 100 мл дистиллированной воды, содержащей 1,0—1,5 мл концентрированной азотной кислоты, и доводят объем до 1 л дистиллированной водой. Полученный раствор разбавляют в 5 раз и устанавливают его титр по 0,1 н. раствору хлористого натрия.

3.2.2.2. Приготавливают смешанный индикатор — 0,5 г кристаллического дифенилкарбазона и 0,05 г кристаллического бромфенолового синего растворяют в 100 мл 96 %-ного спир-

та. Раствор устойчив в течение 1 мес при хранении его в темной склянке.

3.2.3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

В оттитрованные после определения общей щелочности пробы вытяжки добавляют по 10 капель раствора смешанного индикатора и по 0,5 мл 0,05 н. раствора азотной кислоты для установления pH 3,0–3,5. Затем пробы титруют 0,02 н. раствором азотнокислой ртути до перехода вишнево-розовой окраски в сиренево-фиолетовую.

При проведении анализа нужно соблюдать осторожность, так как в процессе титрования образуется ядовитая соль HgCl_2 (сулема).

3.2.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание Cl^- -иона в анализируемой почве (мг·экв/100 г почвы), рассчитывают по формуле

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{Na \cdot 100}{C},$$

где a — объем раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, израсходованный на титрование, мл; N — нормальность раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, мг·экв/мл; C — навеска почвы, соответствующая 20 мл вытяжки (4 г), г; 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы.

3.3. АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ Cl^- -ИОНА ПО МОРУ

Метод основан на титровании хлор-ионов раствором азотнокислого серебра, в процессе которого ионы серебра связываются ионами хлора в труднорастворимое соединение AgCl .

3.3.1. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Бюретка вместимостью 10 мл, ГОСТ 1770–74.

Пипетка вместимостью 1 мл, ГОСТ 1770–74.

Калий хромовокислый, ГОСТ 4459–75, х.ч. или ч.д.а., 10 %-ный водный раствор.

Серебро азотнокислое, ГОСТ 1277–75.

Натрий хлористый, ГОСТ 4233–66, х.ч. , 0,1 н. раствор. Допускается использование фиксаля.

Дистиллированная вода по ГОСТ 6709–72.

3.3.2. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

Готовят 0,02 н. титрованный раствор азотнокислого серебра — 3,4 г соли растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л в мерной колбе. Титр устанавливают по 0,1 н. раствору хлористого натрия.

3.3.3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

К пробам водной вытяжки, в которых оттитрована общая щелочность, прибавляют по 1 мл раствора K_2CrO_4 и титруют 0,02 н. раствором до появления не исчезающей красно-бурой окраски.

3.3.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание Cl^- -иона в анализируемой пробе рассчитывают по той же формуле, что и при определении хлора меркуриметрическим методом.

3.4. ТРИЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА Ca^{2+}

Метод основан на титровании ионов кальция трилоном Б в сильнощелочной среде в присутствии мурексида в качестве металла-индикатора.

3.4.1. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Мешалка магнитная для перемешивания раствора при титровании.

Бюретка вместимостью 10 мл, ГОСТ 1770—74.

Пипетки вместимостью 1, 2 и 10 мл, ГОСТ 1770—74, или дозаторы. Погрешность дозирования не более 1 %.

Химические стаканы вместимостью 150 мл, ГОСТ 10394—72.

Цилиндр мерный вместимостью 100 мл, ГОСТ 1770—74.

Натр едкий, ГОСТ 4328—66, х.ч. или ч.д.а., 2 н. раствор.

Натрий сернистый, ГОСТ 2053—66, х.ч. или ч.д.а., 2 %-ный раствор.

Гидроксилламин солянокислый, ГОСТ 5456—65, х.ч. или ч.д.а., 5 %-ный раствор.

Мурексид: индикатор, МРТУ 6-09-1254—64, ч.д.а.

Этилендиамин —N, —N, —N' — N'-тетрауксусной кислоты динатриевая соль, 2-водная (трилон Б), ГОСТ 10652—73, х.ч. или ч.д.а.

Магний сернокислый, ГОСТ 4523–67, х.ч.
Натрий хлористый, ГОСТ 4233–66, х.ч. или ч.д.а.
Дистиллированная вода, ГОСТ 6709–72.

3.4.2. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.4.2.1. Готовят индикатор: растирают 5 г мурексида с 95 г хлористого натрия до равномерной окраски. Хранят в склянке из темного стекла.

3.4.2.2. Готовят 0,05 н. раствор сернокислого магния из фиксанала.

3.4.2.3. Готовят 0,05 н. раствор трилона Б: 9,3 г трилона Б растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Титр раствора устанавливают по сернокислому магнию.

3.4.3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

В химический стакан наливают 10 мл вытяжки, помещают в нее "магнитик" и ставят стакан на магнитную мешалку. Добавляют к вытяжке 60–70 мл дистиллированной воды, 0,5 мл 5 %-ного раствора гидроксиламина, 2 мл 2 н. раствора едкого натра и 0,5 мл 2 %-ного раствора сернистого натрия при непрерывном перемешивании раствора в стакане магнитной мешалкой. Затем добавляют 10–15 мг индикатора и титруют 0,05 н. раствором трилона Б до перехода розовой окраски в лиловую.

3.4.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание иона Ca^{2+} в анализируемой почве (мг-экв/100 г почвы) рассчитывают по формуле

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{aH100}{C},$$

где a — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл; H — нормальность раствора трилона Б, мг-экв/мл; C — навеска почвы, соответствующая 10 мл вытяжки (2 г); 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы.

3.5. ТРИЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММЫ ИОНОВ Ca^{2+} И Mg^{2+}

Метод основан на титровании ионов кальция и магния трилоном Б в растворе аммиачного буфера в присутствии хромогена черного в качестве металла-индикатора.

3.5.1. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Мешалка магнитная для перемешивания растворов при титровании.

Бюретка вместимостью 10 мл, ГОСТ 1770—74.

Пипетки, ГОСТ 1770—74, или дозаторы вместимостью 1; 5 и 10 мл. Погрешность дозирования 1 %.

Стаканы химические вместимостью 150 мл, ГОСТ 10394—72.

Аммоний хлористый ГОСТ 3773—72, ч.д.а. или х.ч.

Аммиак водный, ГОСТ 3760—64, х.ч. или ч.д.а., 25 %-ный раствор.

Натрий сернистый, ГОСТ 2053—66, х.ч. или ч.д.а., 2 %-ный раствор.

Гидроксиламин солянокислый, ГОСТ 5456—65, х.ч. или ч.д.а., 5 %-ный раствор.

Хромоген черный; индикатор, ТУ МХП 3498—52.

Натрий хлористый, ГОСТ 4233—66, х.ч. или ч.д.а.

Магний сернокислый, ГОСТ 4523—67, х.ч.

Этилендиамин — N, — N, — N', — N'-тетрауксусной кислоты динатриевая соль, 2-водная (трилон Б), ГОСТ 10652—73, х.ч. или ч.д.а.

Дистиллированная вода, ГОСТ 6709—72.

3.5.2. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.5.2.1. Готовят хлоридно-аммиачный буферный раствор: 20 г аммония хлористого растворяют в 100 мл дистиллированной воды, добавляют 100 мл 25 %-ного аммиака и доводят дистиллированной водой до 1 л.

3.5.2.2. Готовят индикаторную смесь: 5 г хромогена черного растирают с 95 г хлористого натрия до равномерной окраски. Хранят в склянке из темного стекла.

3.5.2.3. Готовят 0,05 н. раствор сернокислого магния по пункту 3.4.2.2 настоящего стандарта.

3.5.2.4. Готовят 0,05 н. раствор трилона Б по пункту 3.4.2.3 настоящего стандарта.

3.5.3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

В химический стакан наливают 10 мл вытяжки, помещают в нее "магнитик" и ставят стакан на магнитную мешалку. Добавляют к вытяжке 5 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, 0,5 мл 2 %-ного раствора сернистого натрия и

0,5 мл 5 %-ного раствора гидроксиламина. Затем добавляют 10–15 мг индикаторной смеси и титруют сумму ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} 0,05 н. раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски в сине-голубую.

3.5.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты титрования суммы ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и ионов Ca^{2+} используют для расчета содержания ионов Mg^{2+} (мг-экв/100 г почвы). Расчет проводят по следующей формуле:

$$c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{(b-a)H100}{C},$$

где b — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование суммы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, мл; a — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование Ca^{2+} , мл; H — нормальность трилона Б, мг-экв/мл; C — навеска почвы, соответствующая 10 мл вытяжки (2 г); 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы.

3.6. ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Na^+ И K^+

Метод основан на пламенно-фотометрическом принципе определения натрия.

3.6.1. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Пламенный фотометр. Допустимо использование пламен: пропан-бутан — воздух, сетевой газ — воздух, бензин — воздух.

Стаканы химические вместимостью 50 мл, ГОСТ 10394–72.

Колбы мерные вместимостью 250 и 1000 мл, ГОСТ 1770–74.

Цилиндры мерные вместимостью 100 мл, ГОСТ 1770–74.

Натрий хлористый, ГОСТ 4233–66, х.ч.

Калий хлористый, ГОСТ 4234–69, х.ч.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709–72.

3.6.2. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.6.2.1. Готовят исходный образцовый раствор натрия и калия:

29,225 г хлористого натрия и 13,638 г хлористого калия взвешивают с погрешностью не более 0,002 г;

обе навески растворяют в дистиллированной воде и доводят объем полученного раствора до 1 л в мерной колбе.

Полученный образцовый раствор имеет концентрацию 0,5 н. по хлористому натрию и 0,25 н. по хлористому калию, что соответствует 250 мг-экв натрия и 125 мг-экв калия на 100 г почвы.

3.6.2.2. Готовят рабочую шкалу образцовых растворов, используемую для калибровки пламенного фотометра: в мерные колбы вместимостью 250 мл отбирают количества исходного образцового раствора, указанные в табл. 6.80.

Таблица 6.80

Номер образцового раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем исходного образцового раствора, мл	0	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0
Содержание натрия, мг-экв/100 г почвы	0	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0
Содержание калия, мг-экв/100 г почвы	0	0,5	1,5	2,5	3,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0

Объемы растворов в колбах доводят до метки дистиллированной водой.

3.6.3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Определение натрия и калия проводят на пламенном фотометре, распыляя анализируемые вытяжки в пламя. Натрий определяют, используя светофильтр, пропускающий аналитические линии 589,0 и 589,9 нм, калий — 766,5 и 769,9 нм.

3.6.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание натрия и калия в анализируемых почвах находят по рабочей шкале образцовых растворов (в мг-экв на 100 г почвы). Если вытяжку перед анализом разбавляли, то найденное значение увеличивают во столько раз, во сколько была разбавлена вытяжка.

3.7. ВЕСОВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА

Метод основан на осаждении сульфат-иона хлористым барием и взвешивании прокаленного осадка в виде BaSO_4 .

3.7.1. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Баня водяная.

Печь муфельная.

Воронки для фильтрования.

Эксикатор.

Стаканы химические вместимостью 50 мл, ГОСТ 10394—72.

Пипетки вместимостью 1,5 и 10 мл, ГОСТ 1770—74.

Цилиндр мерный вместимостью 50 мл, ГОСТ 1770—74.

Тигли фарфоровые.

Фильтры бумажные беззольные "синяя лента" диаметром 9 см, МРТУ 6-09-2411-65.

Барий хлористый, ГОСТ 4108—72, х.ч. или ч.д.а., 10 %-ный раствор.

Соляная кислота, ГОСТ 3118—67, х.ч. или ч.д.а., разбавленная 1 : 3.

Серная кислота, ГОСТ 4204—66, х.ч. или ч.д.а., 10 %-ный раствор.

Метилловый красный: индикатор, ГОСТ 5853—51.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

3.7.2. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

В зависимости от содержания SO_4^{2-} в химический стакан наливают 5—50 мл вытяжки. При большом содержании SO_4^{2-} в засоленных сульфатами почвах из раствора предварительно выделяют полуторные окислы аммиачным способом. Затем фильтрат подкисляют соляной кислотой по метиловому красному до кислой реакции, добавляют еще 1 мл разбавленного раствора соляной кислоты и нагревают до кипения. К нагретой пробе прибавляют по каплям 2, 5, 10 мл (в зависимости от степени помутнения раствора) горячего раствора BaCl_2 , тщательно размешивая раствор палочкой после каждой капли осадителя. Покрывают стаканы часовым стеклом и ставят на кипящую водяную баню на 2—3 ч для выкристаллизовывания и отстаивания осадка, после чего делают пробу на полноту осаждения.

Если осадок едва заметен, то время отстаивания увеличивают до 12—24 ч. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, подкисленной HCl , до прекращения реакции на барий (10 %-ный раствор H_2SO_4). Фильтр с осадком подсуши-

вают на воронке, помещают во взвешенный фарфоровый тигель и ставят в холодную муфельную печь. Осадок прокаливают в течение 30 мин при температуре 700–750 °С, выше 800 °С осадок разлагается. Затем тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают (точность взвешивания 0,0005 г). Для достижения постоянной массы осадок снова прокаливают при той же температуре 20 мин и после охлаждения взвешивают.

3.7.3. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание SO_4^{2-} в анализируемых почвах (мг · экв/100 г почвы) рассчитывают по формуле:

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{a \cdot 1000 \cdot 100}{116,7C},$$

где a — масса осадка BaSO_4 , г; C — навеска, соответствующая объему взятой для анализа вытяжки, г; 1000 — коэффициент пересчета г в мг; 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы; 116,7 — значение мг · экв BaSO_4 , мг.

3.8. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА SO_4^{2-} ПО АЙДИНЯНУ

Метод основан на титровании сульфат-ионов раствором хлористого бария в присутствии нитхромазо в качестве металлоиндикатора.

3.8.1. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Микробюретки вместимостью 10 мл с ценой деления 0,02 мл, ГОСТ 1770–74.

Колбы конические вместимостью 100 мл, ГОСТ 10394–72.

Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 мл, ГОСТ 1770–74.

Пипетки вместимостью 10 и 50 мл, ГОСТ 1770–74, или дозаторы.

Цилиндры вместимостью 25 мл, ГОСТ 1770–74.

Колонки стеклянные для катионита длиной 47 см и диаметром 1,5 см или воронки Нуча № 1 и 2 (высота 70 мм, диаметр 27 мм, объем 40 мл).

Штативы металлические для воронок Нуча.

Капельница для индикатора.

Барий хлористый, ГОСТ 4108–72, х.ч. или ч.д.а.

Нитхромазо: индикатор, МРТУ 6-09-6514–70, ч.д.а., 0,1 %-ный водный раствор.

Катионит КУ-2 или КУ-2-8.
Соляная кислота, ГОСТ 3118–67, 5 %-ный раствор.
Азотнокислое серебро, ГОСТ 1277–75, ч.д.а., 1 %-ный водный раствор.
Серная кислота: фиксанал, МРТУ 6-09-1678–64.
Ацетон, ГОСТ 2603–71, ч.д.а.
Натрий хлористый, ГОСТ 4233–66, ч.д.а., 0,5 %-ный водный раствор.
Спирт этиловый 96 %-ный, ГОСТ 5962–67.
Универсальная индикаторная бумага, ТУ МХП ОРУ 76–56.
Дистиллированная вода, ГОСТ 6709–72.

3.8.2. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.8.2.1. Готовят 0,02 н. раствор хлористого бария: 2,081 г BaCl_2 или 2,443 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до 1 л. Титр раствора проверяют по 0,02 н. раствору H_2SO_4 , приготовленному из фиксанала.

3.8.2.2. Подготавливают ионообменные колонки, 8–10 г Н-катионита, предварительно очищенного от примесей обработкой 5 %-ным раствором HCl и отмытого от ионов хлора дистиллированной водой, помещают в стеклянную колонку. Верхний конец колонки расширен в виде воронки, а нижний – сужен над краном. В это суженное место закладывается стеклянная вата для удержания катионита, который засыпается сверху до основания воронки. Вместо стеклянных колонок можно использовать воронки со стеклянным фильтром (воронки Нуча № 1 или 2). На дно воронки помещается бумажный фильтр “красная лента”. После каждого определения сульфат-ионов катионит в колонке необходимо заменять или регенерировать. Для регенерации через каждую колонку с катионитом пропускают примерно 150–200 мл 5 %-ного раствора HCl , а затем отмывают смолу дистиллированной водой до pH 5,0 или до исчезновения реакции на хлор-ион (проба с AgNO_3). В заряженных колонках катионит должен сохраняться во влажном состоянии.

3.8.3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

40–50 мл водной вытяжки пропускают через колонку с Н-катионитом. При сильном засолении почв 10–50 мл вытяжки предварительно разбавляют дистиллированной водой в 2–10 раз в мерной колбе вместимостью 100 мл, а затем часть разбавленного раствора (40–50 мл) пропускают через катиони-

товую колонку. Первую порцию фильтрата не используют (10–15 мл), 10 мл последующего фильтрата помещают в коническую колбу вместимостью 100 мл, добавляют ацетон или спирт в количестве, равном объему титруемого раствора. Затем прибавляют 1 каплю раствора нитхромазо и титруют раствором BaCl_2 из микробюретки до перехода окраски раствора из фиолетовой в голубую. Титрование следует вначале проводить медленно, прибавляя раствор соли по каплям и тщательно перемешивая. Появляющаяся в отдельных случаях голубая окраска раствора от первых капель BaCl_2 через 30–40 с снова переходит в фиолетовую. Конец титрования отличается четким переходом фиолетовой окраски в голубую, не изменяющуюся в течение 1–2 мин.

3.8.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание SO_4^{2-} в анализируемых почвах ($\text{мг} \cdot \text{экв}/100 \text{ г}$ почвы) рассчитывают по формуле

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{aH100}{116,7C},$$

где a — объем раствора BaCl_2 , израсходованный на титрование, мл; H — нормальность раствора BaCl_2 , $\text{мг} \cdot \text{экв}/\text{мл}$; C — навеска почвы, соответствующая взятому на анализ объему фильтрата, г; 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы.

3.9. ВЕСОВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ СУММЫ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ (СУХОЙ ОСТАТОК)

Метод основан на весовом определении суммы водорастворимых веществ после выпаривания пробы вытяжки на водяной бане.

3.9.1. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ

Стаканы химические вместимостью 50 мл, ГОСТ 10394–72.

Цилиндр мерный вместимостью 25 мл, ГОСТ 1770–74.

Баня водяная.

Эксикатор.

Термостат с автоматической регулировкой температуры.

3.9.2. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

25 мл водной вытяжки берут в сухой химический стакан, предварительно взвешенный на аналитических весах с погрешностью не более 0,001 г. Ставят стакан на водяную баню и выпаривают содержимое досуха. Остаток сушат в термостате при температуре 105 °С в течение 3 ч, после чего охлаждают в эксикаторе и взвешивают стакан с остатком на аналитических весах.

3.9.3. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Общая сумма водорастворимых веществ (сухой остаток, %) рассчитывается по формуле

$$X = \frac{(a - b)100}{C},$$

где a — масса стакана с сухим остатком, г; b — масса стакана, г; C — навеска почвы, соответствующая объему вытяжки, взятому для выпаривания, г; 100 — коэффициент пересчета, %.

4. АНАЛИЗ ГРУНТОВЫХ ВОД. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Грунтовую воду пресную или слабоминерализованную анализируют точно так же, как и водную вытяжку. Для определения CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} и плотного остатка отбирают пробы по 20 мл, для определения Ca^{2+} и суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} — по 10 мл.

Минерализованные грунтовые воды разбавляют согласно качественной реакции на хлор.

В пробирку берут небольшое количество грунтовой воды, подкисляют 2–3 каплями HNO_3 и прибавляют 1 %-ный раствор AgNO_3 . При появлении быстро выпадающего осадка — пробы грунтовой воды разбавляют в 50 раз, если появляется сильная муть, то — в 25 раз; при появлении опалесценции — в 10 раз. После разбавления отбирают пробы по 50 мл для определения Cl^- , Ca^{2+} и суммы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. Для определения CO_3^{2-} и HCO_3^- отбирают неразбавленные пробы по 20 мл.

Содержание ионов (мг-экв/л) для неразбавленных проб, анализируемых объемными методами, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{aH1000}{b},$$

где X — концентрация иона в анализируемой воде, мг · экв/л;
 a — объем раствора, израсходованного на титрование иона в анализируемой пробе воды, мл; H — нормальность раствора, использованного для титрования пробы воды, мг · экв/мл;
 b — объем пробы, взятый для титрования, мл; 1000 — коэффициент пересчета на литр анализируемой воды.

Содержание иона SO_4^{2-} (мг · экв/л) для неразбавленных проб, анализируемых весовым методом, рассчитывают по формуле

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{a1000 \cdot 1000}{116,7b},$$

где a — масса осадка BaSO_4 , г; b — объем пробы воды, взятой для анализа, мл; 1000 — коэффициент пересчета г в мг; 1000 — коэффициент пересчета на 1 л анализируемой воды; 116,7 — значение мг · экв BaSO_4 , мг.

Содержание плотного остатка (г/л) воды рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(a - b)1000}{C},$$

где a — масса стакана с плотным остатком, г; b — масса стакана, г; C — объем пробы воды, взятый для выпаривания, мл; 1000 — коэффициент пересчета на 1 л воды.

Если перед анализом пробы воды разбавлялись водой, то при расчете результатов пользуются приведенными выше формулами, подставляя в знаменатель объем неразбавленной пробы воды (мл), который находят по следующей формуле:

$$b = \frac{b_1 b_3}{b_2},$$

где b_1 — объем анализируемой воды, взятый для разбавления, мл; b_2 — объем, до которого анализируемая вода разбавлялась дистиллированной водой, мл; b_3 — объем разбавленной воды, взятый для определения данного иона, мл.

6.63. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26213–91)

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический и гравиметрический методы определения органического вещества в почвах, вскрывших и вмещающих породах.

Общие требования к проведению анализов по ГОСТ 29269.

6.63.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПО МЕТОДУ ТЮРИНА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО

Метод основан на окислении органического вещества раствором двуххромовокислого калия в серной кислоте и последующем определении трехвалентного хрома, эквивалентного содержанию органического вещества, на фотоэлектроколориметре.

Метод не пригоден для проб с массовой долей хлорида более 0,6 % и проб с массовой долей органического вещества более 15 %.

Предельные значения относительной погрешности результатов анализа для двусторонней доверительной вероятности $P = 0,95$ указаны ниже.

Массовая доля органического вещества, % (отн.)	До 3	Свыше 3 до 5	Свыше 5 до 15
Предельное значение относительной погрешности результатов анализа	20	15	10

1. ОТБОР ПРОБ

1.1. Отбор проб проводят по ГОСТ 28168, ГОСТ 17.4.3.01 и ГОСТ 17.4.4.02 — в зависимости от целей исследований.

1.2. Из размолотой почвы или породы отбирают представительную пробу массой 3–5 г для тонкого измельчения. Перед измельчением из пробы удаляют пинцетом видимые невооруженным глазом неразложившиеся корни и растительные остатки. Затем пробу полностью измельчают и пропускают через плетеное сито с отверстиями диаметром 0,25 мм. Для тонкого измельчения используют ступки и измельчительные устройства из фарфора, стали и других твердых материалов.

2. АППАРАТУРА И РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр.

Баня водяная.

Весы торсионные или другие с погрешностью не более 1 мкг.

Пробирки стеклянные термостойкие вместимостью 50 см³, ГОСТ 23932.

Штатив для пробирок.

Бюретка или дозатор для отмеривания 10 см³ хромовой смеси.

Палочки стеклянные длиной 30 см.

Цилиндр или дозатор для отмеривания 40 см³ воды.

Груша резиновая со стеклянной трубкой или устройство для барботации.

Бюретка вместимостью 50 см³.

Колбы мерные вместимостью 1 дм³.

Кружка фарфоровая вместимостью 2 дм³.

Колба коническая вместимостью 1 дм³.

Колбы конические или технологические емкости вместимостью не менее 100 см³.

Аммоний-железо (II) сернокислый (соль Мора), ГОСТ 4208, или железо (II) сернокислое 7-водное, ГОСТ 4148.

Калия гидроокись, ГОСТ 24363.

Калий двуххромовокислый, ГОСТ 4220.

Калий марганцовокислый, стандарт-титр для приготовления раствора концентрации $c(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ (0,1 н.).

Натрий сернистокислый, ГОСТ 195, или натрий сульфит 7-водный, ТУ 6-06 – 5313.

Кислота серная, ГОСТ 4204, концентрированная, и раствор концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль/дм}^3$.

Вода дистиллированная.

Фильтры обеззоленные, "синяя лента".

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ХРОМОВОЙ СМЕСИ

(40,0 ± 0,1) г тонкоизмельченного двуххромовокислого калия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в воде, доводя объем до метки, и переливают в фарфоровую кружку. К приготовленному раствору добавляют порциями по 100 см³ с интервалом в 10–15 мин 1 дм³ концентрирован-

ной серной кислоты. Кружку с раствором накрывают стеклом и оставляют до полного охлаждения.

Раствор хранят в склянке из темного стекла.

3.2. Приготовление раствора восстановителя — раствора соли Мора концентрации $c[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \pm 0,1$ моль/дм³ или раствора железа (II) сернокислого 7-водного концентрации $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,1$ моль/дм³.

(40,0 ± 0,1) г соли Мора или (27,8 ± 0,1) г 7-водного сернокислого железа (II) растворяют в 700 см³ раствора серной кислоты концентрации $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/дм³, фильтруют через двойной складчатый фильтр в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят объем до метки водой.

Концентрацию раствора проверяют титрованием по раствору марганцовокислого калия концентрации $c(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,1$ моль/дм³, приготовленному из стандарт-титра. Для титрования в три конические колбы отмеривают с помощью бюретки по 10 см³ приготовленного раствора восстановителя, по 1 см³ концентрированной серной кислоты, 50 см³ воды и титруют раствором марганцовокислого калия концентрации 0,1 моль/дм³ до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Для вычисления коэффициента поправки используют среднее арифметическое значение результатов трех титрований.

Коэффициент поправки вычисляют по уравнению

$$K = V_1/V,$$

где V_1 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см³; V — объем раствора восстановителя, отобранный для титрования, см³.

Раствор хранят в бутылки из темного стекла, к которой с помощью сифона присоединяют бюретку. Для предохранения раствора от окисления кислородом воздуха к бутылки присоединяют склянку Тищенко с щелочным раствором сернистокислого натрия. Коэффициент поправки проверяют не реже чем через 3 дня.

3.3. Приготовление щелочного раствора сернистокислого натрия.

(40,0 ± 0,1) г безводного или (80,0 ± 0,1) г 7-водного сернистокислого натрия растворяют в 700 см³ воды. (10,0 ± 0,1) г гидроокиси калия растворяют в 300 см³ воды. Приготовленные растворы смешивают.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Массу пробы почвы или породы для анализа определяют исходя из предполагаемого содержания органического вещества, значения которого указаны ниже.

Массовая доля органического вещества, %.....	До 2	2–1	1–7	Свыше 7
Масса пробы для анализа, мг.....	500–700	250–350	100–200	50–100

Пробы почвы или породы взвешивают с погрешностью не более 1 мг и помещают в пробирки, установленные в штативы. К пробам добавляют по 10 см³ хромовой смеси. В каждую пробирку помещают стеклянную палочку и тщательно перемешивают пробу с хромовой смесью. Затем штативы с пробирками опускают в кипящую водяную баню. Уровень воды в бане должен быть на 2–3 см выше уровня хромовой смеси в пробирках. Продолжительность нагревания суспензий 1 ч с момента закипания воды в бане после погружения в нее пробирок. Содержимое пробирок перемешивают стеклянными палочками через каждые 20 мин. По истечении 1 ч штативы с пробирками помещают в водяную баню с холодной водой. После охлаждения в пробирки добавляют по 10 см³ воды. Затем из пробирок вынимают палочки, тщательно перемешивают суспензии барботацией воздуха и оставляют для оседания твердых частиц и полного осветления надосадочной части раствора. Вместо отстаивания допускается проводить фильтрование суспензий через беззольные фильтры ("синяя лента").

4.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ СРАВНЕНИЯ

В девять пробирок наливают по 10 см³ хромовой смеси и нагревают их в течение 1 ч в кипящей водяной бане вместе с анализируемыми пробами. После охлаждения в пробирки

Таблица 6.81

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем воды, см ³	10	38	36	32	30	25	20	15	10
Объем раствора восстановителя, см ³	0	2	4	8	10	15	20	25	30
Масса органического вещества, эквивалентная объему восстановителя в растворе сравнения, мг	0	1,03	2,07	4,14	5,17	7,76	10,3	12,9	15,5

приливают указанные в табл. 6.81 объемы дистиллированной воды и раствора восстановителя. Растворы тщательно перемешивают барботацией воздуха.

4.3. ФОТОМЕТРИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ

Фотометрирование растворов проводят в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 1–2 см, используя раствор сравнения № 1 при длине волны 590 нм или оранжево-красный светофильтр с максимумом пропускания в области 560–600 нм. Растворы в кювету фотоэлектроколориметра переносят осторожно, не взмучивая осадка.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Массу органического вещества в анализируемой пробе определяют по градуировочному графику. При построении градуировочного графика по оси абсцисс откладывают массу органического вещества в миллиграммах, соответствующую объему восстановителя в растворе сравнения, а по оси ординат — соответствующее показание прибора.

5.2. Массовую долю органического вещества (%) вычисляют по уравнению

$$X = \frac{mK}{m_1} 100,$$

где m — масса органического вещества в анализируемой пробе, найденная по графику, мг; K — коэффициент поправки концентрации восстановителя; m_1 — масса пробы, мг; 100 — коэффициент пересчета в проценты.

5.3. Допускаемые относительные отклонения от аттестованного значения стандартного образца для двусторонней доверительной вероятности $P = 0,95$ указаны ниже.

Массовая доля органического вещества, %	До 3	Свыше 3 до 5	Свыше 5 до 15
Допускаемое отклонение, %.....	20	15	10

6.63.2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ТОРФЯНЫХ И ОТОРФОВАННЫХ ГОРИЗОНТАХ ПОЧВ

Метод основан на определении потери массы пробы после прокаливании при температуре 525 °С.

1. ОТБОР ПРОБ

Отбор проб для анализа проводят по ГОСТ 28168; ГОСТ 17.4.3.01 и ГОСТ 17.4.4.02 — в зависимости от целей исследований.

2. АППАРАТУРА И РЕАКТИВЫ, ГОСТ 27784

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ, ГОСТ 27784

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА, ГОСТ 27784

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Массовую долю зольности торфяных, оторфованных и других органических горизонтов почв (в %) вычисляют по ГОСТ 27784.

5.2. Массовую долю органического вещества (в %) вычисляют по формуле

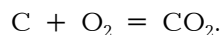
$$X = (100 - m),$$

где m — массовая доля зольности, %.

5.3. Контроль точности результатов анализов проводят по ГОСТ 27784.

6.63.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА СУХИМ СЖИГАНИЕМ

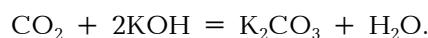
При сжигании навески почвы в токе кислорода при температуре 950 °С или выше углерод окисляется до двуокиси по уравнению



Выделившийся углекислый газ количественно учитывают весовым или объемным методом и перечисляют на содержание углерода.

Газообъемное определение углерода проводят с помощью газоанализатора ГОУ-1, который используют при определе-

нии содержания углерода в стали и чугуна, а также может быть применен при анализе почв. С помощью этого аппарата сначала измеряют объем смеси $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ после сжигания углерода, затем газовую смесь переводят в поглотительный сосуд с раствором КОН, который поглощает CO_2 :



Оставшийся кислород переводят в газоизмерительную бюретку (эвдиометр) и по разности между первоначальным объемом газов и объемом, полученным после поглощения CO_2 , находят по шкале бюретки содержание углерода (%) в навеске.

1. УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА ГАЗООБЪЕМНЫМ МЕТОДОМ

Газоанализатор ГОУ-1 является частью установки для определения углерода (рис. 6.4).

Установка состоит из газометра 1, наполненного кислородом, двух промывных склянок 2 и 3, одна из которых (2) наполнена 4 %-ным раствором KMnO_4 в 40 %-ном растворе КОН, другая (3) — концентрированной серной кислотой. Щелочной раствор с перманганатом служит для очистки кислорода от примеси CO_2 и органических соединений, серная кислота — для высушивания O_2 .

Очищенный и высушенный кислород поступает через кран 4 в фарфоровую трубку 5 для сжигания. Для этой цели используют неглазированные и газонепроницаемые трубки № 7 или 8 длиной 750 мм с внутренним диаметром 18—20 мм. Концы трубки должны выступать из печи не менее чем на 160 мм с каждой стороны. Стеклянным краном 4 регулируют скорость поступления кислорода в трубку для сжигания.

Трубку помещают в электрическую печь 6, обеспечивающую температуру нагрева 950—1000 °С. Печь включают через трансформатор с терморегулятором 7 в сеть переменного тока.

Газообразные продукты сгорания органических веществ почвы вместе с избытком кислорода поступают из трубки для сжигания, в которую помещают PbCrO_4 для поглощения окислов Cl и S, через хлоркальциевую трубку 8, заполненную стеклянной ватой для задержания пылеобразных продуктов сгорания, в змеевиковый холодильник 9 и после охлаждения в нем — в газоизмерительную бюретку 10.

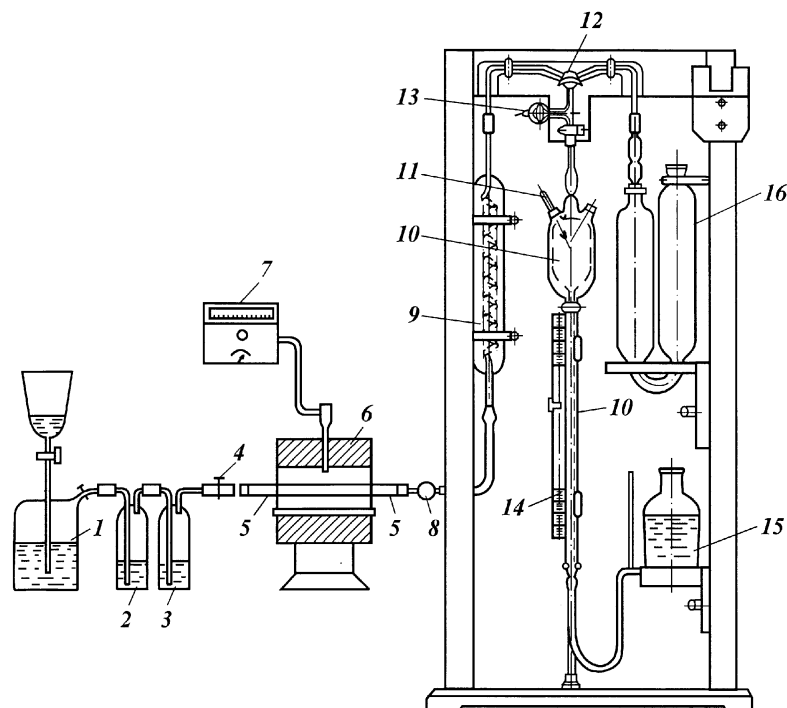


Рис. 6.4. Схема установки для определения углерода газообъемным методом

Газоизмерительная бюретка (эвдиометр) представляет собой узкий цилиндрический сосуд с расширением в верхней части. Бюретка имеет двойные стенки, между которыми через специальное отверстие в верхней части наливают воду. Образующаяся водяная рубашка служит для поддержания постоянной температуры газа в бюретке. Бюретка снабжена термометром 11 с пределом измерения $0-45^{\circ}\text{C}$, помещенным в ее верхней части.

Верхняя часть бюретки соединена резиновой трубкой с крановой гребенкой, которая имеет центральный трехходовой кран 12 и боковой кран 13. С помощью трехходового крана бюретка может соединяться с холодильником 9, поглощающим сосудом 16 и атмосферой. Одноходовой кран соединяет газоизмерительную бюретку лишь с атмосферой. Стекланный затвор (пустотелый поплавок) запирает верхнее выходное отверстие бюретки при ее заполнении жидкостью.

Узкая нижняя часть бюретки имеет шкалу 14, при помощи которой отсчитывают измеряемые объемы. Деления шкалы рассчитаны таким образом, что соответствуют непосредственно содержанию углерода (%) в определенной навеске вещества, равной 1 г. Шкала должна обязательно соответствовать бюретке, для которой она предназначена; перенос ее на другую бюретку не допускается¹.

При измерении объема газа вводят поправку на температуру и атмосферное давление по специальной табл. 6.82.

Уравнительная склянка 15 служит для перекачивания газовой смеси из газоизмерительной бюретки в поглотитель. Склянка заполняется окрашенным 2 %-ным раствором H_2SO_4 в таком объеме, чтобы уровень жидкости в ней при нижнем положении склянки совпадал с нулевым делением шкалы и меткой на бюретке.

Поглотительный сосуд 16 заполнен 40 %-ным раствором КОН. Поглотитель снабжен автоматическими затворами-

Таблица 6.82

Поправки на атмосферное давление и температуру к газометрическому определению углерода

Атмосферное давление, кПа (мм. рт. ст.)	Температура в эвдиометре, °С						
	18	19	20	21	22	23	24
97,32(730)	0,9507	0,9462	0,9415	0,9369	0,9322	0,9274	0,9226
97,59(732)	0,9534	0,9488	0,9442	0,9395	0,9348	0,9300	0,9252
97,86(734)	0,9561	0,9515	0,9468	0,9421	0,9374	0,9326	0,9278
98,12(736)	0,9587	0,9541	0,9495	0,9448	0,9400	0,9352	0,9304
98,39(738)	0,9614	0,9568	0,9521	0,9474	0,9427	0,9379	0,9330
98,65(740)	0,9640	0,9594	0,9548	0,9500	0,9453	0,9405	0,9356
98,92(742)	0,9667	0,9621	0,9574	0,9527	0,9479	0,9431	0,9382
99,19(744)	0,9694	0,9647	0,9600	0,9553	0,9505	0,9457	0,9408
99,45(746)	0,9720	0,9674	0,9627	0,9579	0,9532	0,9483	0,9434
99,72(748)	0,9747	0,9700	0,9653	0,9606	0,9558	0,9509	0,9460
99,99(750)	0,9774	0,9727	0,9680	0,9632	0,9584	0,9535	0,9486
100,26(752)	0,9800	0,9753	0,9706	0,9659	0,9601	0,9562	0,9502
100,52(754)	0,9827	0,9780	0,9733	0,9685	0,9637	0,9588	0,9538
100,79(756)	0,9854	0,9806	0,9759	0,9711	0,9663	0,9614	0,9564
101,06(758)	0,9880	0,9833	0,9785	0,9738	0,9689	0,9640	0,9591
101,32(760)	0,9907	0,9860	0,9812	0,9764	0,9715	0,9666	0,9617
101,59(762)	0,9933	0,9886	0,9838	0,9790	0,9742	0,9692	0,9643
101,86(764)	0,9960	0,9913	0,9865	0,9817	0,9768	0,9719	0,9669
101,12(766)	0,9987	0,9939	0,9801	0,9843	0,9794	0,9745	0,9695
102,39(768)	1,0013	0,9966	0,9918	0,9869	0,9820	0,9771	0,9721
102,66(770)	1,0040	0,9992	0,9944	0,9896	0,9847	0,9797	0,9747

¹По ГОСТ 10713—63 газоанализатор ГОУ-1 выпускается с измерительной бюреткой № 2 для измерения содержания углерода в пределах 0—1,5 %. По требованию заказчика ГОУ-1 может быть изготовлен с бюреткой № 3 для измерения содержания углерода от 0 до 4,5 %, что более пригодно для анализа почв.

Продолжение табл. 6.82

Атмосферное давление, кПа (мм. рт. ст.)	Температура в эвдиометре, °С					
	25	26	27	28	29	30
97,32(730)	0,9177	0,9127	0,9077	0,9026	0,8975	0,8922
97,59(732)	0,9203	0,9153	0,9108	0,9052	0,9000	0,8948
97,86(734)	0,9229	0,9179	0,9129	0,9078	0,9026	0,8974
98,12(736)	0,9255	0,9205	0,9155	0,9103	0,9052	0,8999
98,39(738)	0,9281	0,9231	0,9180	0,9129	0,9077	0,9025
98,65(740)	0,9307	0,9257	0,9206	0,9155	0,9103	0,9050
98,92(742)	0,9333	0,9288	0,9232	0,9181	0,9129	0,9076
99,19(744)	0,9359	0,9309	0,9252	0,9206	0,9154	0,9101
99,45(746)	0,9385	0,9334	0,9284	0,9232	0,9180	0,9127
99,72(748)	0,9411	0,9360	0,9309	0,9258	0,9206	0,9152
99,99(750)	0,9437	0,9386	0,9335	0,9284	0,9231	0,9178
100,26(752)	0,9463	0,9412	0,9361	0,9309	0,9254	0,9204
100,52(754)	0,9489	0,9438	0,9387	0,9335	0,9282	0,9229
100,79(756)	0,9515	0,9464	0,9413	0,9361	0,9308	0,9255
101,06(758)	0,9541	0,9490	0,9439	0,9387	0,9334	0,9280
101,32(760)	0,9567	0,9516	0,9464	0,9412	0,9359	0,9306
101,59(762)	0,9593	0,9542	0,9490	0,9438	0,9385	0,9331
101,86(764)	0,9619	0,9568	0,9516	0,9464	0,9411	0,9357
101,12(766)	0,9645	0,9594	0,9542	0,9489	0,9436	0,9282
102,39(768)	0,9670	0,9619	0,9568	0,9515	0,9462	0,9408
102,66(770)	0,9696	0,9645	0,9593	0,9541	0,9488	0,9434

Примечание. Таблица содержит поправочные коэффициенты для измерительной бюретки (эвдиометра), калиброванной при 16 °С и давлении 101,32 кПа (760 мм рт. ст.) с использованием в качестве запирающей жидкости 2 %-ного раствора серной кислоты. Для других условий проведения измерений — давление ниже 97,32 кПа (730 мм рт. ст.) и выше 102,66 кПа (770 мм рт. ст.) — следует использовать поправочные коэффициенты из табл. 1, прилагаемой к прибору ГОУ-1.

поплавками, запирающими поглотительный сосуд при наполнении его жидкостью, благодаря чему исключается возможность попадания раствора щелочи в бюретку.

Все стеклянные части прибора должны быть плотно соединены между собой при помощи толстостенных эластичных отрезков резиновой трубки. Для измерения атмосферного давления служит ртутный барометр или барометр-анероид.

2. ПОДГОТОВКА УСТАНОВКИ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ УГЛЕРОДА

Перед началом работы концы фарфоровой трубки закрывают резиновыми пробками со вставленными в них стеклянными трубками. Чтобы резиновые пробки при выходе газов из печи не обгорели, внутреннюю торцовую поверхность пробки закрывают асбестовой прокладкой, надетой на конец стеклянной трубки.

Проверяют герметичность всех кранов и соединений. Для этого конец фарфоровой трубки, направленной к газометру,

соединяют с ним через очистительные склянки, а другой конец соединяют с газоанализатором. Наполняют поглотительный сосуд 40 %-ным раствором КОН, а в уравнительную склянку наливают 400—450 мл 2 %-ного раствора H_2SO_4 , подкрашенного метиловым оранжевым. Если раствор изменил окраску (из красного станет желтым), значит, в бюретку проникает щелочь из поглотительного сосуда. В этом случае жидкость в бюретке необходимо заменить свежей и еще раз проверить работу поплавков-затворов.

После каждого наполнения уравнительной склянки свежей жидкостью следует произвести одно-два сжигания навески почвы для насыщения этой жидкости углекислотой. В противном случае первые определения углерода могут оказаться заниженными.

После этого центральный трехходовой кран гребенки 12 (см. рис. 6.4) ставят в такое положение, при котором бюретка, поглотительный сосуд и холодильник разобщены между собой. Открыв кран 13, соединяющий бюретку с атмосферой, поднимают уравнительную склянку 15. Бюретка при этом наполняется окрашенной жидкостью, пока выходное отверстие ее автоматически не закроется поплавком. Как только жидкость заполнит бюретку, кран 13 закрывают, а центральный трехходовой кран 12 ставят в положение, при котором бюретка соединяется с поглотительным сосудом.

Опустив уравнительную склянку вниз, дают окрашенной жидкости стечь из бюретки обратно в уравнительную склянку. При этом уровень раствора щелочи в поглотительном сосуде повышается, поднимая поплавок. Как только поплавок закроет выход из поглотителя, центральный трехходовой кран 12 ставят в положение соединения бюретки с атмосферой. Поднимая уравнительную склянку, наполняют бюретку жидкостью до верхнего предела.

Когда бюретку заполняют жидкостью, кран 13, соединяющий ее с атмосферой, закрывают, а уравнительную склянку 15 опускают. Если аппарат герметичен, т.е. все краны хорошо притерты, поглотитель остается заполненным, а уровень жидкости в газоизмерительной бюретке 2—3 мин остается без изменения. Если уровень раствора в бюретке опускается, то аппарат не герметичен. В этом случае краны смазывают вазелином и снова проверяют аппарат на герметичность.

По герметичности прибор готов для проведения анализа. Перед сжиганием навески измерительная бюретка должна быть заполнена жидкостью до такого уровня, чтобы попла-

вок закрыл бюретку. Поглотительный сосуд также должен быть заполнен раствором щелочи. Кран, соединяющий бюретку с атмосферой, должен быть закрыт.

Для проверки правильности работы установки производят несколько контрольных определений углерода в образцах почв с известным его содержанием.

3. ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Проверяют почву в отдельной пробе на вскипание с 10 %-ным раствором HCl . В случае карбонатности определяют CO_2 карбонатов для внесения поправки в результаты определения органического углерода.

Навеску растертой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм некарбонатной почвы, с отобранными корешками, в количестве 1 г при содержании углерода 0,2–1 % и 0,5 г при содержании углерода от 1 до 2,5 %, а при большем содержании углерода — на 0,25 г меньше, помещают в предварительно прокаленную в точке O_2 при 950–1000 °С фарфоровую лодочку.

Открывают резиновую пробку печи со стороны поступления кислорода, берут лодочку с навеской пинцетом, ставят в трубку и вводят ее при помощи металлического крючка в наиболее накалившую часть предварительно нагретой электрической печи.

Закрывают пробку, соединяющую печь с газометром, и поворотом трехходового крана 12 (см. рис. 6.4) соединяют другой конец фарфоровой трубки через холодильник с измерительной бюреткой. Открывают кран 4 и пропускают ток кислорода со скоростью 4–5 пузырьков в 1 с.

Предварительно приводят газоанализатор в рабочее состояние: заполняют бюретку раствором H_2SO_4 , поглотительный сосуд заполняют 40 %-ной щелочью и закрывают кран, соединяющий бюретку с атмосферой.

Уравнительную склянку ставят на подставку в верхней части газоанализатора и оставляют в таком положении до тех пор, пока кислород и продукты горения не вытеснят жидкость из верхней широкой части газоизмерительной бюретки, чтобы процесс сгорания навески проходил при повышенном давлении. Сгорание продолжается около 3 мин.

Затем уравнительную склянку ставят на нижнюю подставку и оставляют в таком положении до тех пор, пока уровень жидкости в измерительной бюретке не опустится до 0,2 деления шкалы. После этого вынимают из трубки пробку, через

которую поступал кислород. Извлекают лодочку особым металлическим крючком.

Поворотом центрального трехходового крана *12* соединяют бюретку с поглотителем и, поднимая и опуская уравнительную склянку, газовую смесь ($\text{CO}_2 + \text{O}_2$) переводят из газоизмерительной бюретки в поглотитель, наблюдая за тем, чтобы в верхней части бюретки не оставалось пузырьков газа.

Остаток газа из поглотителя снова перекачивают в бюретку. Эту операцию повторяют еще раз. После второго перекачивания поворотом трехходового крана разобщают бюретку с поглотителем и устанавливают уровни жидкости в бюретке и уравнительной склянке на одном уровне. Дают выдержку 20–25 с, чтобы жидкость стекла со стенок, уравнивают мениск по шкале измерительной бюретки и отмечают объем поглощенного углекислого газа, т.е. находят содержание углерода (%).

Записывают соответствующие деления шкалы, отмечая при этом температуру газа в бюретке и атмосферное давление по барометру. Поскольку эти величины быстро изменяются, регистрация их должна производиться в течение рабочего дня не менее 4–5 раз. При массовых определениях проверку температуры и давления рекомендуют производить каждые 1,5 ч.

Освобождают бюретку от газа, открывая кран *13*, соединяющий бюретку с атмосферой. Подготавливают установку для следующего сжигания, заполняя бюретку окрашенной жидкостью из уравнительной склянки, после чего кран *13* закрывают.

В процессе сжигания почвы используют 2–3 навески. Содержание углерода (%) вычисляют по формуле

$$C = ap/g,$$

где a — показания шкалы эвдиометра (измерительной бюретки) после поглощения CO_2 , %; p — поправочный коэффициент на температуру и давление, найденный по табл. 6.82; g — навеска почвы, г.

Пример. Определение содержания углерода произведено при температуре газовой смеси в измерительной бюретке 20 °С и атмосферном давлении 100 кПа (750 мм рт. ст.). Навеска почвы — 0,5 г. Отсчет по бюретке — 1,24. Поправочный коэффициент для данных условий (см. табл. 6.82) равен 0,9680. Подставляя значения, получаем

$$C = \frac{1,24 \cdot 0,9680}{0,5} = 2,50 \, \%$$

4. РЕАКТИВЫ

4 %-ный раствор KMnO_4 в 40 %-ном растворе KOH .

H_2SO_4 , $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$.

40 %-ный раствор KOH (400 г на 1 л).

2 %-ный раствор H_2SO_4 (11,5 мл H_2SO_4 , $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$, на 1 л).

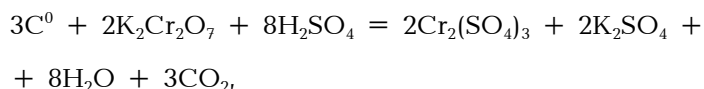
0,1 %-ный водный раствор индикатора метилового оранжевого.

Хромовоокислый свинец PbCrO_4 , ч.д.а., гранулированный.

Примечание. Крючок для вынимания лодочек из раскаленной трубки должен быть из безуглеродистой стали или хромоникелевой проволоки.

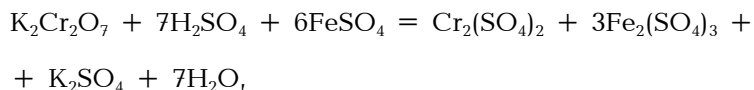
6.63.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА МОКРЫМ СЖИГАНИЕМ ПО ТЮРИНУ

Метод основан на окислении углерода перегной почвы избытком бихромата



где $3\text{C}^0 + 4\text{Cr}^{6+} \rightarrow 4\text{Cr}^{3+} + 3\text{C}^{4+}$.

Окисление происходит в сильноокислой среде и сопровождается восстановлением шестивалентного хрома в трехвалентный. Избыток бихромата в растворе после окисления перегной титруют раствором соли Мора:



где $2\text{Cr}^{6+} + 6\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+}$.

По разности бихромата (мг·экв) до и после окисления находят содержание органического углерода в почве. Метод неприменим при содержании перегной более 15 %, поскольку в этом случае не достигается полнота его окисления.

1. ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Навеску почвы, подготовленную путем тщательного отбора корешков и растирания в ступке до полного просеивания

через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм, отвешивают в маленькой пробирочке в количестве 0,05—0,5 г в зависимости от предполагаемого содержания перегноя.

О приблизительном содержании перегноя судят по окраске почвы.

Окраска почвы.....	Очень черная	Черная	Темно-серая	Серая	Светло-серая	Белесая
Содержание перегноя, %.....	10—15	70—10	4—7	2—4	1—2	0,5—1
Масса навески, г.....	~ 0,05	~ 0,1	~ 0,2	~ 0,3	~ 0,4	~ 0,5

В песчаных почвах с малым содержанием перегноя навеску увеличивают до 1 г. При массовых анализах навески удобно брать на торсионных весах [6].

Почву переносят в сухую узкогорлую коническую колбочку вместимостью 100 мл и по разности масс пробирки с почвой и без нее находят точную величину взятой навески.

При малых навесках, какими пользуются в данном методе, предварительное растирание почвы в ступке (халцедоновой, яшмовой или агатовой) обеспечивает большую однородность средней пробы и лучшую воспроизводимость повторных определений. Для повышения точности результатов анализа определение повторяют не менее трех раз.

Приливают к навеске бюреткой 10 мл 0,4 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ в разбавленной (1 : 1) серной кислоте. Каждый раз спускают раствор от нулевого деления бюретки по каплям, чтобы вязкая жидкость, какой является раствор бихромата в серной кислоте, полностью стекала со стенок бюретки.

Медленное и одинаковое по времени добавление раствора бихромата в колбочки с навесками почвы — одно из условий получения воспроизводимых результатов.

Содержимое колбочек осторожно перемешивают круговым движением, следя за тем, чтобы частицы почвы не оставались на их стенках. Колбочки закрывают маленькими вороночками (диаметр 3,5 см) для охлаждения водяных паров и ставят на горячую электроплитку с закрытой спиралью или на песочную баню. Плитки с открытой спиралью следует покрыть достаточно толстым слоем асбеста, чтобы избежать бурного кипения, т.е. нагревания выше указанной температуры.

При нагревании сначала выделяются мелкие пузырьки поглощенного почвой воздуха и поглощенной CO_2 , а затем начинается кипение. Кипение раствора должно быть еле замет-

ным, т.е. выделение пузырьков CO_2 , образующихся от окисления органических веществ почвы, должно быть хотя и обильным, но сами пузырьки должны быть немного больше, чем маковое зернышко.

Кипение раствора должно продолжаться точно 5 мин (следить по песочным часам). Отсчет времени производят с момента появления первого относительно крупного пузырька газа. Кипение не должно сопровождаться выделением пара из воронки.

Кипячение раствора — наиболее ответственная операция. Спокойное и слабое кипение протекает при температуре $140-180^\circ\text{C}$, когда хромовая кислота еще не разлагается. Если происходит испарение воды, кислотность раствора увеличивается и часть хромовой кислоты разрушается. Это отражается на точности определения.

В процессе кипячения окраска раствора изменяется из оранжевой в буровато-коричневую. Если окраска зеленая, это свидетельствует о полном израсходовании хромовой кислоты и возможном недостатке ее на окисление перегноя. В таком случае определение повторяют, уменьшив навеску почвы или увеличив объем раствора бихромата.

По окончании кипячения колбу снимают с плитки, дают ей охладиться до комнатной температуры и проводят титрование в присутствии окислительно-восстановительного индикатора.

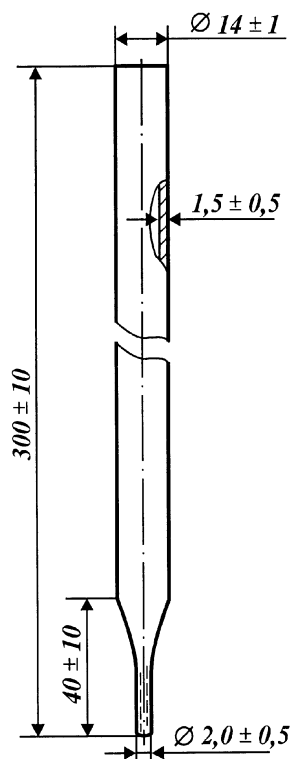
2. ТИТРОВАНИЕ ХРОМОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ФЕНИЛАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Обмывают горло колбы минимальным количеством дистиллированной воды (10–20 мл), прибавляют 5–6 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты и титруют 0,2 н. раствором соли Мора до перехода окраски в зеленую.

При избытке восстановителя индикатор переходит из окисленной (красно-фиолетовой окраски) в восстановленную (бесцветную окраску) форму, вследствие чего становится заметной зеленая окраска трехвалентного хрома.

Поскольку окраска индикатора изменяется резко, соль Мора под конец титрования приливают медленно (по каплям), все время перемешивая раствор энергичным взбалтыванием. Раствор соли Мора хранят в особой установке, защищающей Fe^{2+} от окисления (рис. 6.5). Надежные результаты определения получаются в том случае, когда на титрование

Рис. 6.5. Колонка для хроматографического разделения нефтепродуктов



остатка бихромата идет не менее 10 мл 0,2 н. раствора соли Мора, если для сжатия использовано 10 мл 0,4 н. хромовой смеси.

Фенилантраниловая кислота обладает высоким окислительно-восстановительным потенциалом, равным +1,08 В (табл. 6.83). Она не реагирует с Fe^{3+} , поскольку ее потенциал значительно превышает потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, равный +0,77 В. Большая разность потенциалов, равная $1,08 - -0,77 = 0,31$ В, обеспечивает резкое изменение окраски индикатора в растворе, содержащем железо.

При титровании по ферроину в титруемый раствор добавляют 3 капли индикатора. Раствор окрашивается сначала в бурый цвет, затем по мере добавления соли Мора переходит в слабо-зеленоватый и в точке эквивалентности становится буро-коричневым. Изменение окраски резкое — от одной лишней капли соли Мора.

Таблица 6.83

Свойства окислительно-восстановительных индикаторов, используемых при определении углерода сжиганием хромовой смесью

Индикатор	Окраска		E_0 при $[H^+] = 1, В$
	окисленной формы	восстановленной формы	
Дифениламин	Сине-фиолетовая	Бесцветная	+ 0,76
Фенилантрапиновая кислота	Красно-фиолетовая	"	+ 1,08
Ферроин	Бледно-голубая	Красная	+ 1,14

3. УСТАНОВЛЕНИЕ НОРМАЛЬНОСТИ РАСТВОРА БИХРОМАТА В УСЛОВИЯХ ОПЫТА

Раствор бихромата в разбавленной 1:1 серной кислоте весьма устойчив, но все же в какой-то мере он разлагается при кипячении. Поэтому каждый раз перед началом или в конце работы определяют нормальность бихромата в тех же условиях, в каких проводят окисление гумусовых веществ почвы. Такое определение (обычно его называют холостым опытом) позволяет получить правильное представление о количестве бихромата, взаимодействующего с почвой, выразить это количество в мг·экв и вычислить содержание углерода в почве.

При проведении холостого опыта берут ~ 0,2 г растертой в порошок прокаленной пемзы или прокаленной суглинистой почвы, чтобы предохранить раствор от перегрева и обеспечить ровное умеренное кипение, помещают в коническую колбочку вместимостью 100 мл, добавляют из бюретки 10 мл ~ 0,4 н. раствора $K_2Cr_2O_7$, закрывают маленькой воронкой, ставят на горячую электроплитку с закрытой спиралью или на песочную баню, нагревают до кипячения и слабо кипятят ровно 5 мин. Дальше поступают так, как описано выше. Опыт повторяют 3 раза и по среднему значению вычисляют нормальность раствора бихромата по формуле

$$H_1 = H_2 V_2 / V_1,$$

где V_1 и H_1 — объем и нормальность устанавливаемого раствора бихромата; а V_2 и H_2 — объем и нормальность титрованного раствора соли Мора.

Поскольку титр раствора соли Мора неустойчив вследствие окисления закисного железа, его нормальность проверяют перед началом определения по 0,1 н. раствору $KMnO_4$.

Содержание углерода (%) вычисляют по формуле

$$C = \frac{[(aH_1 - bH_2)]0,003 \cdot 100}{g},$$

где a — количество раствора $K_2Cr_2O_7$, взятое для окисления органических веществ почвы, мл; H_1 — нормальность раствора $K_2Cr_2O_7$; b — количество раствора соли Мора, затраченное на титрование избытка хромовой кислоты, мл; H_2 — нормальность раствора соли Мора; 0,003 — величина мг-экв углерода¹; g — навеска воздушно-сухой почвы, г.

Пример. Для определения содержания углерода перегноя взята навеска 0,2006 г воздушно-сухой почвы. Для окисления органических веществ к ней прилито 10 мл раствора $K_2Cr_2O_7$, 0,4086 н. На титрование избытка хромовой кислоты после окисления затрачено 12,2 мл 0,2034 н. раствора соли Мора:

$$\frac{(10 \cdot 0,4086 - 12,2 \cdot 0,2034)0,003 \cdot 100}{0,2006} = 2,40 \% C.$$

4. РЕАКТИВЫ

4.1. ~ 0,4 н. раствор $K_2Cr_2O_7$ в разбавленной (1 : 1) серной кислоте. 40 г тонко измельченного в фарфоровой ступке кристаллического $K_2Cr_2O_7$ растворяют примерно в 500–600 мл дистиллированной воды (можно с подогреванием) и фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу вместимостью 1 л. Раствор доводят до метки дистиллированной водой и переливают в большую колбу (2,5–5 л) из термостойкого стекла. К этому раствору добавляют (под тягой) небольшими порциями (примерно по 100 мл) 1 л H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/см³) при осторожном и многократном помешивании. Раствор закрывают воронкой или стеклом, оставляют стоять для полного охлаждения до следующего дня, еще раз перемешивают и переливают в бутылку или склянку с притертой пробкой. Хранят раствор в темном месте.

4.2. ~ 0,2 н. раствор соли Мора. 80 г соли $(NH_4)_2NO_4 \times x FeSO_4 \cdot 6H_2O$ (используют только голубые кристаллы, побуревшие отбрасывают) помещают в колбу и заливают 1 н. раствором H_2SO_4 примерно на 2/3 объема колбы². Раствор взбалтывают до полного растворения соли, фильтруют через

¹ Грамм-эквивалент углерода равен $12,01/4 = 3$, откуда 1 мг-экв углерода $C = 3 : 1000 = 0,003$ г.

² Для повышения устойчивости и предотвращения образования основных солей железа раствор соли Мора должен быть сильно подкислен — не менее 20 мл H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/см³) на 1 л раствора. Если растворить $FeSO_4$ в дистиллированной воде без добавления H_2SO_4 , то раствор получится мутным (от основных солей).

складчатый фильтр с двойным вкладышем, добавляют дистиллированную воду до метки и хорошо перемешивают. Раствор хранят в бутылки, изолированной от воздуха. Щелочной раствор пирогаллола для склянки Тищенко готовят смешиванием раствора пирогаллола (12 г пирогаллола в 50 мл воды) с раствором щелочи (180 г КОН в 300 мл воды).

Нормальность раствора соли Мора устанавливают по 0,1 н. раствору KMnO_4 . В коническую колбу вместимостью 250 мл мерным цилиндром вливают 1 мл H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), отмеряют бюреткой 10 мл раствора соли Мора, прибавляют 50 мл дистиллированной воды и, в отличие от щавелевой кислоты, титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 на холоде до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Титрование повторяют 3 раза. Нормальность вычисляют по формуле $N_1 = \frac{H_2 V_2}{V_1}$, где V_2 , H_2 — объем и нормальность раствора KMnO_4 .

4.3. Раствор фенилантраниловой кислоты $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Кислота представляет собой бесцветные или слегка окрашенные в сероватый или желтый цвет кристаллы, не растворимые в воде, поэтому индикатор готовят в растворе соды, чтобы перевести кислоту в растворимую натриевую соль.

Взвешивают 0,2 г фенилантраниловой кислоты и растворяют в 100 мл 0,2 %-ного раствора Na_2CO_3 . Для лучшего смачивания порошка индикатора В.Н. Симаков рекомендует взятую навеску предварительно перемешивать в фарфоровой чашечке стеклянной палочкой с несколькими миллилитрами 0,2 %-ного раствора NaCO_3 до пастообразного состояния, а затем добавить остальное количество раствора Na_2CO_3 при тщательном перемешивании.

Раствор фенилантраниловой кислоты может сохраняться долгое время. Прозрачный раствор постепенно темнеет, но это не мешает использованию индикатора. Следует иметь в виду, что при больших количествах индикатора, вводимых в титруемый раствор, часть фенилантраниловой кислоты выпадает в виде осадка.

4.4. Ферроин $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3 \cdot \text{FeSO}_4$ имеется в продаже в готовом виде (раствор красного цвета), но может быть приготовлен в лабораторных условиях следующим образом: 0,8 г о-фенантролина помещают в мерную колбочку со стеклянной пробкой вместимостью 50 мл, растворяют в 20–25 мл дистиллированной воды, после чего прибавляют 0,35 г $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, доводят раствор водой до метки и перемешивают.

вают. Раствор индикатора хранится без изменения больше года.

Примечания. 1. Карбонаты в небольших количествах не мешают определению углерода по Тюрину, так как навески очень малы. В сильнокарбонатных почвах необходимо удалить карбонаты, разлагая их небольшим избытком разбавленной серной кислоты. В случае таких почв необходимо особенно осторожно кипятить раствор во избежание разбрызгивания и выброса кипящей жидкости от перегрева. 2. По исследованию П.Г. Грабарова (1939), содержание хлоридов в почве менее 0,2 % не мешает определению углерода методом Тюрина. При большем содержании их (по Н.Б. Мякиной, 1966, — более 0,6 %, по В.В. Пономаревой, 1956, — более 1 %) следует учитывать расход бихромата на окисление хлоридов, внося соответствующую поправку.

6.64. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ГУМУСА ПО МЕТОДУ ТЮРИНА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ГОСТ 26213–84)

Настоящий стандарт устанавливает метод определения гумуса в почвах, вскрышных и вмещающих породах при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного контроля за состоянием почв.

Стандарт не распространяется на определение гумуса в оглеенных горизонтах почв и пород, в пробах с массовой долей хлорида более 0,6 % и пробах с массовой долей гумуса более 15 %.

Метод основан на окислении гумуса почвы раствором дихромовоокислого калия в серной кислоте с последующим определением трехвалентного хрома, эквивалентного содержанию гумуса на фотоэлектроколориметре.

Массовая доля гумуса, %.....	До 5	Свыше 5
Суммарная относительная погрешность, %.....	10	5

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Образцы почвы доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают и пропускают через сито с круглыми отверстия-

ми диаметром 1–2 мм. Корни и неразложившиеся растительные остатки, оставшиеся на сите, удаляют. Образцы хранят в коробках или пакетах. Из размолотой почвы отбирают пробу массой 3–5 г для тонкого измельчения. При отборе пробы из корки почву тщательно перемешивают на всю глубину коробки. Из пакетов почву высыпают на ровную поверхность, распределяют равномерным слоем толщиной не более 1 см и отбирают пробу не менее чем из пяти мест. Видимые невооруженным глазом неразложившиеся корни и растительные остатки удаляют. Отобранную пробу измельчают и пропускают через плетеное сито с размером ячеек 0,25 мм. Оставшиеся на сите частицы почвы также измельчают и полностью пропускают через сито.

Для тонкого измельчения используют ступки и измельчительные устройства из фарфора, стали и других твердых материалов.

Измельченную пробу тщательно перемешивают, распределяют тонким слоем на ровной поверхности и отбирают пробу для анализа не менее чем из пяти мест.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр.

Баня водяная на 50–100 пробирок.

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г, ГОСТ 24104–88.

Весы торсионные.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 %.

Бюретки вместимостью 25 и 100 см³ 2-го класса точности, ГОСТ 20292–74.

Груша резиновая со стеклянной трубкой или устройство для барботации.

Ступка фарфоровая с пестиком.

Палочки стеклянные длиной 30 см.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности, ГОСТ 1770–74.

Колбы конические вместимостью 250 см³, ГОСТ 25336–82.

Пробирки стеклянные термостойкие вместимостью 50 см³, ГОСТ 4208–72, х.ч. или ч.д.а., или железо (II) сернокислое, 7-водное, ч.д.а.

Калия гидроокись, ГОСТ 24363–80, х.ч., ч.д.а. или ч.

Калий двуххромовокислый, ГОСТ 4220–75, х.ч. или ч.д.а.

Калий марганцовокислый, 0,1 н. стандарт-титр.

Натрий сернистоокислый, ГОСТ 195–77, ч.д.а., или натрий сернистоокислый, 7-водный, ТУ 6-09–73, ч.д.а.

Кислота серная, ГОСТ 4204–77, х.ч. или ч.д.а., концентрированная, и раствор молярной концентрации $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ ммоль/дм}^3$.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709–72.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ХРОМОВОЙ СМЕСИ

40 г тонко измельченного двуххромовокислого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до 1000 см^3 , тщательно перемешивают и переливают в колбу из термостойкого стекла вместимостью 3000 см^3 .

К полученному раствору осторожно добавляют небольшими порциями по 100 см^3 с интервалом в 10–15 мин 1000 см^3 серной кислоты. Колбу с раствором накрывают стеклянной воронкой и оставляют до полного охлаждения. Затем раствор переливают в склянку с притертой пробкой.

Раствор хранят неограниченно долго.

3.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА ВОССТАНОВИТЕЛЯ

40 г соли Мора или 27,8 г 7-водного сернокислого железа (II), взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 700 см^3 раствора серной кислоты молярной концентрации $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль/дм}^3$. Раствор фильтруют через двойной складчатый фильтр в мерную колбу, доводят объем до 1000 см^3 дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Концентрацию раствора проверяют каждые 3 дня по раствору марганцовокислого калия, приготовленному из стандарт-титра. Для титрования в три конические колбы наливают из бюретки по 10 см^3 раствора соли Мора или раствора 7-водного сернокислого железа (II), добавляют по 1 см^3 концентрированной серной кислоты, 50 см^3 дистиллированной воды и оттитровывают раствором марганцовокислого калия до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Для вычисления коэффициента поправки используют среднее арифметическое результатов трех титрований.

Коэффициент поправки вычисляют по формуле

$$K = V_1/V,$$

где V_1 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см^3 ; V — объем раствора соли Мора или 7-водного сернокислого железа (II), израсходованный на титрование, см^3 .

Раствор хранят в бутылки из темного стекла, к которой с помощью сифона присоединяют бюретку. Для предохранения раствора от окисления кислородом воздуха к бутылки присоединяют склянку Тищенко с щелочным раствором сернисто-кислого натрия.

3.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА СЕРНИСТОКИСЛОГО НАТРИЯ

40 г безводного сернисто-кислого натрия или 80 г 7-водного сернисто-кислого натрия взвешивают с погрешностью не более 0,1 г и растворяют в 7000 см^3 дистиллированной воды.

10 г едкого натра растворяют в 300 см^3 дистиллированной воды. Полученные растворы смешивают.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. ОКИСЛЕНИЕ ГУМУСА ПОЧВЫ

Массу пробы почвы для анализа определяют исходя из предполагаемого содержания гумуса в почве.

Масса пробы для анализа почв указана ниже.

Массовая доля гумуса, %.....	> 7	4—7	2—4	< 2
Масса пробы почвы, мг.....	50—100	100—200	250—350	500—700

Пробы почвы, взвешенные с погрешностью не более 1 мг, помещают в пробирки, установленные в штативы. В пробирки с анализируемыми пробами и в девять чистых пробирок для приготовления растворов сравнения наливают дозатором или из бюретки по 10 см^3 хромовой смеси и помещают в них стеклянные палочки.

Почву с хромовой смесью тщательно перемешивают. Затем штативы с пробирками погружают в кипящую водяную баню и выдерживают в ней в течение 1 ч с момента закипания воды в бане после погружения пробирок. Уровень хромовой смеси в пробирках должен быть на 2—3 см ниже уровня воды в бане. Содержимое пробирок перемешивают стеклянными палочками через каждые 20 мин. По истечении 1 ч штативы с пробирками вынимают и погружают в водя-

Таблица 6.84

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем дистиллированной воды, см ³	40	38	36	32	30	25	20	15	10
Объем раствора восстановителя, см ³	0	2	4	8	10	15	20	25	30
Масса гумуса, соответствующая объему восстановителя в растворе сравнения, мг	0	1,03	2,07	4,14	5,17	7,76	10,3	12,9	15,5

ную баню с холодной водой. После охлаждения в пробирки с пробами почвы наливают дозатором по 40 см³ дистиллированной воды, а в пробирки для приготовления растворов сравнения наливают раствор восстановителя, приготовленный по п. 3.2, и дистиллированную воду в объемах, указанных в табл. 6.84. Затем из пробирок вынимают стеклянные палочки и тщательно перемешивают содержимое барботацией воздуха, нагнетаемого резиновой грушей через стеклянную трубку. Растворы оставляют для оседания почвенных частиц и полного осветления.

4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМУСА

Растворы сравнения и испытуемые растворы фотометрируют в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 10–20 мм относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 590 нм или используя оранжево-красный светофильтр с максимумом пропускания в области 560–600 нм. Раствор в кювету фотоэлектроколориметра переносят осторожно, не взмучивая осадка на дне пробирки.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают массу гумуса в миллиграммах, соответствующую объему восстановителя в растворах сравнения, а по оси ординат — соответствующие им показания прибора. Пользуясь градуировочным графиком, по результатам анализа определяют массу гумуса в анализируемых пробах.

Массовую долю гумуса (%) вычисляют по формуле

$$X = \frac{AK}{m} 100,$$

где A — масса гумуса в анализируемой пробе, найденная по

Таблица 6.85

Массовая доля гумуса в почве, %	Допускаемые отклонения, %	
	в одной лабора- тории	в разных лабора- ториях
До 2	20	30
Свыше 2 до 5	20	20
Свыше 5	10	12

графику, мг; K — коэффициент поправки концентрации восстановителя; m — масса пробы почвы, мг; 100 — коэффициент пересчета в проценты.

За результат анализа принимают значение единичного определения гумуса.

Результат анализа округляют до сотых долей процента — при массовой доле гумуса до 10 % и до десятых долей процента — при массовой доле гумуса более 10 %.

5.2. Допускаемые отклонения от аттестованного значения стандартного образца при доверительной вероятности $P = 0,95$ или от среднего арифметического при повторных анализах указаны в табл. 6.85.

6.65. МЕТОДИКА УСКОРЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ (ВОДАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ПОЧВАХ) МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Сущность метода заключается в экстракции эмульгированных, растворенных и сорбированных нефтепродуктов четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении нефтепродуктов от других классов органических соединений на колонке, заполненной окисью алюминия, количественном определении нефтепродуктов методом инфракрасной спектrophотометрии на ИК-фотометре аппаратуры типа АН-1, АНВП-79 или аналогичного прибора.

1. ПРИНЯТАЯ ТЕРМИНОЛОГИЯ

Нефтепродукты согласно принятому в анализе вод определению — это сумма неполярных и малополярных соедине-

ний, извлекаемых экстракцией различными растворителями и отделяемыми хроматографически от полярных соединений, т.е. по существу эта сумма углеводородов (алифатических, алициклических, ароматических).

Экстракция — процесс извлечения органических соединений путем перемешивания среды с экстрагентом, при этом и нефтепродукты, и полярные вещества растворяются в используемом растворителе.

Экстрагент — растворитель, при помощи которого происходит извлечение органических соединений из среды. В данной методике используется четыреххлористый углерод CCl_4 .

Экстракт — раствор нефтепродуктов и полярных соединений в экстрагенте, получившийся в результате экстракции.

Элюат — раствор, пропущенный через хроматографическую колонку с окисью алюминия и не содержащий полярных соединений, т.е. согласно принятой терминологии — раствор нефтепродуктов.

2. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор и хранение проб воды, ГОСТ 17.1.4.01—80.

Отбор и хранение проб почвы, ГОСТ 17.4.3.01—83.

Отбор и хранение проб донных отложений согласно "Методическим указаниям по определению загрязняющих веществ в морских донных отложениях" (М.: Гидрометеиздат, 1979. — Вып. 43).

3. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Спектрофотометр инфракрасный с областью измерения $2500-3500 \text{ см}^{-1}$ с кварцевыми кюветами общим объемом 30 мл от спектрофотометра СФ-16. Допускается применять анализатор содержания нефтепродуктов в сточных водах переносной типа АНВП-79 при условии построения градуировочного графика в соответствии с требованиями стандарта, а также его модифицированный вариант — анализатор АН-1.

Весы аналитические.

Мензурки вместимостью 250, 500 и 1000 мм, ГОСТ 1770—74.

Цилиндры 2-5, 2-25, 2-50, 2-250, 2-1000, ГОСТ 1770—74.

Колбы 2-5-2, 2-25-2, 2-50-20 и 2-100-2, ГОСТ 1770—74.

Пипетки 5-2-2, 6-2-10, ГОСТ 20292–74.
Воронки ВД-1-250 ХС, ВД-3-2000 ХС, ВД-1-1000 ХС или ВД-3-100 ХС, ГОСТ 25336-82.
Пробирки вместимостью 15–20 мл.
Фарфоровые ступки с пестиком.
Сито с размером отверстия 1 мм.
Углерод четыреххлористый, ГОСТ 202288–74, х.ч. или ч.д.а. Проверку спектральной частоты CCl_4 проводят на фотометре, выставив нулевое показание по пустой кювете. Затем заполняют кювету четыреххлористым углеродом. Его спектр не должен иметь полосы поглощения в области $2700–3100\text{ см}^{-1}$. Если показание на шкале превышает 20 делений, то CCl_4 очищают, пропуская через колонку с окисью алюминия, подготовленную по п. 5 настоящего подраздела.
Алюминия окись, ч.д.а. Перед употреблением прокаливают при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч, после чего добавляют дистиллированную воду в количестве 3 % (массовая доля) и выдерживают в течение 1 сут.
Уголь активированный типа БАУ.
Кислота серная, ГОСТ 4204–77, концентрированная, разбавленная 1 : 10 по объему.
Натрий серноокислый безводный, ГОСТ 4166–76, х.ч. или ч.д.а.
Бензол, ГОСТ 5955–75.
Цетан эталонный, ГОСТ 5.3.94.70.
Цетан эталонный, ГОСТ 12525–67.
Изооктан эталонный, ГОСТ 5.3.94–70.
Волокно стеклянное, ГОСТ 10727–73.

4. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ (КАЛИБРОВКА ФОТОМЕТРА)

Для калибровки фотометра используют трехкомпонентную смесь углеводородов (массовая доля, %): изооктана – 37,5, цетана – 37,5 и бензола – 25.

Раствор I, содержащий 50 г углеводородов в 1 л CCl_4 , готовят в мерной колбе вместимостью 100 мл, внося пипетками 2,7 мл изооктана, 2,4 мл цетана и 1,4 мл бензола и добавляя четыреххлористый углерод до метки.

Раствор II, концентрации 1 г/л, готовят в мерной колбе вместимостью 100 мл, разбавляя 2 мл раствора четыреххлористым углеродом до метки.

Серию растворов для калибровки фотометра готовят разбавлением 2,5; 5,0; 7,5; 10 мл раствора II четыреххлористым углеродом в мерных колбах вместимостью 100 мл. В получен-

ных растворах концентрация углеводородов составляет 25, 50, 75, 100 мг/л.

Исходный четыреххлористый углерод заливают в кювету и выставляют нулевое показание. Затем заливают в кювету раствор углеводородов концентрацией 100 мг/л и выставляют показание 100. После этого последовательно заливают в кювету растворы концентраций 25, 50 и 75 мг/л и проводят измерения. Если отклонения от расчетных значений не превышают ± 4 мг/л, при анализе используют показания прибора. В противном случае строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию растворов (мг/л), а на оси ординат показания прибора.

Допускается использовать при калибровке прибора растворы топлив, масел и других углеводородов, содержащихся в анализируемых пробах.

5. ПОДГОТОВКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ

В нижнюю часть хроматографической колонки (рис. 6.6) помещают слой стекловолна или ваты толщиной 0,5 см. Последние должны быть предварительно промыты в четыреххлористом углероде и высушены. Через воронку в колонку засыпают 2 г окиси алюминия.

Окись алюминия в колонке используют от 1 до 5 раз в зависимости от степени загрязнения образцов.

Все работы с четыреххлористым углеродом должны проводиться в вытяжном шкафу. При этом необходимо выполнять общие правила техники безопасности работы с органическими растворителями.

Работу на аппаратуре АН-1, АНВП-79 следует проводить в соответствии с инструкцией, прилагаемой к анализатору.

6. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА ВОД

Пробу воды заливают в экстрактор, при этом для диапазона 0–1,0 мг/л используют экстрактор вместимостью 2,5 л, для других диапазонов используют экстрактор меньшего объема. Доза воды для диапазона содержаний 0–10 и 0–1,0 мг/л составляет соответственно 200–500 и 2000 мл. При высоком содержании нефтепродуктов посуда из-под пробы промывается дозированным объемом четыреххлористого углерода. Для низких концентраций допускается отмерять дозу воды, наливая отобранные пробы после перемешивания из бутылей

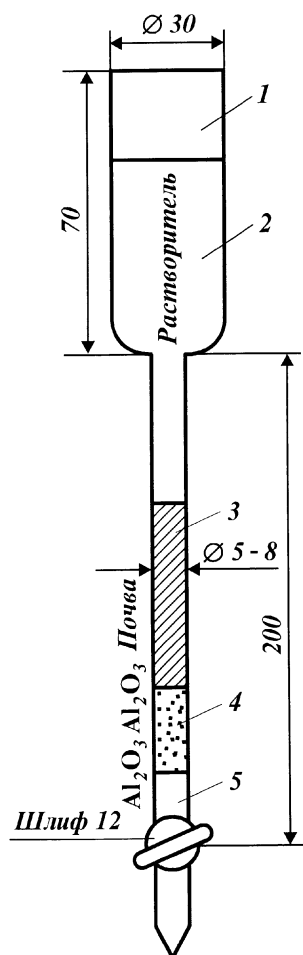


Рис. 6.6. Хроматографическая колонка:
 1 — колонка; 2 — растворитель; 3 — почва;
 4 — окись алюминия; 5 — ватный тампон

в мерные цилиндры без промывания посуды четыреххлористым углеродом.

Затем заливают в экстрактор серную кислоту в количестве, указанном в табл. 6.86. Операция ввода кислоты может быть исключена, если в процессе экстракции четыреххлористым углеродом не образуются стойких эмульсий.

После этого с помощью цилиндра вводят в экстрактор экстрагент в количестве, указанном в табл. 6.86.

Включают экстрактор на 6 мин, затем отстаивают в течение 10 мин. Нижний слой экстракта (10–12 мл) сливают в

Таблица 6.86

Диапазон, мг/л	Объем пробы, мл	Объем кислоты, мл	Объем экстрагента, мл
0–1000	5	0,2	50
0–100	20	0,2	20
0–10,0	200	2	20
0–1,5	2000	20	20

пробирку или стаканчик, не допуская попадания капель воды. Экстракт затем заливают в кювету, проводят измерения и определяют показания фотометра на соответствующем диапазоне. Экстракт из кюветы, а также остатки экстракта, слитые из экстрактора, заливают в хроматографическую колонку с окисью алюминия. Полученный элюат заливают в кювету и измеряют показания фотометра. Если экстракт поглощает более 80 % инфракрасного излучения, его разбавляют чистым четыреххлористым углеродом.

При работе на аппарате АН-1 содержание нефтепродуктов (мг/л) определяется по световой шкале, при работе с АНВП-79 рассчитывается по формуле

$$C = \frac{PV_{\text{CCl}_4}}{KV_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где P — показания фотометра; V_{CCl_4} — объем экстрагента,

мл; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ — объем пробы воды, мл; $K = 0,92$ при $\frac{V_{\text{CCl}_4}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} < 0,1$;

$K = 1,95$ при $\frac{V_{\text{CCl}_4}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} > 0,1$.

ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА ГРУНТОВ И ПОЧВ

Влажные грунты и почвы высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, измельчают в фарфоровой чашке со ступкой или на специальном истирателе, просеивают через 1-мм сито.

Для анализа грунтов используют экстрактор вместимостью 0,25 л. Определенную навеску грунта всыпают в снятый со стойки экстрактора стакан, в который заливают требуемый объем четыреххлористого углерода. Рекомендованные навески грунта P и объемы четыреххлористого углерода V при различном содержании (массовая доля, %) нефтепродуктов C приведены ниже.

УСЛОВИЯ АНАЛИЗА ГРУНТОВ

C , %	0,025	0,02–0,25	0,2–2,5	2–10
P , г	10	1	0,2	0,1
V , мл	25	25	50	100

Стакан закрепляют на стойке и включают на 5 мин экстрактор. После отстаивания в течение 10 мин стакан снимают со стойки и сливают сверху экстракт через бумажный или стеклянный фильтр № 1 в пробирку. Затем наливают экстракт в кювету и определяют показания фотометра — суммарное содержание (массовая доля, %) экстрагированных органических соединений, т.е. полярных соединений и нефтепродуктов, находят по формуле

$$C_c = \frac{P_c V}{P} 10^{-4},$$

где P_c — показание фотометра; V — объем CCl_4 при анализе, мл; P — навеска грунта, г.

Экстракт из кюветы и остатки экстракта пропускают через хроматографическую колонку с окисью алюминия. Затем заполняют кювету и определяют показания фотометра P_n и рассчитывают содержание (массовая доля, %) нефтепродуктов по формуле

$$C_n = \frac{P_n V}{P} 10^{-4}.$$

Характеристика метода в соответствии с ОСТ 38.01.378—85 "Охрана природы. Гидросфера. Метод определения содержания нефтепродуктов в сточных водах". Метрологические характеристики метода должны соответствовать с доверительной вероятностью 0,95 величинам, представленным в табл. 6.87.

Таблица 6.87

Диапазон измерений, мг/л	Сходимость метода, %	Воспроизводимость метода, %
0–1,0	60	80
0–10	50	60
0–100	30	40

За нормирующее значение принимается среднеарифметический результат измерений.

Чувствительность анализа для вод составляет $3 \cdot 10^{-2}$ мг/л, для грунтов $5 \cdot 10^{-4}$ % (массовая доля).

6.66. ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-КАПИЛЛЯРНЫЙ БЕЗЭТАЛОННЫЙ ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Полуколичественный анализ содержания нефтепродуктов в почве проводят, если отсутствуют специальное оборудование и стандартные растворы и графики, характеризующие данный тип загрязнения. Методика применяется также для выбора навески почвы при более точных количественных определениях. Метод пригоден для определения следующих типов веществ: нефти, мазутов, смазочных масел, дизельных топлив.

Чувствительность метода 0,01 г/кг. Относительная ошибка до ± 100 %.

1. ПОДГОТОВКА ПРОБ И ПОСУДЫ К АНАЛИЗУ

Пробу почвы (100 г) высушивают до воздушно-сухого состояния, растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с диаметром отверстий 0,50 мм. Затем пробу квартую и для анализа берут навеску массой 1 г.

Реактивы — гексан и хлороформ — проверяют в ультрафиолетовых лучах на отсутствие люминесценции. При наличии свечения производят перегонку растворителей. Пробирки с притертыми пробками моют горячей водой с содой, высушивают и ополаскивают чистым нелюминесцирующим хлороформом. Если хлороформ в пробирке не люминесцирует, посуда готова к анализу.

2. ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В стеклянную пробирку с притертой пробкой насыпают навеску почвы 1 г и наливают 10 мл чистого нелюминесцирующего гексана. После этого пробирку встряхивают несколько раз и оставляют на несколько часов (лучше на ночь). Затем пробирку просматривают в ультрафиолетовых лучах. Наличие голубого, беловато-голубого свечения свидетельствует о загрязнении почвы нефтепродуктами. 5 мл раствора переводят в стандартную стеклянную градуированную пробирку без пробки. В пробирку осторожно опускают полоску хроматической бумаги размерами 7 × 250 мм и оставляют до полного испарения растворителя в помещении, где отсутствует колебание воздуха. После испарения растворителя полоску бумаги вынимают и просматривают в ультрафиолетовых лучах. Про-

Таблица 6.88

Расчет концентрации нефтепродуктов в почвах

Ширина люминесцирующей зоны, мм	Концентрация нефтепродуктов		Ширина люминесцирующей зоны, мм	Концентрация нефтепродуктов	
	в растворе, г/мл	в почве, г/кг (навеска 1 г, раствор 10 мл)		в растворе, г/мл	в почве, г/кг (навеска 1 г, раствор 10 мл)
5	$1 \cdot 10^{-6}$	0,01	37	$6 \cdot 10^{-4}$	6,0
6	$2 \cdot 10^{-6}$	0,02	40	$7 \cdot 10^{-4}$	7,0
6,5	$3 \cdot 10^{-6}$	0,03	42	$8 \cdot 10^{-4}$	8,0
7	$4 \cdot 10^{-6}$	0,04	45	$9 \cdot 10^{-4}$	9,0
7,5	$6 \cdot 10^{-6}$	0,06	47	$1 \cdot 10^{-3}$	10,0
8	$8 \cdot 10^{-6}$	0,08	50	$1,2 \cdot 10^{-3}$	12,0
8,5	$1 \cdot 10^{-5}$	0,1	60	$1,8 \cdot 10^{-3}$	18,0
10,5	$2 \cdot 10^{-5}$	0,2	65	$2,0 \cdot 10^{-3}$	20,0
12	$3 \cdot 10^{-5}$	0,3	72	$2,5 \cdot 10^{-3}$	25,0
13	$4 \cdot 10^{-5}$	0,4	80	$3,0 \cdot 10^{-3}$	30,0
14	$5 \cdot 10^{-5}$	0,5	90	$3,5 \cdot 10^{-3}$	35,0
14,5	$6 \cdot 10^{-5}$	0,6	100	$4,0 \cdot 10^{-3}$	40,0
15,5	$7 \cdot 10^{-5}$	0,7	110	$5,0 \cdot 10^{-3}$	50,0
16,5	$8 \cdot 10^{-5}$	0,8	120	$6,0 \cdot 10^{-3}$	60,0
17	$9 \cdot 10^{-5}$	0,9	130	$7,0 \cdot 10^{-3}$	70,0
18	$1 \cdot 10^{-4}$	1,0	140	$8,0 \cdot 10^{-3}$	80,0
23	$2 \cdot 10^{-4}$	2,0	150	$9,0 \cdot 10^{-3}$	90,0
26	$3 \cdot 10^{-4}$	3,0	160	$1,0 \cdot 10^{-2}$	100,0
30	$4 \cdot 10^{-4}$	4,0	200	$1,3 \cdot 10^{-2}$	130,0
34	$5 \cdot 10^{-4}$	5,0	250	$2,0 \cdot 10^{-2}$	200,0

Примечание. Пользоваться таблицей можно при применении стандартных пробирок и бумаги. При использовании других типов пробирок и бумаги необходимо построить специальные графики. При анализе каждой партии проб необходимо производить контрольный холостой опыт.

стым карандашом отмечают границы люминесцирующей зоны, а также фиксируют цвет люминесценции. Свечение зоны голубыми, желтыми, коричневыми тонами говорит о наличии нефтепродуктов. Измеряют ширину люминесцирующей зоны и приблизительно определяют концентрации нефтепродуктов в растворе по табл. 6.88. Аналогичные операции проводят с параллельной навеской в хлороформе.

3. РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕ

Концентрацию нефтепродуктов в пробе определяют по формуле

$$X = \frac{CV}{m},$$

где C — концентрация нефтепродуктов, найденная по табл. 6.88 в соответствии с шириной люминесцирующей зоны, г/мл; V — объем растворителя, мл; m — навеска почвы, кг.

4. КАЧЕСТВЕННАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Качественная идентификация нефти и нефтепродуктов проводится по капиллярным вытяжкам. Прежде всего выявляют пробы, загрязненные нефтью и нефтепродуктами. Среди битумоидов, извлеченных из почв нейтральными органическими растворителями, выделяют три группы: почвенные (фоновые); смешанные (содержащие другие органические загрязнители); нефтяные.

В табл. 6.89 отмечены некоторые диагностические признаки указанных групп битумоидов.

По капиллярным вытяжкам нефтяных битумоидов, полученных из хлороформного раствора, определяют характер нефтепродуктов и стадий их трансформации (табл. 6.90).

При наблюдениях за загрязнением почв нефтью и нефтепродуктами различают свежее и старое загрязнение.

Диагностика свежего загрязнения не вызывает затруднений. Капиллярные вытяжки и растворы битумоидов в этом случае обладают яркой люминесценцией.

Таблица 6.89

Цвета люминесценции капиллярных вытяжек в битумоидах

Битумоид	Гексановый битумоид (ГБ)	Хлороформный битумоид (ХБ)	$\frac{ГБ}{ХБ-ГБ}$
Почвенный (фоновый)	Бесцветные, очень слабая люминесценция	Розовые, розовато-серые тусклые	< 1
Смешанный (общее региональное загрязнение)	Голубые, голубовато-серые тусклые	Желтые, оранжевые, беловато-желтые	≥ 1
Нефтяной	Яркие беловато-желтые, голубые, синие	От светло- до темно-коричневых	> 1

Таблица 6.90

Цвет люминесценции капиллярных вытяжек нефти и различных нефтепродуктов

Цвет люминесценции капиллярной зоны	Нефтепродукты
Синий, голубой (яркий)	Дизельное масло, дизельное топливо, легкая нефть
Голубовато-серый (тусклый)	Нефтепродукты на начальной стадии окисления
Светло-желтый, желтый	Дизельное масло отработанное, моторное топливо, нефть малосмолистая
Светло-коричневый, коричневый	Мазут топливный, нефть смолистая
Темно-коричневый	Битум, асфальт

Измерения состава и свойств нефти и нефтепродуктов в почвах во времени выражаются в постепенном уменьшении их растворимости и накоплении нерастворимых продуктов метаболизма.

В случае необходимости оценить старое загрязнение используют следующие диагностические критерии:

изменение морфологии генетических горизонтов профиля;
соотношение гексановых и хлороформных битумоидов.

В затруднительных случаях проводят изучение группового и фракционного состава гумуса и микробиологические исследования.

6.67. МЕТОДИКА ИК СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕ

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Общими принципами всех методов являются извлечение суммы неполярных и малополярных углеводородов из почвенного образца органическим растворителем и определение их концентрации в растворе с предварительной очисткой элюатов или без нее.

Предварительную очистку выделенных нефтепродуктов от примесей, мешающих определению соединений, проводят хроматографическими методами (в тонком слое, на бумаге, в колонке). Наиболее точными и универсальными методами являются газожидкостная хроматография или инфракрасная спектроскопия.

Предлагаемая методика определения нефтепродуктов в почве основана на экстракции нефтепродуктов из почвы четыреххлористым углеродом с одновременной очисткой элюатов на окиси алюминия в колонке. Концентрации углеводородов в пробе определяются ИК спектрометрическим (ИКС) методом.

ИКС метод основан на измерении интенсивности C—H связей: метиленовых — CH₂ и метильных — CH₃ групп в области 2700—3100 см⁻¹. Количественное определение нефтепродуктов проводят по калибровочным графикам, полученным на основании искусственной смеси углеводородов.

Для определения содержания битуминозных веществ в объектах окружающей среды используется люминесцентный

метод, который базируется на пропорциональной зависимости между концентрацией люминесцирующего вещества и интенсивностью люминесценции в области малых концентраций. При этом репрезентативность метода полностью зависит от правильности подбора эталонов.

Чувствительность ИКС метода определения нефтепродуктов в почве составляет 0,02 г/кг воздушно-сухой навески.

РЕАКТИВЫ

Алюминия окись Al_2O_3 безводная, ч., МРТУ 6-09-5296—68. Перед употреблением реактив активируют прокаливанием при температуре 600 ± 10 °С в течение 4 ч.

Углерод четыреххлористый, ос. ч., МРТУ 6-09-2666—65. Проверяют чистоту каждой партии на примеси органических соединений (наличие поглощения в области $2700-3100$ см⁻¹) относительно четыреххлористого углерода, перегнанного при температуре $76,6 \pm 0,2$ °С и пропущенного через колонку с активированной окисью алюминия. При наличии примесей реактив перегоняют при $76,6 \pm 0,2$ °С.

Изооктан C_8H_{18} , х.ч., ТУ 6П-8—68.

Гексадекан $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, х.ч., МРТУ 6-09-4614—467.

Бензол C_6H_6 , х.ч., ГОСТ 5955—68.

Кальций хлористый, ч., ГОСТ 4460—66.

Вата, промытая четыреххлористым углеродом.

ПРИБОРЫ И ПОСУДА

Аналитические весы (ВЛР-200 и т.д.).

Инфракрасный спектрометр типа ИКС-14, ИР-20, ИКС-2 и т.д.

Неразборные и разборные кюветы с окошками из кристаллов NaCl , стеклянные цилиндры (от спектрофотометра СФ-16 или СФ-4) и держатели для соответствующих кювет к ИК спектрометру.

Пробирки стеклянные, ГОСТ 14,5—20.

Хроматографическая колонка с внутренним диаметром 0,5—0,8 мм (см. рис. 6.6).

Штатив для колонок (рис. 6.7).

Цилиндры мерные вместимостью 50, 100 мл, ГОСТ 8682—70.

Стаканы мерные вместимостью 50, 100 мл Н-50, 4-100 ТС, ГОСТ 10394—72.

Колбы мерные вместимостью 100 мл 4-100-2, ГОСТ 1770—74.

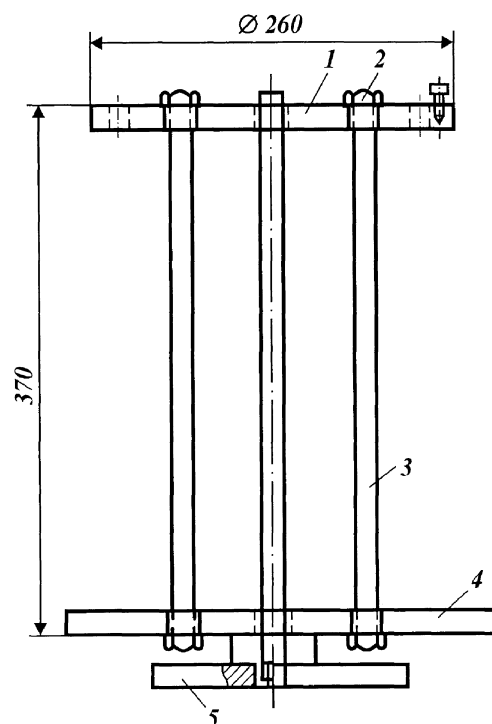


Рис. 6.7. Штатив для колонок:

1, 4 — круги для размещения колонок и приемников для экстрактов соответственно; 2 — крепежные болты; 3 — соединительные шпильки; 5 — основание

Пипетки вместимостью 1 мл 4-1-1, ГОСТ 20292—74.

Пипетки вместимостью 5 мл 7-1-5, ГОСТ 20292—74.

Сушильный шкаф Т-3.

Аппарат для перегонки растворителя.

Фарфоровая ступка с пестиком, ГОСТ 9147—73.

Мешки из плотной ткани для хранения проб.

Сито с диаметром отверстий 0,50 мм, ТУ 46-47885—73.

Электрическая плитка, ТУ 92-288—74.

4. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ К АНАЛИЗУ

Из почвенных образцов в воздушно-сухом состоянии отбирают посторонние включения. Средние пробы образцов массой 30 г, подлежащие анализу, растирают в фарфоровой

Таблица 6.91

**Оптимальные условия экстракции нефтепродуктов из почв
в колонке при комнатной температуре**

Условия экстракции	Уровень концентрации нефтепродуктов в почве, г/кг		
	1,0	1,0–20,0	20,0
Навеска, г	3–5	3–5	0,5–1,0
Объем элюата, мл	20–30	40–60	60–70
Количество сорбента для хроматографической очистки, г	1–3	1–3	3–5

ступке и просеивают через сито 0,50 мм. Пробу квартуюют и отбирают для анализа две параллельные пробы по 3–5 г. Если в пробе заведомо много нефтепродуктов, берут навеску массой 0,5–1,0 г (табл. 6.91).

ПРОВЕДЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ УКАЗАНИЯ

На точность определения нефтепродуктов в большой степени влияет чистота посуды и применяемых реактивов. Вся используемая при анализе посуда (воронки, колонки, колбы, мерные стаканы, бюксы) должна быть тщательно вымыта и освобождена от следов жира путем встряхивания с небольшим количеством четыреххлористого углерода. Реактивы и растворитель необходимо очистить и перегнать.

Эффективность отделения нефтепродуктов зависит от способа подготовки окиси алюминия, поэтому следует обратить внимание на п. 2 раздела 6.67.

МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

На результаты определения могут оказывать влияние углеводороды неспецифических составляющих почвенного гумуса. К числу таких соединений относятся разнообразные физиологически активные вещества, углеводы, аминокислоты, различные пигменты, за которыми в настоящее время закрепился термин "липиды". Критерием оценки их вклада является фоновый уровень содержания неполярных и малополярных соединений в пробе почвы, взятой в месте этого же региона, не подвергавшемся загрязнению. Литературные данные свидетельствуют о том, что доля неполярных и малополярных углеводородов естественного происхождения в почвах разно-

го типа колеблется от 0,04 до 1,0 г/кг, причем наиболее частыми значениями являются 0,20–0,05 г/кг.

ЭКСТРАКЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ОЧИСТКА ЭКСТРАКТОВ

Экстракцию нефтепродуктов из почвенного образца и очистку элюата от примесей полярных углеводородов осуществляют одновременно в хроматографической колонке. Для этого готовят стеклянную колонку 1 (см. рис. 6.6), помещают в нее ватный тампон 5, насыпают навеску сорбента (Al_2O_3) 4, смачивают его растворителем CCl_4 , засыпают навеску пробы 3, сверху заливают тем же растворителем 2. Процесс извлечения осуществляют при комнатной температуре при истечении элюата в приемник (мерный цилиндр или стакан) со скоростью 0,1–0,2 мл/мин. По мере убывания растворителя его доливают в колонку. Объем элюата, достаточный для количественного извлечения нефтепродуктов из почв с различным уровнем концентрации, указан в табл. 6.91, в которой приводятся оптимальные условия экстракции. Объем элюата при ИКС аналитическом окончании тщательно измеряют.

Вклад в результаты анализа неконтролируемых факторов осуществляют с помощью постановки "пустого опыта". Для этого в каждой серии анализов ставят колонку, не содержащую пробу почвы, и пропускают 30 мл растворителя, как описано выше.

С целью интенсификации процесса экстракции стеклянные колонки рекомендуется располагать на штативе.

Штатив для колонок состоит из двух кругов, жестко скрепленных шпильками. В верхнем круге вырезаются специальные гнезда для закрепления колонок или просверливаются отверстия, если используются колонки без кранов на конце. Нижний круг предназначен для расположения приемников (мерных цилиндров). Вся система насаживается на ось для свободного вращения. Такого типа штатив может быть рассчитан на 15–20 колонок, что позволяет одновременно анализировать такое же количество проб.

ИК СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭКСТРАКТОВ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ И ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНЫХ КРИВЫХ

Для построения калибровочной кривой в качестве стандартного раствора используют смесь, состоящую из 2,5 мл изооктана, 5,0 мл н-гексадекана и 2,5 мл бензола; системати-

ческая ошибка при этом не превышает $\pm 1,0 \%$. Полученную смесь растворяют в CCl_4 в мерной колбе на 100 мл. Концентрация полученного раствора $77,8 \pm 0,8$ мг/мл (раствор А). Из раствора А готовят два рабочих раствора Б. По 1,0 мл раствора А разбавляют в мерных колбах вместимостью 25 мл (раствор Б₁) и 100 мл (раствор Б₂). Растворы Б₁ и Б₂ с концентрациями $3,10 \pm 0,08$ и $0,80 \pm 0,01$ мг/мл соответственно служат основными стандартными растворами. Две серии стандартных растворов с концентрациями 3,10; 0,60; 0,40; 0,20 и 0,10 мг/мл готовят последовательным разбавлением соответствующих основных растворов Б₁ и Б₂ четыреххлористым углеродом.

Одну кювету заполняют CCl_4 , предварительно пропущенным через колонку с окисью алюминия (кювета сравнения), другую — исследуемым раствором.

Измеряют интенсивность поглощения каждого раствора на инфракрасном спектрометре в интервале длин волн $2700 - 3100 \text{ см}^{-1}$.

Измерения проводят в неразборных или разборных кюветах (для концентрации нефтепродуктов ниже $1,0 \text{ г/кг}$). В разборных кюветах имеются два окошка из кристаллов NaCl (прилагаются к спектрофотометру СФ-4А (СФ-16) или вырезаются из тефлона).

Оптическую плотность рассчитывают методом базисной линии. Последнюю проводят как касательную к основанию двух пиков, соответствующих симметричным валентным колебаниям CH_2 - и CH_3 -групп, как показано на рис. 6.8. Анализ проводят по полосе поглощения асимметричных валентных колебаний метиленовых групп (2926 см^{-1}) либо по сумме оптических плотностей двух или трех длин волн.

На регистрирующей ленте указывают дату анализа, маркировку пробы, толщину кюветы и объем элюата.

Оптическую плотность вычисляют по формуле

$$E = \lg I_0/I,$$

где I_0 , I — интенсивность падающего и прошедшего через раствор излучения.

При анализе нефтепродуктов по одной длине волны I измеряют в максимуме поглощения полосы $dS - \text{CH}_2 \nu = 2926 \text{ см}^{-1}$.

Далее строят калибровочные графики, откладывая по оси ординат оптическую плотность, по оси абсцисс — концентрацию нефтепродуктов (мг/мл) в пробе (рис. 6.9). Все стандартные растворы необходимо хранить только в стеклянной

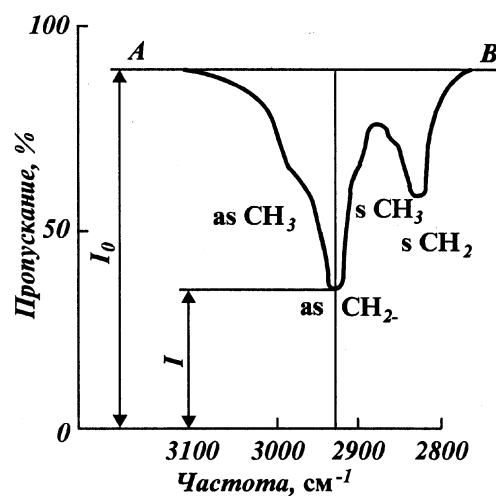


Рис. 6.8. Измерение интенсивности поглощения раствора нефтепродуктов методом базовой линии:
 АВ — базовая линия; I_0 , I — интенсивность падающего и прошедшего через раствор излучения

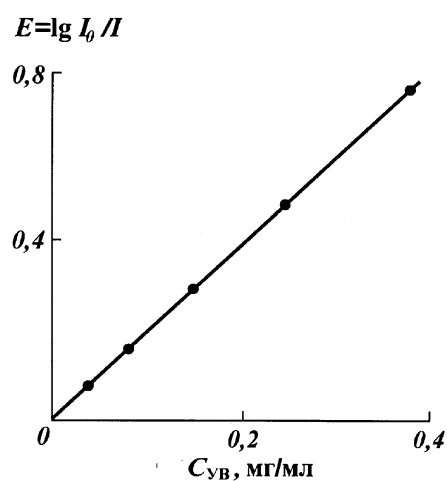


Рис. 6.9. Калибровочный график для определения концентрации нефтепродуктов

посуде с притертыми пробками при комнатной температуре в вытяжном шкафу.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Содержание (г/кг) нефтепродуктов в пробе при ИКС аналитическом окончании определяют по формуле

$$X = CV/m,$$

где C — концентрация нефтепродуктов в пробе, найденная по калибровочному графику, мг/мл; V — объем исходного элюата, мл; m — навеска пробы, г.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Вариационно-статистические характеристики ИК спектрометрического метода анализа почв на содержание в них нефтепродуктов представлены в табл. 6.92.

Таблица 6.92

Вариационно-статистические характеристики анализа нефтепродуктов в почве ИКС методом

Характеристика	Интервал концентрации нефтепродуктов в почве, г/кг		
	0,05 — 1,00	1,00 — 20,0	> 20,0
Среднее арифметическое \bar{X}	0,09	2,77	69,5
Среднее квадратичное отклонение S_x	$4,60 \cdot 10^{-2}$	0,28	4,4
Коэффициент вариации V , %	51,10	10,10	6,3
Стандартное среднее квадратичное отклонение Δ	$0,96 \cdot 10^{-2}$	$5,61 \cdot 10^{-2}$	0,88
Относительная ошибка Q , %, при доверительной вероятности $P = 0,95$	22,0	4,1	2,6
Объем выборки	22	30	25

6.68. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕНЗИНА (ТОПЛИВНОГО)

Основной частью топливного бензина являются парафиновые, нафтеновые, непредельные углеводороды с температурой кипения от 40 до 205 °С. Плотность бензина 0,71 — 0,74 г/см³, он хорошо растворим в этаноле.

1. ПРИНЦИП И ХАРАКТЕРИСТИКА АНАЛИЗА

Определение основано на равновесном концентрировании бензина из почвы и газохроматографическом анализе равновесной паровой фазы на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Нижний предел обнаружения 0,01 мг/кг почвы, точность измерения ± 25 %, измеряемые концентрации 0,01—0,3 мг/кг. Определению не мешают бензол, толуол, ксилол.

2. АППАРАТУРА И РЕАКТИВЫ

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка хроматографическая из нержавеющей стали длиной 2 м, диаметром 3 мм.

Шкаф сушильный с регулятором точностью ± 1 °С или ультрамикротермостат УТ-15.

Флаконы стеклянные вместимостью 45 мл с резиновыми пробками и навинчивающимися пластмассовыми колпачками.

Микрошприц МШ-10, ТУ 2.833.106.

Шприц медицинский А-5 вместимостью 5 мл.

Бензин марки А-72.

Этанол 96 %-ный.

Ацетон.

Газообразные азот, воздух, водород в баллонах с редукторами.

Исходный стандартный раствор бензина, содержащий 0,01 мг/мл бензина. Растворяют 1 мг бензина в этаноле в колбе вместимостью 100 мл.

Рабочие стандартные растворы, содержащие 0,05; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50 мкг/мл бензина. Готовят разбавлением исходного стандартного раствора бензина водой.

Вода дистиллированная.

Инертон AW-DMCS, фракция 0,16—0,20 мм.

Трипропионитриламмин (ТПНА), ч.д.а.

Насадка для хроматографической колонки. Состоит из ТПНА, нанесенной в количестве 20 % от массы носителя на инертон AW-DMCS. ТПНА растворяют в ацетоне и в полученный раствор вносят твердый носитель так, чтобы раствор полностью покрыл твердый носитель. Смесь осторожно встряхивают и перемешивают до полного удаления растворителя. Сухой насадкой заполняют хроматографическую колонку, закрывают с обоих концов стеклянной ватой, помещают в термостат хроматографа, не присоединяя к детектору, кондиционируют 10 ч при температуре 100 °С.

3. ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

В стеклянные флаконы вносят по 10 г контрольной почвы и наносят по 2 мл рабочих стандартных растворов, что соот-

ветствует содержанию 0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мкг бензина. Флаконы герметично закрывают, тщательно встряхивают и оставляют на 1 ч. Стандарты обрабатывают в условиях анализа пробы. Равновесную паровую фазу 5 мл вводят в испаритель прибора для хроматографического разделения. На хроматограмме вычисляют площади пиков стандартов и по средним результатам из пяти определений строят график зависимости площади пика (мм^2) от содержания бензина (мкг).

4. ХОД АНАЛИЗА

На месте отбора пробы около 10 г почвы помещают в флакон, предварительно доведенный до постоянной массы, закрывают пробкой, фиксируют металлическим колпачком и доставляют в лабораторию. Одновременно отбирают почву для определения влажности. Пробу необходимо исследовать в день отбора.

Взвешивают флакон с почвой и по разности масс вычисляют навеску. Затем флакон с почвой термостатируют 15 мин при температуре 100 °С, периодически встряхивая. Не извлекая флакон из термостата, через резиновую пробку отбирают 5 мл паровоздушной смеси в предварительно подогретый шприц и вводят через самоуплотняющуюся мембрану в испаритель хроматографа для разделения при следующих условиях: температура термостата колонок 100 °С, испарителя — 150 °С; расход азота 20 мл/мин, водорода 30 мл/мин, воздуха 200 мл/мин; скорость диаграммной ленты 600 мм/ч; время удерживания бензина 45 с, этанола 3 мин 45 с.

Бензин определяют в виде суммы углеводородов C_4 — C_9 , которые на хроматограмме отмечаются в виде одного пика. Измеряют площади пика бензина на хроматограмме и по градуировочному графику находят его содержание в пробе.

Концентрацию бензина в почве (в мг/кг) вычисляют в пересчете на абсолютно сухую почву.

6.69. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕНЗОЛА И ТОЛУОЛА В ПОЧВЕ

Бензол C_6H_6 . Молекулярная масса 78,12. Жидкость, температура кипения 80,1 °С, хорошо растворима в органических растворителях.

Толуол $C_6H_5CH_3$. Молекулярная масса 92,13. Жидкость, температура кипения 110,6 °С, хорошо растворима в органических растворителях.

1. ПРИНЦИП И ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА

Метод основан на термостатировании навески почвы, помещенной в замкнутую емкость до установления равновесия между твердой и парогазовой фазами с последующим газохроматографическим анализом парогазовой фазы на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Минимально определяемое количество бензола и толуола в почве равно 0,01 мг/кг. Диапазон измеряемых концентраций от 0,01 до 0,1 мг на кг почвы. Определению не мешают ацетон, изопропилбензол, стирол.

2. АППАРАТУРА

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка из нержавеющей стали длиной 2 м и диаметром 3 мм.

Почвенный бур или лопата.

Шкаф сушильный с регулятором температуры точностью ± 1 °С или ультрамикротермостат УТ-15.

Стекланные флаконы вместимостью 45 мл с резиновыми пробками, фиксируемыми дополнительно навинчивающимися пластиковыми колпачками.

Шприц медицинский МШ-10 вместимостью 5 мл.

Линейка измерительная, ГОСТ 427—75.

Лупа измерительная, ГОСТ 8309—75.

Секундомер, ГОСТ 5072—67.

Герметичная емкость для отбора проб почвы вместимостью 250—300 мл.

3. РЕАКТИВЫ

Бензол, ГОСТ 5955—75, перегнанный при 80,1 °С.

Толуол, ГОСТ 5789—69, перегнанный при 110,6 °С.

Спирт этиловый 96 %-ный, ГОСТ 5963—67.

Хроматон N—AW, зернением 0,20—0,25 мм (инертный носитель).

Полиэтиленгликоль 20000 (ПЭГ) — неподвижная жидкая фаза.

Хлороформ, ГОСТ 3160 – 54.

Водород, азот, воздух — газообразные в баллонах с редуктором.

4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

Основные стандартные растворы бензола и толуола с содержанием 10 мкг/мл готовят растворением бензола и толуола в этиловом спирте в мерной колбе емкостью 100 мл.

Рабочие стандартные растворы с содержанием 0,05; 0,1; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,50 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением основных стандартных растворов бензола и толуола дистиллированной водой в мерной колбе на 100 мл.

Насадка для заполнения хроматографической колонки состоит из ПЭГ-20000, нанесенного в количестве 15 % от массы носителя на хроматон.

ПЭГ растворяют в хлороформе и в полученный раствор вносят твердый носитель. Раствора должно быть достаточно, чтобы полностью смочить носитель. Смесь осторожно встряхивают и слегка перемешивают до улетучивания основного количества растворителя. Остатки растворителя удаляют выпариванием на водяной бане. Сухой насадкой заполняют хроматографическую колонку, которую предварительно промывают хромовой смесью, спиртом, высушивают сухим воздухом или азотом. Заполнение колонки проводят под вакуумом, присоединив один конец к водоструйному насосу.

Заполненную колонку с обоих концов закрывают стеклянной ватой, помещают в рабочем состоянии в термостат хроматографа (не присоединяя к детектору) и кондиционируют первые 2 ч при температуре 50 °С, затем 2 ч при температуре 80 °С и 7 ч при температуре 120 °С в токе газаносителя. После этого колонку подсоединяют к детектору и затем тренируют ее при рабочем режиме, записывают "нулевую линию". При отсутствии мешающих влияний на хроматограмме прибор готов к работе.

5. ОТБОР ПРОБ

Пробы почв отбирают почвенным буром или лопатой с различных глубин. Среднюю пробу почвы на одной глубине составляют из 5 стаканов бура, взятых по типу конверта сторонами 1 м. Отобранные пробы массой 100–300 г поме-

щают в герметичную стеклянную или пластмассовую емкость, заполнив ее полностью до пробки. Пробы рекомендуется анализировать в день отбора. Хранение проб допускается не более 1 сут при температуре не выше 2–3 °С.

6. ХОД АНАЛИЗА

Мелкодисперсную навеску почвы 10 г помещают в стеклянный флакон, закрывают резиновой пробкой и фиксируют пластиковым колпачком, имеющим отверстие для иглы шприца. Флакон с почвой термостатируют в течение 10 мин при температуре 80 °С, периодически встряхивая. Не извлекая флакон из термостата, через резиновую пробку флакона отбирают паровоздушную смесь в шприц, термостатированный при этих же условиях. Шприц 3–5 раз промывают паровоздушной смесью, которая переводится обратно во флакон, затем отбирают 5 мл парогазовой фазы и вводят в испаритель хроматографа. Хроматограф включают в соответствии с инструкцией и выводят на рабочий режим.

Температура, °С:	
термостата.....	80
испарителя.....	125
Скорость, мл/мин:	
газа-носителя.....	20
водорода.....	25
воздуха.....	200
Скорость диаграммной ленты, мм/ч.....	240

Время удержания бензола 3 мин 50 с, толуола — 7 мин 45 с.

На полученной хроматограмме измеряют площади пиков анализируемых веществ путем умножения высоты пика на основание, измеренное на середине высоты. Количественную оценку содержания бензола и толуола проводят по калибровочному графику.

7. ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов в соответствии с табл. 6.93.

В стеклянные флаконы отбирают навески по 10 г контрольной почвы, в каждый флакон вносят по 2 мл каждого рабочего стандартного раствора. Флаконы герметично закрывают, тщательно встряхивают и оставляют на 1–2 ч. Затем термостатируют и анализируют аналогично пробе при строгом соблюдении идентичных условий.

Таблица 6.93

Содержание вещества	Номер стандартов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
В навеске почвы массой 10 г, мг	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
В почве, мг/кг	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10

Измеряют соответствующие площади пиков и строят калибровочный график в координатах площадь пика, мм², — количество анализируемого вещества, мкг.

8. РАСЧЕТ АНАЛИЗА

Концентрацию бензола и толуола вычисляют по формуле

$$C = \frac{aV}{V_1b},$$

где a — количество вещества взятой пробы, мг; V — общий объем анализируемой пробы, мл; V_1 — анализируемый объем, мл; b — количество взятой для анализа почвы, г.

6.70. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТИРОЛА И О-, М-, П-КСИЛОЛА

1. ПРИНЦИП АНАЛИЗА

Определение основано на извлечении стирола и ксилолов из почвы органическими растворителями, концентрировании и газохроматографическом анализе.

Предел обнаружения 0,005 мкг, точность измерения ± 23 %, измеряемые концентрации 0,05—0,5 мг/кг почвы.

Определению не мешают изопропилбензол, толуол, α -метилстирол, бензол.

2. АППАРАТУРА И РЕАКТИВЫ

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка хроматографическая из нержавеющей стали длиной 3 м, внутренним диаметром 3 мм.

Аппарат для встряхивания, ТУ-64-1-2541 — 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 типа МШ-10 вместимостью 10 мкл.
Фильтры бумажные.
Посуда мерная стеклянная (колбы, пипетки), ГОСТ 1770—74, ГОСТ 20292—80.
Пробирки центрифужные вместимостью 10 мл с ценой деления 0,1 мл.
Стирол, перегнанный при 145, 2 °С.
п-Ксилол, перегнанный при 138,4 °С.
м-Ксилол, перегнанный при 139,1 °С.
о-Ксилол, перегнанный при 144,4 °С.
Этанол 96 %-ный.
Петролейный эфир, фракция 29—52 °С, перегнанный.
Диэтиловый эфир.
Натрия сульфат, х.ч., безводный.
Вода дистиллированная.
Газообразные водород, азот, воздух в баллонах с редукторами.
Исходные стандартные растворы стирола и ксилолов, содержащие 1 мг/мл вещества. Растворяют вещество в этаноле в мерных колбах вместимостью 100 мл.
Рабочие стандартные растворы, содержащие 10 мкг/мл вещества. Готовят соответствующим разбавлением исходных стандартных растворов дистиллированной водой.
Хроматон N-AW-DMCS, фракция 0,20—0,25 мм.
Полиэтиленгликоль 20000 (ПЭГ).
Хлороформ, х.ч.
Насадка для заполнения хроматографической колонки. Состоит из ПЭГ-20000, нанесенного в количестве 15 % от массы 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 2 ч при температуре 50 °С, 2 ч при температуре 100 °С и 7 ч при температуре 170 °С в токе газа-носителя. Затем колонку присоединяют к детектору и кондиционируют при рабочем режиме прибора, записывают "нулевую линию".

При отсутствии мешающих влияний на хроматограмме колонка готова к работе.

3. ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

В колбы вместимостью 250 мл вносят по 100 г контрольной почвы, на которую наносят стандартный раствор и дистиллированную воду (табл. 6.94).

Таблица 6.94

Стандартный раствор, содержащий 10 мкг/мл ксилола (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	10,0	9,5	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0
Содержание вещества 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 ч и анализируют в условиях анализа пробы. В испаритель прибора вводят по 1 мкл экстрактов и хроматографируют. На хроматограмме вычисляют площади пиков веществ и по средним результатам строят зависимость площади пика (мм^2) от содержания ксилолов, стирола (мкг).

4. ХОД АНАЛИЗА

Отобранную пробу почвы анализируют в день отбора. Допустимо хранение в течение 2 сут при температуре не выше 3 °С в герметично закрытой емкости из стекла или пластмассы.

Навеску почвы массой 100 г помещают в колбу с притертой пробкой, заливают 50 мл петролейного или диэтилового эфира и устанавливают на аппарат для встряхивания на 10 мин. Затем экстракт сливают в другую колбу, фильтруя через бумажный пористый фильтр с 5 г безводного сульфата натрия (для осушки). Пробы еще 2 раза обрабатывают по 5 мин 30 мл эфира. Объединенные экстракты концентрируют в приборе для перегонки жидкостей с дефлегматором при температуре не выше 50 °С. Избыток растворителя отгоняют 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 испарителя 150 °С, термостата колонок – 100 °С; расход азота и водорода 25 мл/мин, воздуха 200 мл/мин; скорость диаграммной ленты 240 мм/ч; времена удерживания п-, м-ксилолов 5 мин, о-ксилола – 5 мин 50 с, петroleйного эфира – 2 мин 10 с, стирола – 6 мин 20 с.

Вводят 1 мкл пробы микрошприцем через испаритель в хроматографическую колонку. На полученной хроматограмме измеряют площади пиков анализируемых веществ и по средним результатам находят содержание стирола и ксилолов по градуировочным графикам.

5. РАСЧЕТ

Концентрацию ксилолов и стирола в почве (мг/кг) вычисляют по формуле в пересчете на абсолютно сухую почву:

$$C = \frac{aV}{bV_1} \frac{100}{100 - e}.$$

6.71. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА И α -МЕТИЛСТИРОЛА В ПОЧВЕ

Изопропилбензол $C_6H_5CH(CH_3)_2$. Молекулярная масса 120,19. Жидкость, температура кипения 152,5 °С, хорошо растворима в органических растворителях.

Альфа-метилстирол $C_6H_5(CH_3)C \equiv CH_2$. Молекулярная масса 118,18. Жидкость, температура кипения 163,0 °С, хорошо растворима в органических растворителях.

1. ПРИНЦИП И ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА

Метод основан на извлечении изопропилбензола и α -метилстирола из почвы органическими растворителями с последующим газохроматографическим разделением и определением на приборе с пламенно-ионизационным детектором или детектором по теплопроводности.

Минимально определяемое количество изопропилбензола и α -метилстирола 0,01 мг/кг почвы при использовании пламенно-ионизационного детектора и 0,1 мг/кг почвы при использовании детектора по теплопроводности.

Определению не мешают ацетон, бензол, фенол, стирол, толуол.

Диапазон измеряемых концентраций от 0,1 до 2 мг/кг почвы.

2. АППАРАТУРА

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором или детектором по теплопроводности.

Колонка из нержавеющей стали длиной 2 м и диаметром 3 мм.

Почвенный бур.

Аппарат для встряхивания.

Прибор для перегонки жидкостей или ротационный испаритель ИР-1.

Баня водяная.

Линейка измерительная, ГОСТ 427—75.

Микрошприц МШ-10.

Лупа измерительная, ГОСТ 8309—75.

Секундомер, ГОСТ 5072—67.

Фильтры бумажные.

Посуда лабораторная стеклянная, ГОСТ 1770—74.

Пробирки центрифужные вместимостью 10 мл с ценой деления 0,1 мл.

3. РЕАКТИВЫ

Изопропилбензол, ГОСТ 20491—75, перегнанный при температуре 152,5 °С. Альфа-метилстирол, ГОСТ 19916—74, перегнанный при температуре 162,5 °С.

4. ОТБОР ПРОБ

Пробы почвы отбирают послойно на глубину 0—20, 20—40, 40—60 см с помощью ручного почвенного бура и помещают склянки с пришлифованными крышками, заполнив их полностью до крышки. Допускается хранение проб не более суток в холодильнике при температуре от 0 до 5 °С, но лучше приступать к анализу немедленно.

5. ХОД АНАЛИЗА

100 г свежей почвы, из которой предварительно удалены корешки и возможные примеси, помещают в перегонную колбу вместимостью 500 мл, добавляют 300–350 мл дистиллированной воды и 20–25 мл 10 %-ного раствора сернокислой меди. В приемник предварительно наливают 25–30 мл дистиллированной воды. Колбу помещают в колбонагреватель, присоединяют холодильник и проводят отгонку. Содержимое колбы необходимо периодически перемешивать, чтобы почва в колбе не припекалась. Когда в перегонной колбе останется 30–40 мл жидкости, колбу охлаждают, добавляют еще 100 мл дистиллированной воды и продолжают перегонку. Для проверки полноты отгонки нужно взять несколько капель отгона в пробирку из бесцветного стекла и испытать его на присутствие ацетальдегида фуксинсернистой кислотой, если проба окрасится в розовый цвет, то необходимо продолжать перегонку. Дистиллят переносят в мерную колбу вместимостью на 250 мл и разбавляют водой до метки 25–30 мл отгона помещают в коническую колбу на 250 мл со шлифом, прибавляют 50 мл раствора гидроксиламина и кипятят 15 мин, присоединив обратный холодильник. Аналогичным образом поступают с контрольной пробой. По охлаждении растворов их титруют 0,05 н. раствором соляной кислоты до перехода фиолетовой окраски в зеленую.

РАСЧЕТ АНАЛИЗА

Содержание ацетальдегида (мг на 1 кг почвы) определяют по формуле

$$X = \frac{(a - b)p_{2,2} \cdot 1000V}{V_1 H},$$

где a — количество HCl , использованное на титрование испытуемой пробы, мл; b — количество HCl , использованное на титрование холостой пробы, мл; 2,2 — количество ацетальдегида, соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора HCl , мг; p — поправочный коэффициент к титру HCl ; V — общий объем раствора пробы, мл; 1000 — коэффициент пересчета на кг почвы; V_1 — объем раствора пробы, взятый на анализ, мл; H — навеска сухой почвы, взятой на определение, г.

6.72. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПОЧВЕ

6.72.1. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

1. ПРИНЦИП И ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА

Формальдегид извлекается из почвы перегонкой с водяным паром в сильноокислой 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 сильноокислой среде происходит их гидролиз, приводящий к образованию формальдегида. Поэтому данный метод позволяет определить лишь сумму свободного и связанного формальдегида. При отгоне 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 и щавелевая кислоты, ацетон и глицерин.

2. АППАРАТУРА И ПОСУДА

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

Пробирки вместимостью 50 мл с меткой 20 мл.

Водяная баня.

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

Кюветы с толщиной оптического слоя 5 см.

3. РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Серная кислота, ч.д.а., концентрированная, $\rho = 1,84$ г/см³.

Натриевая соль хромотроповой кислоты, 2 %-ный раствор. Растворяют 1 г натриевой соли хромотроповой кислоты, ч.д.а., в дистиллированной воде, фильтруют через небольшой складчатый фильтр и фильтрат доводят дистиллированной водой до 50 мл. Применяют всегда свежеприготовленный раствор.

3. Формальдегид, стандартные растворы. Основной рас-

твор с содержанием 0,020 мг/мл НСНО, рабочий раствор с содержанием 0,001 мг/мл НСНО.

4. ОТБОР ПРОБ

Пробы почвы отбирают послойно на глубину 0—20, 20—40, 40—60 см с помощью ручного почвенного бура и помещают в склянки с пришлифованными крышками. Допускается хранение проб не более 1 сут в холодильнике при температуре от 0 до 5 °С, но лучше приступать к анализу немедленно.

5. ХОД АНАЛИЗА

100 г свежей почвы, из которой предварительно удалены корешки и возможные примеси, помещают в колбу вместимостью 500 мл, добавляют 300—350 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 припекалась. Когда в приемник отгонится 130—135 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 вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки.

В термостойкие пробирки наливают 5 мл дистиллята, 0,5 мл 2 %-ного раствора натриевой соли хромотроповой кислоты, 5 мл концентрированной серной кислоты и 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.

6. 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 мг. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 мг наливают 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 мг рабочего стандартного раствора (0,001 мг/мл) и разбавляют отгоном из контрольной пробы до метки. Далее поступают,

как и при анализе пробы. По показаниям ФЭК строят калибровочную кривую зависимости светопоглощения от концентрации формальдегида.

7. РАСЧЕТ АНАЛИЗА

Содержание формальдегида (мг на 100 г почвы) вычисляют по формуле

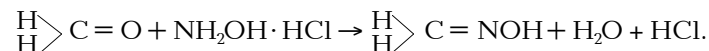
$$X = a100/m,$$

где a — концентрация формальдегида, найденная по калибровочному графику; m — масса навески почвы, взятая для определения в г в пересчете на абсолютно сухую почву; 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы.

6.72.2. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД

1. ПРИНЦИП И ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА

Объемный метод определения формальдегида в почве основан на взаимодействии карбонильных соединений (альдегидов и кетонов) с солянокислым гидроксиламином. При этом образуется оксид 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 в 5 мг/100 г почвы. Определению не мешают другие альдегиды, фенол и метиловый спирт.

2. АППАРАТУРА И ПОСУДА

Колба перегонная вместимостью 0,5 л со шлифом.

Холодильник Либиха со шлифом.

Насадка к колбе с двумя шлифами.

Коническая колба вместимостью 250 мл для приема отгонной жидкости.

Колбонагреватель или электрическая плитка с асбестом.

Бюретка для титрования вместимостью 50 мл.

3. РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Солянокислый гидроксилламин 1 %-ный раствор.

Едкий натр, ч.д.а., 0,1 н. и 0,01 н. растворы.

Смешанный индикатор (метилоранж + метиленовая синь 1 : 1).

ОТБОР ПРОБ

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

4. ХОД АНАЛИЗА

Предварительная подготовка проб для анализа заключается в отгоне формальдегида в сильноокислой среде по методике, аналогичной для колориметрического метода. В коническую колбу на 250 мл помещают 50 мл отгона, прибавляют 6—8 капель смешанного индикатора и нейтрализуют 0,1 н. раствором NaOH до зеленого цвета. Затем приливают 10 мл 1 % гидроксилламина и оставляют на 30 мин 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 мин испытуемую и контрольную пробы титруют 0,01 н. раствором NaOH до перехода розовой окраски в зеленую.

5. РАСЧЕТ АНАЛИЗА

Содержание формальдегида (мг на 100 г почвы) определяют по формуле

$$X = \frac{(a - b)0,01 \cdot 30 \cdot 100}{m},$$

где a — количество 0,01 н. раствора NaOH, использованного на титрование испытуемой пробы, мл; b — количество 0,01 н. раствора NaOH, использованного на титрование контрольной пробы, мл; 0,01 — нормальность NaOH; 30 — коэффициент для пересчета мг·экв на мг для формальдегида; 100 — коэффициент для пересчета на 100 г почвы; m — навеска абсолютно сухой почвы, взятая на определение, г.

6.73. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ УКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА (АЦЕТАЛЬДЕГИДА)

1. ПРИНЦИП АНАЛИЗА

Определение основано на извлечении альдегида из почвы путем отгона в нейтральной среде с последующей реакцией с гидроксиламином и оттитрованием избытка щелочи, не вступающей в реакцию с кислотой.

Нижний предел обнаружения 0,25 мг/кг почвы, точность измерения $\pm 25\%$, измеряемые концентрации 0,25–200 мг/кг почвы.

Определению не мешают формальдегид до 200 мг на 100 г почвы, слабые органические кислоты, ацетон, многоатомные спирты. Мешает фенол при содержании выше 5 мг на 100 г почвы.

2. АППАРАТУРА И РЕАКТИВЫ

Колба перегонная вместимостью 0,5 л с холодильником.

Колбонагреватель.

Посуда стеклянная, ГОСТ 1770–74.

Пипетки, ГОСТ 20292–74.

Колба коническая вместимостью 250 мл со шлифом и обратным холодильником.

Бюретки со стеклянными шариками для титрования.

Бромфеноловый синий. Растворяют 0,1 г бромфенолового синего в 3 мл раствора гидроксида калия и прибавляют 25 мл воды.

Калия гидроксид, 0,5 н. раствор в этаноле. Растворяют 3,6 г гидроксида калия в 600 мл этанола.

Гидроксиламин хлорид. Растворяют 9 г вещества в 40 мл дистиллированной воды и прибавляют 800 мл этанола. К раствору прибавляют спиртовой раствор гидроксида калия, 10 мл раствора бромфенолового синего и сразу фильтруют через складчатый фильтр. Раствор устойчив в течение 14 сут.

Хлороводородная кислота, 0,05 н. раствор.

Этанол 96 %-ный.

Меди сульфат, 10 %-ный раствор.

Фукусинсернистая кислота.

3. ХОД АНАЛИЗА

Пробу почвы желательно анализировать в день отбора,

допустимо хранение не более 1 сут при температуре не выше 5 °С.

В перегонную колбу вместимостью 500 мл помещают 100 г почвы, добавляют 300–350 мл дистиллированной воды и 20–25 мл 10 %-ного раствора сульфата меди. В приемник предварительно наливают 25–30 мл дистиллированной воды. Колбу помещают в колбонагреватель, присоединяют холодильник и проводят отгонку. Содержимое колбы периодически перемешивают. Когда в колбе останется 30–40 мл жидкости, колбу охлаждают, добавляют еще 100 мл дистиллированной воды и продолжают перегонку. Для проверки полноты отгонки нужно взять несколько капель отгона и испытать на присутствие альдегида по реакции с фуксинсернистой кислотой в присутствии бромфенолового синего. Если проба окрашивается в розовый цвет, необходимо повторить перегонку.

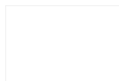
Дистиллят переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят объем до метки. Переносят 25–30 мл раствора в коническую колбу вместимостью 250 мл со шлифом, прибавляют 50 мл раствора гидроксилamina и кипятят 15 мин, присоединив обратный холодильник. Аналогично поступают с контрольной пробой. По охлаждении растворов их титруют 0,05 н. раствором хлороводородной кислоты до перехода фиолетовой окраски в зеленую.

4. РАСЧЕТ

Концентрацию альдегида (мг/кг) в почве вычисляют по формуле

$$C = \frac{(a - b)K 2,2 \cdot 1000V}{V_1 m},$$

где a , b — объем хлороводородной кислоты, израсходованной на титрование исследуемой и контрольной пробы, мл; K — поправочный коэффициент к титру кислоты; 2,2 — масса альдегида (мг), соответствующая 1 мл 0,05 н. хлороводородной кислоты; V — общий объем пробы, мл; V_1 — объем пробы, взятый для анализа, мл; m — масса навески воздушно-сухой почвы, взятой для анализа, г; 1000 — коэффициент пересчета на 1 кг почвы.



6.74. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АНИОНОАКТИВНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ПАВ)¹

Методика предназначена для суммарного определения анионоактивных ПАВ в почве, куда входят детекторы естественного и экзогенного происхождения: соли карбоновых кислот RCOOH , алкилсульфаты первичные ROSO_3Na , вторичные $\begin{matrix} \text{R}' \\ \diagup \\ \text{R}'' \end{matrix} \text{CHOSO}_3\text{Na}$, сульфонаты RSO_3Na , сульфонаты карбоновых кислот $\text{RCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{COONa}$, их эфиры и амиды, алкилсульфонаты, фосфор- и кремнийорганические соединения анионного типа.

1. ПРИНЦИП АНАЛИЗА

Определение основано на образовании комплексного соединения, окрашенного в синий цвет, при взаимодействии поверхностно-активного соединения с метиленовым синим.

Нижний предел обнаружения 0,2 мг на 1 кг почвы, точность измерения $\pm 25\%$, измеряемые концентрации 0,2–20 мг на 1 кг почвы.

Не мешают определению моноэтаноламин, оптический отбеливатель, карбоксиметилцеллюлоза, сода, силикат натрия, сульфат натрия, триполифосфат натрия, ацетон, алифатические спирты, карбоновые кислоты.

2. АППАРАТУРА И РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр со светофильтром с максимальным поглощением при $\lambda = 625\div 750$ нм с кюветой с толщиной слоя 3 см.

Делительные воронки, ГОСТ 25-336–82.

Сушильный шкаф с терморегулятором.

Посуда стеклянная мерная, ГОСТ 1770–74, ГОСТ 20292–80.

Ступка фарфоровая.

Натрия гидроксид, х.ч., раствор, содержащий 5,04 г гидроксида натрия в 630 мл воды.

¹Метод разработан П.А. Золотовым и О.А. Мусленко (Ростовский государственный медицинский институт).

Калия фосфат K_2HPO_4 , раствор, содержащий 16,3308 г фосфата калия в 1,2 л дистиллированной воды.

Фосфатный буферный раствор с $\text{pH} = 10$. Готовят смешением равных объемов растворов фосфата калия и гидроксида натрия.

Метиленовый синий, водный раствор. Растворяют 0,35 г метиленового синего в воде в мерной колбе вместимостью 1 л.

Серная кислота, х.ч., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$.

Метиленовый синий, кислотный раствор. Растворяют 0,35 г метиленового синего в 500 мл воды в мерной колбе вместимостью 1 л, добавляют 6,5 мл серной кислоты плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ и доводят объем до метки водой.

Хлороформ.

Этанол, 70 %-ный раствор.

Синтетические поверхностно-активные вещества (алкилсульфонат натрия).

Исходный стандартный раствор алкилсульфоната натрия, содержащий 500 мкг/мл препарата. Растворяют 0,5 г ПАВ в воде в мерной колбе вместимостью 1 л в дистиллированной воде.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 1 мкг/мл ПВ. Готовят из исходного стандартного раствора алкилсульфоната натрия соответствующим разбавлением водой.

3. ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

В мерные колбы вместимостью 100 мл вносят 0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 мл рабочего стандартного раствора ПАВ, объем растворов доводят до 100 мл водой и анализируют в условиях анализа проб. Измеряют оптическую плотность окрашенных хлороформных экстрактов стандартов по отношению к контрольной пробе, не содержащей ПАВ, и по средним результатам строят график зависимости оптической плотности от содержания ПАВ (мкг).

4. ХОД АНАЛИЗА

Методом квартования отбирают часть средней пробы (100–200 г) и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105°C до состояния пудры в фарфоровой ступке и навеску массой 1 г переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл. В колбу наливают 25 мл 70 %-ного этанола, нагревают до кипения, и смесь перемешивают в течение 3 мин.

Экстракт фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл, объем фильтрата доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 250 мл, добавляют 10 мл фосфатного буферного раствора, 5 мл водного раствора метиленового синего, перемешивают и оставляют на 15 мин. Затем добавляют 8 мл хлороформа и воронку интенсивно встряхивают в течение 1 мин. После расслоения жидкостей хлороформный слой переносят в другую делительную воронку, содержащую 110 мл дистиллированной воды и 5 мл кислотного раствора метиленового синего. Смесь встряхивают в течение 1 мин и оставляют до расслоения жидкостей. Хлороформный слой фильтруют через воронку с плотным фильтром в пробирку с притертой пробкой. Извлечение ПАВ из водного раствора повторяют, добавляя 5 и 4 мл хлороформа. Хлороформные экстракты объединяют и измеряют оптическую плотность окрашенного раствора на фотоколориметре при $\lambda = 625 - 750$ нм. Содержание ПАВ находят по градуировочному графику.

Концентрацию анионоактивных ПАВ (мг/кг) вычисляют по формуле, в которой учитывается навеска почвы после ее приведения к воздушно-сухому состоянию.