

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ПЕРМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ
АКАДЕМИЯ ИМЕНИ АКАДЕМИКА Д.Н. ПРЯНИШНИКОВА
Агрохимический факультет
Кафедра экологии

Е.В. Пименова, А.Е. Леснов

**ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В АГРОЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ
ПОЧВЫ**

Учебное пособие

Рекомендовано УМО вузов РФ по агрономическому образованию

**Пермь
ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА»
2009**

УДК 631.95.001.5

Пименова Е.В., Леснов А.Е. Химические методы в агроэкологическом мониторинге почвы. [Текст]: Учебное пособие / Е.В. Пименова, А.Е. Леснов, ФГОУ ВПО Пермская ГСХА.- Пермь: Изд-во ФГОУ ВПО Пермская ГСХА, 2008.- 145 с.; 20 см.- 150 экз.

Учебное пособие, написанное доцентом кафедры экологии, к.х.н. Е.В. Пименовой и профессором кафедры, д.х.н. А.Е. Лесновым, предназначено для студентов агрохимического факультета специальности 110102 – Агроэкология и специальности 110101 – Агрохимия и агропочвоведение. Может быть использовано для проведения лабораторных работ по дисциплинам “Методы экологических исследований”, “Химия окружающей среды”, “Экологические исследования ландшафтов”, “Экологическая химия”, “Основы экотоксикологии”, “Основы экологических исследований”, “Физико-химические методы анализа”, “Экотоксиканты в почве и растениях”, а также при выполнении курсовых и дипломных работ.

Рецензенты

- заведующий кафедрой общей химии Пермской ГСХА, профессор, д.х.н. Л.П. Юнникова
- профессор кафедры аналитической химии Пермского государственного университета, д.х.н. О.С. Кудряшова

Методические указания рекомендованы к изданию кафедрой экологии (протокол № 5 от 25.11.08 г.) и методической комиссией агрохимического факультета (протокол № 7 от 08.12.08 г.).

Допущено учебно-методическим объединением ВУЗов РФ по агрономическому образованию в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по специальностям 110102 – «Агроэкология» и 110101 – «Агрохимия и агропочвоведение» (экспертное заключение № 83 от 15 декабря 2008 г.).

© ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА», 2008

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	7
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1. АГРОЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ПОЧВ	9
1.1. Основные экологические функции почвы.....	9
1.2. Контролируемые показатели и методы почвенно-химического мониторинга.....	12
1.3. Проблемы экологического нормирования качества почв.....	16
1.4. Стадии аналитического определения загрязнителей в почве.....	21
2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЧВ.....	30
2.1. Химические методы	30
2.1.1. Определение гигроскопической влажности.....	31
2.1.2. Определение нефтепродуктов	32
2.1.3. Определение железа(II)	35
2.1.4. Титриметрическое определение органического вещества в почвах по методу И.В. Тюрина	37
2.1.5. Определение сероводорода.....	43
2.1.6. Определение хлоридов	45
2.2. Потенциометрические методы	47
2.2.1. Подготовка электродов и приборов к проведению потенциометрических измерений	48
2.2.2. Настройка иономера И-160 по стандартным буферным растворам и работа на нем	50
2.2.3. Определение рН солевой и водной вытяжек почвы потенциометрическим методом	52
2.2.4. Определение окислительно-восстановительного потенциала почв.....	54
2.2.5. Ионметрическое определение нитратов	56

2.2.6. ИонOMETрическое определение фторидов	59
2.2.7. ИонOMETрическое определение катионов калия	62
2.2.8. ИонOMETрическое определение катионов натрия	64
5.2.9. ИонOMETрическое определение содержания аммония	66
2.3. ФотOMETрические методы определения	67
2.3.1. Подготовка фотоколориметров к работе и проведение измерений.....	68
2.3.2. Определение подвижного фосфора по методу Кирсанова	70
2.3.3. Экстракционно-фотOMETрическое определение меди с диэтилдитиокарбаматом свинца	73
2.3.4. Экстракционно-фотOMETрическое определение кадмия с дитизоном	77
2.3.5. Экстракционно-фотOMETрическое определение цинка с дитизоном	82
2.3.6. Экстракционно-фотOMETрическое определение свинца с дитизоном	87
2.3.7. Определение хрома с дифенилкарбазидом	92
2.3.8. Определение никеля с диметилглиоксимом	96
2.3.9. Определение ванадия.....	101
2.4. Хроматографические методы определения поллютантов	105
2.4.1. Определение ДДТ методом тонкослойной хроматографии	106
3. ТАБЛИЦЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НОРМИРОВАНИЯ	110
3.1. Классы опасности химических веществ в почве	110
3.2. Отнесение химических веществ, попадающих в почву из выбросов, сбросов, отходов, к классам опасности	110
3.3. Отнесение пестицидов к классам опасности.....	111
3.4. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в почве	112

3.5. Ориентировочно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в почвах с различными физико-химическими свойствами (валовое содержание, мг/кг).....	113
3.6. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в почве и допустимые уровни их содержания по показателям вредности	114
3.7. Оценка уровня химического загрязнения почв неорганическими веществами	115
3.8. Перечень источников загрязнения и химических элементов, накопление которых возможно в почве в зонах влияния этих источников	116
3.9. Оценка уровня химического загрязнения почв органическими веществами	117
3.10. Гигиеническая оценка почв сельскохозяйственного назначения и рекомендации по их использованию.....	118
3.11. Категории загрязнения земель по суммарным показателям загрязнения Z_c	119
3.12. Фоновое содержание валовых форм тяжелых металлов и мышьяка в почвах (мг/кг)	119
3.13. Критерии экологической оценки состояния почв (утверждены Министерством охраны окружающей среды и природных ресурсов 30 ноября 1992 г.)	120
3.14. Фоновое содержание валовых форм тяжелых металлов и мышьяка в почвах (мг/кг)	121
3.15. Классификация почв по содержанию и степени загрязнения тяжелыми металлами (мг/кг воздушно-сухой почвы, общее содержание для почв с кислой и слабокислой реакцией)	121
3.16. Мероприятия по использованию почв в зависимости от их загрязнения тяжелыми металлами	122

3.17. Нормативы допустимого остаточного содержания нефти и продуктов ее трансформации в почвах после проведения рекультивации и иных восстановительных работ	123
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	125
Глоссарий	128
Приложение 1 Погрешности химического анализа и статистическая обработка полученных результатов.....	132
Приложение 2 Метод наименьших квадратов	136
Приложение 3 Правила техники безопасности при работе в аналитической лаборатории	139
Приложение 4 Правила поведения при возможных аварийных ситуациях и оказание первой медицинской помощи	143

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПДК	предельно допустимая концентрация загрязняющего вещества
ПДК _п	предельно допустимая концентрация в пахотном слое почвы
ПВ	показатель вредности
ДОК	допустимое остаточное количество
ЛПВ	лимитирующий признак вредности
ТМ	тяжелый металл
ОДК	ориентировочно допустимая концентрация
Z _c	суммарный показатель загрязнения
K _c	коэффициент концентрации
ХОП	хлорорганический пестицид
ФОП	фосфорорганический пестицид
I	аналитический сигнал (показания прибора)
C	концентрация
ОВП	окислительно-восстановительный потенциал
E	потенциал электрода
pH	водородный показатель: $-\lg C_{H^+}$ (отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации катионов водорода в растворе)
M	молярная концентрация: число молей веществ в 1 дм ³ раствора
ЭДС	электродвижущая сила (разность потенциалов двух электродов электрохимической ячейки)
ТСХ	тонкослойная хроматография
ДДТ	исторически сложившееся обозначение пестицида 1,1,1-трихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этана – аббревиатура ранее использовавшегося названия дихлордифенилтрихлорэтана

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей составной частью агроэкологического мониторинга является мониторинг содержания поллютантов в почве, поскольку наблюдается усиление антропогенного воздействия на окружающую среду, к которому относится и ее загрязнение. Действующие требования ГОСТ на анализ почв предусматривают в основном использование химических методов анализа, включая различные физико-химические методы. Теория многих методов довольно сложна, аппаратное оформление зачастую очень дорого, поэтому широкое распространение получило ограниченное число методов.

Выполнение студентами лабораторных работ требует учета специфики материальной базы, наличия необходимых приборов и реактивов. Исходя из этого, авторы отобрали наиболее распространенные химические, оптические, электрохимические и хроматографические методики анализа почв.

Для правильного проведения качественного и количественного химического анализа необходимо знать не только возможности и ограничения различных методов, но и уметь квалифицированно отбирать пробы почвы, правильно проводить подготовку пробы к анализу и непосредственно измерение, а также обработку и анализ полученных результатов.

Помимо методик в пособии приведены краткие справочные данные по нормированию поллютантов в почве, а также подходы к оценке уровня загрязнения почвы.

1. АГРОЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ПОЧВ

Перечень необходимых для усвоения знаний и умений.

В результате освоения материалов раздела студенты должны знать: возможности определения основных параметров почвы и различных загрязнителей; приборы, устройства и оборудование, применяемые для анализа почв, методы обработки и формы представления результатов анализа.

Студенты должны уметь квалифицированно отобрать пробы (образцы) почвы и провести необходимый инструментальный анализ, обработать и проанализировать полученные результаты и сделать из них грамотные выводы, на основе которых дать рекомендации для выработки и принятия объективных решений по изучаемым вопросам.

1.1. Основные экологические функции почвы

Почвенный покров практически незаменим, его восстановление в естественной природной среде требует сотен лет, а искусственное возобновление стоит очень дорого. Вместе с тем тонкая почвенная оболочка Земли выполняет ряд важнейших экологических функций, влияя на качество и атмосферного воздуха, и надземных и подземных вод. Почвенный покров Земли выполняет, по крайней мере, семь важнейших глобальных и экологических функций.

1) Функция поддержания существования жизни на Земле, которая обусловлена тем, что почва аккумулирует в доступных формах элементы питания, запасы воды, создает оптимальные условия для укоренения растений, обитания микроорганизмов, позвоночных и беспозвоночных животных.

2) Обеспечение постоянного взаимодействия большого геологического и малого биологического круговоротов веществ. Сущность этой функции состоит в том, что биогеохимические циклы практически всех элементов, осо-

бенно биофилов, и циклы воды в биосфере осуществляются через почву, которая выступает и как регулирующей механизм этих потоков, и как аккумулятор элементов и веществ на поверхности Земли.

3) Регулирование состава атмосферы и природных вод. Почва поставляет в атмосферу путем эмиссии многие газы: диоксид углерода, различные оксиды азота и др. Почва способна поглощать из атмосферы многие газы, например, может непосредственно адсорбировать до 40-60% всего количества SO_2 , поступающего в почву из атмосферы. Почвы задерживают миграцию тяжелых металлов, нитратов, пестицидов, других органических поллютантов в природные воды, предохраняя их тем самым от загрязнения. Задерживаются в почве и крупные механические примеси. Такое протекторное действие почвенного покрова обусловлено поглотительной способностью почв.

4) Регулирование интенсивности биосферных процессов, в частности плотности и продуктивности населяющих поверхность почвы организмов.

5) Накопление на земной поверхности органического вещества – гумуса и связанной с ним энергии.

6) Защита литосферы от излишне интенсивного воздействия экзогенных факторов, вызывающих разрушение горных пород. Предупреждается слишком быстрый вынос продуктов выветривания горных пород в мировой океан.

7) Почва – незаменимый природный ресурс, поскольку именно почва посредством живых организмов обеспечивает человека продовольствием, топливом, строительными материалами, сырьем для многих видов промышленности.

Наиболее уязвимых свойств почв и особо опасных процессов немного, некоторые из них проявляются только в конкретных почвенно-климатических зонах. Общими для многих почв является потеря гумуса, увеличение кислотности или щелочности, неблагоприятные изменения состава

обменных катионов, эрозия и дефляция, загрязнение почв пестицидами, детергентами и другими органическими соединениями, угнетение почвенной биоты. Меньшее значение имеют засоление и осолонцевание, проявляющиеся в степных и аридных условиях, загрязнение нефтепродуктами в районах нефтепромыслов и нефтеперерабатывающих предприятий.

Потеря гумуса и изменение его качественного состава проявляются практически во всех почвах любых природных зон. Эти процессы вызваны интенсивной обработкой, недостаточным количеством вносимых органических удобрений, эрозией. Опасно изменение кислотности почв. Оно вызвано недостаточно обоснованным или неправильным применением минеральных удобрений, выпадением кислых осадков. Повышению щелочности обычно сопутствует изменение состава обменных катионов, увеличение доли ионов натрия в почвенном поглощающем комплексе и в конечном итоге развитие солонцеватости. Усиление степени засоления орошаемых почв связано с подъемом уровня почвенно-грунтовых вод. Практически повсеместно наблюдаются эрозия и дефляция. Контроль за этими явлениями необходим для своевременного предупреждения потери почвенной массы. Загрязнение нефтью, буровыми растворами проявляется локально, но чрезвычайно опасно, поскольку при высоких уровнях загрязнения почва превращается в бесплодную асфальто-подобную массу.

Все перечисленные показатели и свойства должны входить в задачи агроэкологического мониторинга, поскольку от них зависят уровень урожая и качество получаемых продуктов. Сюда же входит и контроль содержания в почве тяжелых металлов, фторидов и других токсичных компонентов.

При почвенном мониторинге особенно важной становится ранняя диагностика неблагоприятных изменений свойств почвы. Почвы обладают довольно высокой буферностью по отношению к различным экзогенным нагрузкам, в том числе они сопротивляются изменению реакции среды, изменению содержания доступных растениям элементов питания и токсичных

компонентов, окислительно-восстановительного потенциала, емкости поглощения и пр. Поэтому при возникновении негативных процессов изменения свойств почв выявляются не сразу, а лишь тогда, когда ухудшение показателей зашло слишком далеко. Так, при постепенном подъеме уровня засоленных почвенно-грунтовых вод постепенно нарастает и степень засоления почв, но на урожае и качестве сельскохозяйственной продукции это начинает сказываться только тогда, когда степень засоления превысила опасный предельный уровень. Одновременно могут возрасти щелочность, степень солонцеватости почв, угнетение почвенной биоты. Восстановление благоприятных свойств почвы в этом случае потребует уже больших затрат и материальных ресурсов. В то же время возможна ранняя диагностика засоления почв по электрической проводимости почвенного раствора, осолонцевания – по рН и активности ионов натрия, загрязнения тяжелыми металлами – по показателям ферментативной активности почвы.

1.2. Контролируемые показатели и методы почвенно-химического мониторинга

Выбираемые для мониторинга показатели должны быть по возможности просты, а методы доступны. Помимо вредных или токсичных примесей, при почвенном мониторинге приходится контролировать многие параметры, характеризующие систему в целом, выявлять признаки, указывающие на возникновение неблагоприятных тенденций или снижение почвенного плодородия.

В основе почвенного мониторинга лежат следующие принципы:

- 1) контроль наиболее уязвимых свойств почв, изменение которых может вызвать потерю плодородия, ухудшение качества растительной продукции, деградацию почвенного покрова;
- 2) контроль важнейших показателей почвенного плодородия;
- 3) ранняя диагностика негативных изменений почвенных свойств;

4) контроль сезонной динамики почвенных процессов с целью прогноза ожидаемых урожаев и оперативного регулирования развития сельскохозяйственных культур.

5) контроль изменения свойств почв при длительных антропогенных нагрузках.

Для агроэкологического контроля состояния почв наиболее важны следующие показатели:

Физическое состояние. Определяется гранулометрический состав, пористость, объемная масса.

Баланс питательных веществ. Содержание основных элементов питания в почве. Необходимо учитывать динамику поступления с удобрениями, пылевыми наносами, поступление биологического азота (азотфиксация) и потери в результате стоков грунтовых вод, эрозии и т.д.

Кислотно-основные свойства. Важнейший и, как правило, достаточный для характеристики почв показатель – это значение рН водных или солевых вытяжек, свидетельствующее о степени кислотности или щелочности почв.

Величины рН следует контролировать 2-3 раза в год, поскольку нежелательные сдвиги могут проявляться только в один из сезонов.

Оптимальный диапазон рН для растений – примерно от 5,0-5,5 до 7,0-7,5. Если кислотность увеличивается, прибегают к известкованию почв; при рН более 7,5-8,0 используют химические средства для снижения рН. Возможно прямое кислдование серной кислотой, чаще используемое на содовых солонцах-солончаках, внесение гипса, сульфатов железа.

Динамика содержания гумуса. Контроль за содержанием гумуса входит в число первоочередных задач, поскольку изменение количества органического вещества почве не только прямо связано с изменениями практически всех свойств почв и их плодородия, но отражает влияние внешних негативных процессов, вызывающих деградацию почв.

Для определения содержания гумуса в почве чаще всего используют метод И.В. Тюрина. При окислении гумуса раствором дихромата калия углерод органических соединений можно определить косвенным титриметрическим методом по количеству $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, пошедшего на окисление углерода или косвенным фотометрическим методом по количеству Cr^{3+} , образовавшегося в процессе окисления углерода. Недостаток этого метода заключается в том, что реально определяется не содержание углерода, а окисляемость почвы, поэтому метод неприменим для анализа оглеенных и заболоченных почв. Кроме того, результаты наблюдений обусловлены не только изменением количества гумуса в почве, но и степенью его окисленности. При вспашке и длительном сельскохозяйственном использовании органическое вещество почвы дополнительно окисляется, отношение Н : О становится меньше, чем 2:1, и на окисление гумуса расходуется уже меньшее количество окислителя. Создается впечатление потерь гумуса, хотя на самом деле возрастает степень его окисленности.

В последнее время стали применять анализаторы углерода, в которых производится сухое сжигание органического вещества в токе кислорода с последующим определением количества выделившегося CO_2 . Этот метод быстр, дает истинное представление о содержании углерода, но не всегда обеспечивает полное сжигание гумуса (это зависит от используемой в анализаторе температуры, продолжительности сжигания и состава газовой смеси); мешающее влияние могут оказать почвенные карбонаты. Анализаторы углерода и комбинированные анализаторы, позволяющие определять углерод, водород и азот, несомненно, перспективны.

Для контроля за качественной характеристикой почвенного гумуса целесообразно определять содержание водорастворимых органических веществ, формирующих в значительной мере запас лабильных элементов питания и являющихся показателем доступности гумусовых веществ микроорганизмам.

Вторичное засоление почв. Вторичное, точнее, антропогенное засоление почв проявляется при недостаточно научно обоснованном орошении, строительстве каналов и водохранилищ, при развеивании солевых аккумуляций и др. Химически оно проявляется в увеличении содержания в почвах и почвенных растворах легкорастворимых солей – NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂, MgSO₄ и др. Наиболее простой и быстрый метод обнаружения засоления основан на измерении электрической проводимости. Применяют определение электрической проводимости почвенных суспензий, паст насыщения, водных вытяжек, почвенных растворов и непосредственно почв. Быстро и достаточно точно можно контролировать этот процесс, определяя удельную электрическую проводимость водных суспензий с помощью специальных солемеров.

Осолонцевание почв. Химическим признаком осолонцевания обычно служит увеличение содержания в почвах обменного натрия, вытесненного из почвенного поглощающего комплекса 1 М раствором MgCl₂. Общее количество вытесненного Na⁺ может быть определено ионометрически или на пламенном фотометре. Для ионометрического определения используют выпускаемые промышленностью Na-селективные электроды.

Загрязнение почв нефтепродуктами. В лабораторных условиях степень загрязнения находят по количеству содержащихся в почве углеводородов. Экстракцию углеводородов из почв проводят гексаном. Затем гексан отгоняют, а количество извлеченных углеводородов определяют гравиметрически. Метод точен и быстр. При мониторинге почв, загрязненных углеводородами, особое внимание уделяется определению полициклических ароматических углеводородов люминесцентными и газохроматографическими методами.

Фитосанитарное состояние. Определяется потенциальное засорение семенами сорных растений и вегетативными органами размножения.

Санитарное состояние почвы. Определяется количество различных патогенных микроорганизмов в почве, а также число личинок и куколок.

Загрязнение почв тяжелыми металлами. Определение степени загрязнения почв тяжелыми металлами – достаточно сложная задача. Главная причина заключается в том, что в почве тяжелые металлы присутствуют в форме различных соединений, которые могут трансформироваться и переходить из одних форм в другие. Поэтому для целей мониторинга выбирают в известной мере условно три важнейшие группы. Обычно определяют общее (валовое) содержание тяжелых металлов, доступные (кислоторастворимые) формы соединений, растворимые в 1 М растворе соляной или 1 М растворе азотной кислот (потенциальный запас элемента) и лабильные (подвижные) формы их соединений, переходящие в буферный раствор (актуальный запас элемента).

При агроэкологическом мониторинге почв сельскохозяйственного назначения наблюдения должны охватывать весь цикл севооборота.

1.3. Проблемы экологического нормирования качества почв

Основным критерием, определяющим качество почв, является значение предельно допустимой концентрации загрязняющего вещества (ПДК). *Предельно допустимая концентрация в пахотном слое почвы* (ПДК_п) – это максимальная концентрация вредного вещества в верхнем, пахотном слое почвы, не вызывающая прямого или косвенного негативного влияния (включая отдаленные последствия) на соприкасающиеся с почвой среды и на здоровье человека, а также не приводящая к накоплению токсичных элементов в сельскохозяйственных культурах. Нормативы ПДК_п разработаны для веществ, которые могут мигрировать в атмосферный воздух или грунтовые воды, снижать урожайность или ухудшать качество сельскохозяйственной продукции.

Вопрос установления ПДК загрязняющих веществ в почвах весьма сложен. С одной стороны, почвенный покров – среда, гораздо менее подвижная, чем поверхностные воды и атмосфера, и аккумуляция поступающих в почву химических соединений может происходить в течение долгого време-

ни, постепенно приближаясь к предельно допустимым концентрациям. Поэтому, например, важным фактором при определении предельно допустимых выбросов для какого-либо предприятия или группы предприятий должно быть предполагаемое время работы, в течение которого в почве прилегающих территорий накопится количество выбрасываемого загрязняющего вещества, достигающее ПДК. С другой стороны, активная микробиологическая жизнь почвы и протекающие в ней физико-химические процессы способствуют трансформации посторонних веществ, поступающих в почву, причем направление и глубина этого процесса определяются многими факторами.

Таким образом, ПДК загрязняющих веществ в почвах определяется не только их химической природой и токсичностью, но и особенностями самих почв. В отличие от воздуха и воды почвы настолько разнятся друг от друга по химическому составу и свойствам, что для них не могут быть установлены унифицированные уровни ПДК. В основном химические соединения, находящиеся в почве, поступают в организм через другие субстраты, контактирующие с почвой – воду, воздух, растения. Поэтому при определении ПДК загрязняющих веществ в почве особое внимание уделяется тем соединениям, которые могут мигрировать в атмосферу, грунтовые или поверхностные воды или накапливаться в растениях, снижая качество сельскохозяйственной продукции. Для установления ПДК необходим тщательный учет связи и взаимобусловленности концентраций металлов в одновременно действующих системах: атмосфера – почва, атмосфера – растительность, атмосфера – природные воды, почва – растительность, почва – природные воды, а также в пищевых цепях живых организмов. С этой целью при нормировании качества почвы учитывают т.н. показатели вредности (ПВ), которые определяют особенности перехода загрязняющего вещества из почвы в сопредельные среды, растениеводческую продукцию, а также влияние этого вещества на микробный ценоз почвы и процессы самоочищения почвы.

Пороговая концентрация вещества по общесанитарному показателю вредности – максимальное количество химического вещества в почве, которое на 5-7-е сутки не вызывает изменений общей численности микроорганизмов основных физиологических групп (спорообразующих бактерий, актиномицетов, грибов) более чем на 50%, а также ферментативной активности почвы более чем на 25% относительно контрольной пробы.

Основными учитываемыми показателями при этом являются динамика общей численности микроорганизмов в пересчете на 1 г абсолютно сухой почвы и динамика ферментативной активности почвы – дегидрогеназной, каталазной, протеазной, уреазной, фосфатазной, нуклеазной, целлюлазной, инвертазной и т.д., которая влияет на формирование окислительно-восстановительного потенциала почвы и трансформацию в ней соединений азота и фосфора, углеводов.

Пороговая концентрация вещества по воздушно-миграционному показателю вредности – максимальное количество загрязняющего вещества в почве, при котором переход вещества из почвы в атмосферный воздух не приводит к превышению среднесуточной ПДК данного вещества для воздуха. Такие пороговые концентрации устанавливаются только для летучих веществ.

Пороговая концентрация вещества по водно-миграционному показателю вредности – максимальное количество загрязняющего вещества в почве, при котором поступление его в грунтовые и поверхностные воды с внутрипочвенным или поверхностным стоком не создает в водных объектах концентраций, превышающих ПДК данного вещества в воде.

Исследования по установлению пороговой концентрации вещества в почве по водно-миграционному ПВ проводят в двух направлениях: по миграции вещества в подземные воды и по миграции вещества с поверхностным стоком. За пороговую концентрацию вещества в почве по водно-миграционному показателю вредности принимают наименьшую из порого-

вых концентраций вещества, установленных по миграции в подземные воды и с поверхностным стоком.

Пороговая концентрация вещества по фитоаккумуляционному (транслокационному) показателю вредности – это максимальное количество вещества в почве, при котором накопление вещества фитомассой товарных органов сельскохозяйственных растений к моменту сбора урожая не превысит установленных для продуктов питания ПДК или допустимых остаточных количеств (ДОК).

Пороговая концентрация вещества по санитарно-токсикологическому показателю вредности – это максимальное количество вещества в почве, при котором суммарное поступление вещества в организм теплокровных (человека) при непосредственном контакте с почвой или при миграции с водой, атмосферным воздухом, пищевыми продуктами не сопровождается отрицательным прямым или отдаленным воздействием на здоровье населения.

Пороговая концентрация вещества по органолептическому показателю вредности – максимальное количество химического вещества в почве, которое не оказывает воздействия на пищевую ценность и органолептические свойства пищевых продуктов растительного происхождения, воды и атмосферного воздуха, сформированных в тех же экстремальных условиях.

При установлении ПДК вещества в почве по органолептическому ПВ используют пороговые концентрации, установленные по органолептическому ПВ для воды, воздуха и пищевых продуктов.

Обычно определяют пороговые концентрации вещества в почве по фитоаккумуляционному, водно-миграционному, воздушно-миграционному и общесанитарному показателям вредности. После их установления выбирают самый жесткий показатель (самую низкую концентрацию), которую и принимают за ПДК данного вещества в почве, а пороговый показатель, по которому она установлена, называют лимитирующим признаком вредности

(ЛПВ). В зависимости от специфики вещества ЛПВ различны: для нефтепродуктов – миграционный воздушный, для пестицидов – в основном транслокационный, для ТМ – общесанитарный и транслокационный. При этом разница в допустимых уровнях по каждому показателю может быть значительна.

Много внимания уделяется разработке нормативов содержания в почве тяжелых металлов, негативно влияющих на почвенные процессы, плодородие почв и качество сельскохозяйственной продукции. Восстановление биологической продуктивности почв, загрязненных тяжелыми металлами – одна из наиболее сложных проблем охраны биоценозов.

В настоящее время для ряда тяжелых металлов установлены ПДК или ориентировочно допустимые количества (ОДК) их содержания в почвах, которые используются вместо ПДК.

Предельно допустимыми количествами тяжелых металлов в почве называют такую их концентрацию, которая при длительном воздействии на почву и произрастающие на ней растения не вызывает каких-либо патологических изменений или аномалий в ходе биологических процессов и не приводит к накоплению токсичных элементов в сельскохозяйственных культурах и, следовательно, не может нарушить биологический оптимум.

Среди факторов, мешающих определению единой концентрации металла, которую можно было бы принять за ПДК, необходимо назвать следующие: буферность почв, формы существования элементов в почвах. Вследствие неодинаковой буферности почв в разной степени инактивируются поступающие токсические вещества, а наличие разных форм элементов в почве делает непрым выбор той, которая была бы наиболее пригодной для нормирования.

В настоящее время нормируется не только валовое содержание тяжелых металлов, но и содержание их подвижных соединений, причем для неко-

торых металлов разработаны ПДК или ОДК с учетом гранулометрического состава и реакции почвенной вытяжки.

Существуют разные подходы к оценке уровня загрязнения почвы. По санитарно-гигиеническому состоянию почв сельскохозяйственного назначения содержание химических веществ в почве подразделяется на допустимое; умеренно опасное; высоко опасное и чрезвычайно опасное, причем при оценке уровня загрязнения данных почв очень важной является ПДК по транслокационному признаку вредности.

Для оценки техногенных аномалий, имеющих полиэлементный состав, используют суммарные показатели загрязнения Z_c , характеризующие степень загрязнения ассоциацией элементов относительно фона и отражающие эффект воздействия группы элементов:

$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_{ci} - (n - 1),$$

где K_{ci} – коэффициент концентрации i -го элемента в пробе;

n – число учитываемых элементов.

Коэффициент концентрации определяется как отношение реального содержания элемента в почве C к фоновому C_ϕ , причем он должен быть больше единицы (иначе элемент не концентрируется, а рассеивается).

$$K_c = \frac{C}{C_\phi}$$

При отсутствии фоновых значений для сравнения загрязнения ландшафтов вместо них берут кларк элемента или ПДК.

1.4. Стадии аналитического определения загрязнителей в почве

Аналитический контроль качества окружающей среды состоит из следующих основных стадий:

1. Выбор места отбора пробы;
2. Отбор пробы;

3. Обработка пробы;
4. Подготовка пробы к анализу;
5. Измерение концентрации загрязнителя;
6. Математическая обработка данных и их проверка;
7. Интерпретация и сравнение полученных данных.

Только правильная организация и проведение всех стадий обеспечивают достоверность полученной информации.

Относительно **выбора места отбора** пробы трудно дать общие рекомендации. При этом следует учитывать географические, геологические и экологические особенности изучаемого района, возможный характер распределения загрязнителя во времени и пространстве, другие объективные условия, влияющие на содержание загрязнителя в той или иной точке пространства. В каких-то случаях целесообразно "покрывать" изучаемый район сеткой с подходящим масштабом шага и брать пробы во всех узловых точках. В других случаях можно взять пробы в характерных местах с разной ожидаемой загрязненностью. Выбор оптимальных точек отбора проб почвы является достаточно трудной задачей, так как состав последних может сильно изменяться даже на малых расстояниях между точками отбора.

Пробоотбор может очень сильно повлиять на результат анализа, особенно при анализе малых (следовых) количеств загрязняющих веществ. При отборе пробы может произойти ее загрязнение. Кроме этого неправильно взятая проба может не отразить истинный состав изучаемого объекта.

Отбор проб почв выполняется в соответствии с требованиями ГОСТа 28168-89 «Почвы. Отбор проб» и ГОСТа 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа» Последний стандарт предназначен для контроля общего и локального загрязнения почв в районах воздействия промышленных, сельскохозяйственных, хозяйственно-бытовых и транспортных источников загрязнения, при оценке качественного состояния почв. При кон-

троле загрязнения почв предприятиями промышленности пробные площадки намечают вдоль векторов «розы ветров». При неоднородном рельефе местности пробные площадки располагают по элементам рельефа. Для контроля загрязнения почв сельскохозяйственных угодий в зависимости от характера источника загрязнения, возделываемой культуры и рельефа местности на каждые 0,5-20,0 га территории закладывают не менее 1 пробной площадки размером не менее $10 \times 10 \text{ м}^2$. Для контроля санитарного состояния почвы в зоне влияния промышленного источника загрязнения пробные площадки закладывают на площади, равной 3-кратной величине санитарно-защитной зоны.

Точечные пробы отбирают методом конверта или по диагонали, следя за тем, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для исследуемых почвенных горизонтов и ключевых участков. Для химического анализа объединенную пробу составляют не менее чем из пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Метод конверта является наиболее распространенным способом отбора смешанных почвенных образцов и чаще всего применяется для исследования почвы гумусового горизонта. Точки должны быть расположены так, чтобы мысленно соединенные прямыми линиями давали рисунок запечатанного конверта (длина стороны квадрата может составлять от 2 до 5-10 м). Обычно при изучении почвы отбирают пробы гумусового горизонта с глубины около 20 см, что соответствует штыку лопаты. Точечные пробы отбирают ножом или шпателем из прикопок или почвенным буром. Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг.

Для контроля загрязнения поверхностно распределяющимися веществами – нефть, нефтепродукты, тяжелые металлы и др. – точечные пробы отбирают послойно с глубины 0-5 и 5-20 см массой не более 200 г каждая.

При отборе точечных проб и составлении объединенной пробы должна быть исключена возможность их вторичного загрязнения, поэтому точечные пробы почвы, предназначенные для определения тяжелых металлов, отбирают инструментом, не содержащим металлов. Перед отбором точечных проб

стенку прикопки или поверхность керна следует зачистить ножом из полиэтилена или полистирола или пластмассовым шпателем.

Наиболее подходящими сосудами для сбора проб являются емкости из пищевого полиэтилена или тефлона. Однако точечные пробы почвы, предназначенные для определения летучих химических веществ, следует сразу поместить во флаконы или стеклянные банки с притертыми пробками, заполнив их полностью до пробки. Точечные пробы почвы, предназначенные для определения пестицидов, в полиэтиленовую или пластмассовую тару отбирать не следует

Обработка пробы. После изъятия пробы из среды в ней могут протекать различные изменения параметров. Неаккуратное обращение и неправильное хранение могут привести к изменению состава пробы вследствие фотолитического или термического разложения, химических реакций, микробиологических превращений и т.д. Поэтому, чем меньше время от момента взятия пробы до анализа, тем лучше. В случае предполагаемого хранения или транспортировки следует учитывать потери загрязнителя за счет адсорбции на стенках сосуда, химических реакций и т.п. Часто пробу консервируют добавлением тех или иных реактивов. Твердые пробы также часто требуется изолировать от контактов с воздухом. Для учета изменений, происходящих с определяемым компонентом при хранении пробы, может служить метод внутреннего стандарта. Сущность его заключается в добавлении в параллельно отобранную пробу известного количества контролируемого загрязняющего вещества с последующим его определением через разные промежутки времени.

Обычно пробы почвы для химического анализа высушивают до воздушно-сухого состояния в хорошо проветриваемом помещении. Для этого почву насыпают тонким слоем (1-2 см) на чистую бумагу, большие комочки измельчают руками. Обычно через 3-4 дня почва достигает воздушно-сухого состояния. Воздушно-сухие пробы хранят в матерчатых мешочках, в картон-

ных коробках или в стеклянной таре, при этом прилагают к ним этикетки (сопроводительные талоны).

Пробы почвы, предназначенные для определения летучих и химически нестойких веществ (например, пестицидов), доставляют в лабораторию и сразу анализируют в естественно-влажном состоянии, производя перерасчет на воздушно-сухую почву после определения ее влажности. Если в течение одного дня анализ провести невозможно, пробы, отобранные для определения содержания, например, хлорорганических пестицидов (ХОП), высушивают до воздушно-сухого состояния в темном помещении и анализируют в течение 30 суток. При определении фосфорорганических пестицидов (ФОП) почвенные пробы рекомендуется хранить в холодильнике без высушивания не более трех суток при температуре не выше 4°C.

Для определения химических веществ пробу почвы в лаборатории рассыпают на бумаге или кальке и разминают пестиком крупные комки. Затем выбирают включения – корни растений, насекомых, камни, стекло, уголь, кости животных, а также новообразования. Почву растирают в ступке пестиком и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм. Для определения валового содержания минеральных компонентов из просеянной пробы отбирают представительную пробу массой не более 20 г и растирают ее в ступке из агата, яшмы или плавленого корунда до пудрообразного состояния.

Подготовка пробы к анализу обычно делается в лабораторных условиях в соответствии с требованиями применяемых методов анализа. Как правило, главная операция этой стадии – растворение. Оно может осуществляться обработкой пробы подходящим растворителем или сплавлением с соответствующим реагентом с последующим растворением. На этой стадии часто приходится устранять мешающее влияние посторонних веществ, а также повышать концентрацию определяемого вещества в пробе. Для этого необходимо проводить разделение и извлечение определяемых компонентов, их концентрирование и модификацию. Для этих целей используют методы ди-

стилляции и выпаривания, осаждения и соосаждения, вымораживания, сорбции, экстракции.

Стадия "**Измерение**" представляет собой собственно аналитическое определение концентрации загрязнителя, включая выбор метода анализа, подготовку пробы согласно прописи выбранного метода, калибровку применяемых приборов, проверку метода с помощью стандартов, проведения холостых опытов и т.п. При проведении мониторинга следует стараться пользоваться стандартными или общепринятыми методами анализа. При выборе метода анализа из числа стандартных или при отсутствии таковых следует учитывать точность, чувствительность, предел обнаружения, селективность, производительность, другие технические и экономические показатели существующих методов.

Для изучения содержания, состава, свойств и строения органического вещества почвы используют различные физико-химические методы. Наиболее распространены различные виды хроматографии, спектроскопии, реже, электрохимические, термические и другие. Уровень содержания металлов в почвах наиболее часто определяют методами атомной абсорбции, эмиссионного спектрального анализа, вольтамперометрии, а также фотометрии.

Содержание определяемого компонента в пробе чаще всего находят методом градуировочного (калибровочного) графика. Поскольку зависимость аналитического сигнала (показания прибора) (I) от концентрации обычно выражается соотношением

$$I = A \cdot c \quad (1)$$

где A – константа;

c – концентрация,

то градуировочный график в координатах аналитический сигнал – концентрация определяемого компонента представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат. В некоторых случаях, уравнения градуировочного графика имеет другой вид. Например, в методах потенциометрии элек-

тродвижушая сила (E) линейно зависит от десятичного логарифма молярной концентрации определяемого вещества (C)

$$E = a \cdot \lg C + b$$

В этом случае график не проходит через начало координат.

Для построения градуировочного графика измеряют интенсивность аналитического сигнала I у нескольких (не менее пяти) стандартных растворов и строят график. Затем в тех же условиях измеряют интенсивность сигнала у анализируемой пробы и по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого вещества. Интервал концентраций на градуировочном графике должен охватывать предполагаемую область анализируемых концентраций, а состав стандартного образца или раствора должен быть близок к составу анализируемого.

При необходимости анализа большого количества образцов целесообразным бывает вместо построения градуировочного графика рассчитать уравнение зависимости аналитического сигнала от концентрации или массы определяемого компонента методом наименьших квадратов по формулам, приведенным в приложении 2. Как правило, расчет содержания определяемого вещества с помощью уравнению более точен, чем с использованием градуировочного графика.

При проведении разового анализа вместо метода градуировочного графика можно использовать метод добавок. В этом методе сначала измеряется интенсивность аналитического сигнала пробы, затем в пробу вводится известный объем стандартного раствора с концентрацией $C_{ст}$ и снова измеряется интенсивность сигнала. Если I_x – интенсивность аналитического сигнала пробы, а $I_{x+ст}$ – интенсивность сигнала после добавки стандартного раствора, то:

$$I_x = A \cdot C_x$$

$$I_{x+ст} = A(C_x + C_{ст}),$$

$$C_x = C_{cm} \frac{I_x}{I_{x+cm} - I_x} \quad (2)$$

откуда

Метод также предполагает строгое соблюдение соотношения (1).

Результаты анализа оценивают такими метрологическими характеристиками, как правильность и воспроизводимость. Если при параллельных опытах получают близкие значения количеств определяемого вещества, то такие результаты называют воспроизводимыми. Если полученные значения близки к истинному, то говорят о правильности результатов анализа.

Математическая обработка полученных данных подразумевает нахождение среднего значения из результатов параллельных определений, доверительного интервала для среднего значения и исключения измерений содержащих грубые ошибки. Сведения о погрешностях химического анализа и статистической обработке полученных результатов приведены в приложении 1.

Стадия "**Интерпретация и сравнение полученных данных**" проводится путем анализа полученных результатов и их сравнения с нормативами, приведенными в государственных стандартах (ГОСТ), Санитарных правилах и нормах (СанПиН), Строительных нормах и правилах (СНиП), гигиенических нормах (ГН), Методических указаниях (МУ) и т.д., а также литературными данными, теоретическими представлениями и т.д. При этом анализируются возможные зависимости и взаимосвязи между концентрациями загрязнителей и другими параметрами среды.

Контрольные вопросы.

1. *Какие глобальные и экологические функции выполняет почва?*
2. *Перечислите особо опасные процессы, приводящие к деградации почв и вызывающие потерю плодородия.*
3. *Какие важнейшие показатели определяют при агроэкологическом контроле почв?*

4. Назовите основные формы тяжелых металлов, присутствующих в почве.
5. Что такое предельно допустимая концентрация загрязняющего вещества в пахотном слое почвы (ПДК_n)?
6. Для чего рассчитывается суммарный показатель загрязнения почвы?
7. Из каких основных стадий состоит аналитический контроль качества окружающей среды?

2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЧВ

Перечень необходимых для усвоения знаний и умений.

В результате освоения материалов раздела студенты должны знать: основы гравиметрического, титриметрического, потенциометрического, фотометрического, хроматографического анализов; принцип действия приборов, применяемых в этих методах.

Студенты должны уметь квалифицированно подготовить пробу почвы к анализу, провести анализ, обработать и проанализировать полученные результаты и сделать из них грамотные выводы.

В анализе почвы можно использовать практически все известные химические и физико-химические методы. Однако многие из них требуют наличия дорогостоящей аппаратуры, иногда труднодоступных реактивов. Исходя из этого, нами были отобраны наиболее доступные методики, не требующие высокой квалификации исполнителей и использующие наиболее распространенное общелабораторное оборудование и приборы, присутствующие в большинстве аналитических лабораторий.

2.1. Химические методы

Основными химическими методами анализа являются титриметрия и гравиметрия. К преимуществам методов следует отнести простоту и доступность, поскольку они не требуют сложного оборудования. Кроме этого, метод гравиметрии отличается высокой точностью. Недостатком методов является относительно низкая чувствительность.

2.1.1. Определение гигроскопической влажности

Гигроскопической влажностью называют содержание воды в воздушно-сухой почве. Ее используют для пересчета результатов анализа воздушно-сухой почвы на сухую навеску.

Реактивы и аппаратура.

Весы технические ВЛКТ – 500

Весы аналитические ВЛП – 200

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Сушильный шкаф

Бюксы

Эксикатор

Выполнение определения. Высушивают бюкс с притертой крышкой в сушильном шкафу при 105°C и доводят его до постоянной массы. Навеску почвы (около 5 г, взвешенную на аналитических весах) помещают в бюкс и ставят в сушильный шкаф, где выдерживают 5 час при 105°C. Затем бюкс с почвой вынимают из шкафа, закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Для проверки полноты удаления влаги, бюкс выдерживают еще 2 часа в сушильном шкафу при 105°C. Если расхождение массы не превышает 0,003 г, то просушивание заканчивают.

Обработка результатов. Гигроскопическая влажность, % вычисляется по формуле

$$W_r = \frac{m_1 - m_2}{m_n} \cdot 100\%$$

где m_1 – масса бюкса с навеской почвы до высушивания, г;

m_2 – масса бюкса с навеской почвы после высушивания, г;

m_n – масса почвы, взятой для анализа, г.

Для пересчета результатов анализа воздушно-сухой почвы на сухую пользуются поправочным коэффициентом, вычисленным по формуле:

$$K_w = \frac{(100 + W_r)}{100}$$

2.1.2. Определение нефтепродуктов

Среди веществ – загрязнителей окружающей среды по масштабам распространения выделяются сложные углеводородные смеси, представляющие собой продукты добычи, переработки и использования горючих ископаемых (нефти, угля, сланцев). Нефтепродукты представляют собой сложные смеси углеводородов – метановых, нафтеновых, ароматических и их высокомолекулярных производных – смолисто-асфальтеновых веществ. Большое разнообразие и вариация состава этих смесей делает контроль за их содержанием трудной аналитической задачей.

Сущность метода. Методика определения нелетучих нефтепродуктов в почве основана на экстракции нефтепродуктов из почвы четыреххлористым углеродом или гексаном, очистке элюата в колонке, заполненной оксидом алюминия и последующем гравиметрическом определении. Расчет концентрации нефтепродуктов ведут на основании веса сухого остатка экстрагированных веществ.

Чувствительность гравиметрического метода определения нефтепродуктов в почве составляет 0,05 г/кг воздушно-сухой навески.

Реактивы и аппаратура.

Весы технические ВЛКТ – 500

Весы аналитические ВЛП – 200

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Хроматографическая колонка с внутренним диаметром 0,5-0,8 мм.

Цилиндр мерный объемом 100 см³.

Стакан мерный объемом 50 см³.

Установка для отгонки растворителя

Алюминия оксид (Al_2O_3) безводный, х.ч. Перед употреблением реактив активируют прокаливанием при $600 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 4 часов;

Углерод четыреххлористый, х.ч. или гексан, х.ч.

Вата, промытая четыреххлористым углеродом или гексаном.

Подготовка пробы. Из почвенных образцов в воздушно-сухом состоянии отбирают посторонние включения. Средние пробы образцов весом 30 г, подлежащие анализу, растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито Ø 0,25-0,50 мм. Пробу тщательно квартуют и отбирают для анализа две параллельные пробы по 3-5 г, если в пробе заведомо много нефтепродуктов, берут навеску 0,5-1 г (табл. 2.1).

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. Критерием оценки их вклада является фоновый уровень содержания неполярных или малополярных соединений в пробе почвы, взятой в месте этого же региона, не подвергшегося загрязнению. Литературные данные свидетельствуют, что доля неполярных и малополярных углеводородов естественного происхождения в почвах разного типа колеблется в пределах от 0,14 до 1,0 г/кг, причем, чем более частыми значениями являются 0,2-0,5 г/кг.

Выполнение определения. На точность определения нефтепродуктов в большей степени влияет чистота посуды и применяемых реактивов. Вся используемая в анализе посуда должна быть тщательно вымыта и освобождена от следов жира путем встряхивания с небольшим количеством четыреххлористого углерода или гексана.

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, помещают в нее ватный там-

пон, насыпают навеску сорбента (Al_2O_3), смачивают его растворителем, засыпают навеску пробы, сверху заливают тем же растворителем. Элюат собирают в предварительно взвешенный на аналитических весах стаканчик. Процесс извлечения осуществляют при комнатной температуре. По мере прокапывания растворителя его доливают в колонку. Оптимальные условия экстракции нефтепродуктов, а именно масса пробы и масса сорбента, а также объем элюата, достаточного для количественного извлечения нефтепродуктов из почв с различным уровнем концентрации, указан в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Оптимальные условия экстракции нефтепродуктов из почвы в колонки 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 элюента, см ³	20-30	40-60	60-70
Количество сорбента для хроматографической очистки, г	1-3	1-3	3-5

После экстракции растворитель испаряют до постоянного веса стаканчика. Если проб много, то растворитель отгоняют до 3-5 см³ на водяной бане в специальной колбе с отводной трубкой при 80°C. Затем раствор пипеткой переносят в бюкс, который предварительно тщательно взвешивают, колбу промывают 2-3 см³ CCl_4 или гексана и той же пипеткой раствор присоединяют к первой порции. С помощью вентилятора испаряют оставшийся в бюксе растворитель в потоке воздуха до постоянного веса бюкса.

Контроль за полнотой извлечения осуществляют на 2-3 образцах почв экстракцией в аппарате Сокслета следующим образом: навеску почвы помещают в шахту аппарата, заливают растворителем и экстракцию ведут на водяной бане при 80°C в течение 10 часов. Экстракт очищают на оксиде алю-

миния. Объем элюата измеряют и анализируют на содержание в нем нефтепродуктов.

Обработка результатов. Содержание нефтепродуктов в пробе x , г/кг вычисляют по формуле:

$$x = \frac{m_2 - m_1}{m_n},$$

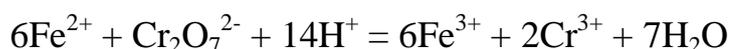
где m_1 – первоначальная масса чистого бюкса, г

m_2 – масса бюкса с сухим остатком экстрагированных углеводородов, г

m_n – навеска пробы почвы, кг.

2.1.3. Определение железа(II)

Сущность метода. Метод основан на протекании в кислом растворе окислительно-восстановительной реакции между ионами Fe^{2+} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



Конечную точку титрования определяют по изменению цвета окислительно-восстановительного индикатора – дифениламина.

Реактивы и аппаратура.

Весы технические ВЛКТ – 500

Весы аналитические ВЛП – 200

Плитка электрическая нагревательная закрытая

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Колбы конические объемом 250 см³

Цилиндры мерные на 100 см³

Фильтры беззольные «белая лента»

Воронки лабораторные стеклянные

Колбы мерные объемом 100 см³, 500 см³

Пипетки объемом 5 см³

Бюретки объемом 25 см³

Стаканы объемом 100 и 200 см³

Соляная кислота, 10% раствор: 236,4 см³ концентрированной кислоты (d=1,19) помещают в мерную колбу на 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой

Дихромат калия— 0,1 н раствор: Раствор готовят из фиксанала 0,1 н дихромата калия K₂Cr₂O₇. Фиксанал разбивают бойком, через воронку помещают дихромат калия в мерную колбу на 1 дм³, приливают дистиллированную воду (2-3 от объема), после растворения доводят объем дистиллированной воды в колбе до метки по нижнему мениску. Так как дихромат калия плохо растворяется, то дистиллированную воду подогревают до 25⁰С

Фосфорная кислота H₃PO₄, разбавленная по объему 1:2: в коническую термостойкую колбу объемом 1 дм³ наливают цилиндром 600 см³ дистиллированной воды, затем по стеклянной палочке постоянно помешивая, цилиндром приливают постепенно 300 см³ концентрированной фосфорной кислоты

Дифениламин 1% раствор: 0,5 г дифениламина растворяют в 30 г (16 см³) H₂SO₄ (d=1,84) и 20 см³ дистиллированной воды, раствор готовят в термостойкой посуде

Мрамор кусками или мел (просушенный).

Выполнение определения. Навеску почвы 2-5 г, взвешенную на аналитических весах, помещают в коническую колбу емкостью 250 см³ и прибавляют 100 см³ дистиллированной воды. Вносят в колбу 3-4 кусочка чистого мрамора, приливают 20 см³ 10%-ного раствора соляной кислоты, накрывают колбу часовым стеклом или воронкой, нагревают на плитке до кипения и кипятят 30 мин (до полного разложения карбонатов почвы). Затем прибавляют 20 см³ 10%-ного раствора HCl и разбавляют раствор дистиллированной водой до объема ~150 см³. Охлаждают колбу, прибавляют 5 см³ раствора H₃PO₄ (1:2), фильтруют. К фильтрату добавляют 2-3 капли индикатора дифениламина и титруют 0,1 н раствором K₂Cr₂O₇ до появления синей или лилово-бурой окраски.

Обработка результатов. Содержание Fe^{2+} в почве (x , мг/кг) вычисляется по формуле

$$x = \frac{a \cdot 0,005584 \cdot 1000}{m},$$

где x – содержание Fe^{2+} мг/кг;

a – объем 0,1 н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, пошедшего на титрование, см^3 ;

0,005584 – количество железа в граммах, соответствующее 1 см^3 0,1 н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

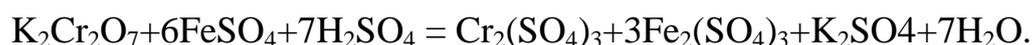
m – навеска почвы, г.

2.1.4. Титриметрическое определение органического вещества в почвах по методу И.В. Тюрина

Сущность метода. В основе метода лежит окисление углерода органического вещества почвы дихроматом калия в присутствии серной кислоты, сопровождаемое восстановлением Cr^{6+} до Cr^{3+} :



Избыток дихромата оттитровывают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (соль Мора).



Конечную точку титрования фиксируют индикаторным методом, используя в качестве индикатора фенилантраниловую кислоту. Окисленная форма индикатора – вишнево-красная, восстановленная – бесцветная. Однако в процессе титрования раствор не обесцвечивается, а становится изумрудно-зеленым. Зеленая окраска обусловлена появлением в растворе Cr^{3+} .

Допускаемые отклонения 20% при массовой доле органического вещества менее 3%, 15% при массовой доле 3-5% и 10% при массовой доле более 5%.

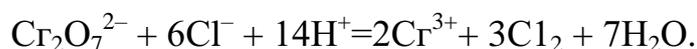
Мешающие влияния. При взаимодействии с гумусом дихромат-ион реагирует не только с углеродом, но и с водородом, входящим в состав органических соединений:



В связи с тем, что продуктом окисления является вода, в составе которой на два атома водорода приходится один атом кислорода, водород не будет оказывать влияния на результаты определения углерода лишь в том случае, когда соотношение атомов водорода и кислорода в составе органического вещества равно 2:1. Если оно будет больше 2, то на окисление гумуса будет затрачено больше окислителя, чем требуется на окисление углерода, если это соотношение будет меньше 2, на окисление гумуса будет израсходовано $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ меньше, чем необходимо для окисления углерода, входящего в состав гумуса. В первом случае будут завышенные результаты определения углерода, а во втором случае – заниженные.

Дихромат калия реагирует не только с органическим веществом, но и с некоторыми минеральными компонентами. В присутствии двухвалентного железа получают завышенные результаты определения гумуса в почвах. Поэтому метод Тюрина часто не рекомендуется использовать при анализе гидроморфных почв, для которых характерно наличие двухвалентного железа.

Хлорид-ионы, большие количества которых могут присутствовать в засоленных почвах, также завышают результаты определения гумуса методом Тюрина (при их содержании $>0,6\%$). При нагревании и высоких концентрациях реагирующих компонентов происходит окисление Cl^- :



На результаты определения углерода может влиять марганец. Марганец, присутствующий в почвах в высоких степенях окисления, главным образом в виде MnO_2 , способен, так же как и дихромат калия, окислять углерод органических соединений. Однако к окислительно-восстановительным реакциям способен лишь свежесозревший диоксид марганца, поэтому при анализе подавляющего большинства почв диоксид марганца не приводит к серьезным ошибкам.

Метод неприменим при содержании гумуса более 15%, так как в этом случае не достигается полного окисления даже при минимально возможной навеске почвы. Для более полного окисления углерода органических соединений раствором дихромата калия И.В. Тюрин рекомендовал в качестве катализатора использовать AgSO_4 . Применение катализатора позволяет определить 95-97% углерода органических соединений.

Реактивы и аппаратура

Весы технические ВЛКТ – 500

Весы аналитические ВЛП – 200

Плитка электрическая нагревательная закрытая

Термостат

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Колбы конические объемом 250 см³

Воронки лабораторные стеклянные

Фильтры беззольные «белая лента»

Пипетки объемом 10 см³

Бюретки объемом 25 см³

Стаканы объемом 100 или 200 см³

Хромовая смесь (0,4 н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в разбавленной серной кислоте). Дихромат калия токсичен, все работы с ним проводят в вытяжном шкафу. В 500 см³ дистиллированной воды с подогреванием растворяют 20 г измельченного в фарфоровой ступке кристаллического $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, фильтруют (если есть необходимость) в термостойкую коническую колбу вместимостью 1 дм³. К этому раствору (работают в защитных очках) приливают небольшими порциями цилиндром по стеклянной палочке 500 см³ концентрированной серной кислоты при осторожном и многократном перемешивании. Раствор охлаждают, переливают в бутылку с протертой пробкой, хранят в темном месте

Соль Мора, 0,2 н раствор: с точностью до 0,1 отвешивают 79 г соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (используют только голубые кристаллы), помещают в мерную колбу на 1 дм³, растворяют в дистиллированной воде (2-3 то объема колбы), осторожно небольшими порциями приливают 100 см³ концентрированной серной кислоты, после остывания раствора, раствор доводят до метки дистиллированной водой. Раствор обязательно фильтруют через складчатый фильтр. Раствор хранят в темной бутылки, желательна изолированной от воздуха. Коэффициент поправки к нормальности раствора соли Мора определяют по водному раствору дихромата калия. В конические колбы вместимостью 100-250 см³ помещают 15,0 см³ стандартного водного 0,2 н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 5 см³ концентрированной H_2SO_4 , несколько капель фенилантраниловой кислоты и титруют раствором соли Мора до перехода лилово-бурой окраски в зеленую.

Фенилантраниловая кислота 0,2% раствор: фенилантраниловую кислоту растирают осторожно в ступке стеклянной палочкой, навеску 0,2 г фенилантраниловой кислоты помещают в мерную колбу на 100 см³, растворяют в 50 см³ дистиллированной воды, добавляют 0,2 г безводного карбоната натрия и доводят водой до метки. Раствор хранят в посуде из темного стекла.

Серная кислота концентрированная

Подготовка пробы. Из подготовленной пробы массой 3-5 г тщательно пинцетом отбирают мелкие корни и растительные остатки, от этой операции сильно зависят результаты анализа. Затем всю пробу растирают и просеивают через сито с отверстиями 0,25 мм. На кальке берут навеску почвы массой 0,05-0,5 г с точностью до 0,0001 г. Величину навески обычно определяют по цвету не растертой почвы: для почв, имеющих черный, темно-серый, темно-бурый цвета она составляет около 0,05 г; для горизонтов, окрашенных в серый и бурый цвет навеска составляет 0,1-0,2 г для белесых, желтых, палевых горизонтов – 0,2-0,5 г.

Навеску аккуратно, без потерь, переносят в сухую термостойкую колбу вместимостью 50, 100 или 150 см³, после чего кальку взвешивают повторно и, если необходимо, вводят поправку на массу оставшейся на ней почвы.

Выполнение определения. Из бюретки частыми каплями в колбочку наливают 10 см³ хромовой смеси. Хромовая смесь – это вязкая жидкость, медленно стекающая по стенкам бюретки, поэтому раствор спускают с одинаковой скоростью. Разная скорость вытекания раствора из бюретки может привести к заметной разнице в объемах вытекающей жидкости. (Осторожно! Хромовая смесь – сильный окислитель. Даже мельчайшие капли разрушают ткань одежды, а, попадая на кожу, раздражают ее.) Колбу закрывают маленькой стеклянной воронкой, выполняющей роль обратного холодильника.

Окисление при кипячении (классический вариант метода Тюрина). Колбы ставят на нагретую электрическую плитку. При нагревании колб вначале выделяются очень мелкие пузырьки диоксида углерода, затем жидкость закипает. За начало кипения принимают появление пузырьков более крупного размера. Кипячение продолжают 5 мин. Кипение должно быть умеренным, без обильного выделения пара. Время и интенсивность кипения контролируют для каждой колбы отдельно. Одновременно проводят контрольный опыт. С этой целью в 2-3 колбы помещают по 10 см³ хромовой смеси и прокаленную пемзу, не содержащую восстановителей, или прокаленную почву во избежание перегрева и разложения $K_2Cr_2O_7$, и выполняют анализ, как указано выше.

При взаимодействии органического вещества почвы с дихроматом калия оранжево-красная окраска раствора переходит в бурую или зеленовато-бурую. Если же раствор становится зеленым даже при исключении перегрева, это свидетельствует об отсутствии избытка $Cr_2O_7^{2-}$. В этом случае анализ повторяют, уменьшая навеску. Если проба приобретает зеленый цвет до нагревания, добавляют еще 10 см³ хромовой смеси и нагревают.

Окисление в термостате при 140°C (модификация метода СПбГУ).

Нагревание в термостате при 140°C в течение 20 мин обеспечивает столь же полное окисление органического вещества почвенных проб, как и их кипячение. Серию колб с навесками почв и хромовой смесью помещают в термостат, нагретый до 140-150°C, при этом температура понижается. Одновременно в термостат помещают 2-3 колбы с тщательно отмеренными 10 см³ хромовой смеси для последующего холостого (контрольного) титрования. Колбы не должны стоять вплотную к стенкам термостата. После того, как температура вновь повысится до 140°C, колбы выдерживают при этой температуре 20 мин. Необходимо строго следить за температурой, так как при ее повышении (>156°C) возможно саморазложение дихромата калия, что дает резко завышенный результат анализа.

Оттитровывание избытка окислителя. Независимо от способа окисления колбы охлаждают, обмывают воронку над горлышком колбы и само горлышко от возможных брызг дихромата дистиллированной водой (примерно 10 см³) и добавляют 5-6 капель 0,2%-ного раствора фенилантраниловой кислоты. При этом раствор в колбе приобретает лилово-бурую окраску. Титруют 0,2 н раствором соли Мора до перехода окраски в зеленую от одной капли.

Обработка результатов.

Содержание углерода. Рассчитывают по уравнению:

$$C_{\text{орг}}, \% = \frac{100 \cdot (V_1 - V_2)}{H}$$

где V_1 – объем титранта в холостом опыте;

V_2 - объем титранта при титровании пробы;

H – навеска, г.

Содержание гумуса. По результатам определения углерода органических соединений рассчитывают содержание гумуса в почве.

С этой целью величину массовой доли углерода органических соединений, выраженную в процентах, принято умножать на коэффициент, равный

1,724. Этот коэффициент был рассчитан в 1864 г. на основании имеющихся в то время сведений о содержании в гуминовой кислоте 58% углерода ($100/58=1,724$). Такое же содержание углерода было принято и для гумуса почвы в целом. В настоящее время известно, что содержание углерода в гумусе разных типов почв неодинаково. Чем больше отличается содержание углерода в гумусе от 58%, тем выше ошибка в вычислении содержания гумуса.

2.1.5. Определение сероводорода

Накопление сероводорода в почве происходит в местах, где постоянно имеется загрязнение нефтепродуктами, в прибрежной почве рек и других водоемов, куда сбрасываются сточные воды, загрязненные нефтепродуктами.

Сущность метода. Определение основано на окислении сероводорода йодом, выделившимся при взаимодействии йодида калия с перманганатом калия в кислой среде. Измеряемые концентрации от 0,34 до 2000 мг/кг. Точность измерения 25%

Аппаратура

Весы технические ВЛКТ – 500

Колбы конические объемом 250 см³

Цилиндры мерные на 100 и 50 см³

Фильтры беззольные «белая лента»

Воронки лабораторные стеклянные

Колбы мерные объемом 100 см³, 500 см³

Пипетка объемом 1 50 см³

Бюретка объемом 25 см³

Стаканы объемом 100 или 200 см³

Бюксы с герметичными крышками

Калия перманганат 0,01 н раствор: готовят растворением фиксанала в 1 дм³ дистиллированной воды.

Натрия тиосульфат, 0,005 М раствор: растворяют 0,79 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в колбе емкостью 1 дм³ в бидистиллированной воде

Серная кислота, разбавленная 1:3: к 300 см³ дистиллированной воды добавляют 100 см³ концентрированной серной кислоты

Калия йодид, 10% раствор: 10 г KI растворяют в 90 см³ дистиллированной воды

Крахмал растворимый, 1% раствор: смешивают 1 г растворимого крахмала с 20 см³ дистиллированной воды и приливают к 79 см³ кипящей дистиллированной воды

Отбор проб проводится в герметично закрывающиеся бюксы. Проба может сохраняться не более 6 часов в герметично закрытой склянке.

Выполнение определения. 100 г влажной не высушенной почвы помещают в коническую колбу, приливают 200 см³ бидистиллированной воды, колбу закрывают и встряхивают в течение 3-х минут. Затем вытяжку фильтруют через складчатый фильтр. 100 см³ фильтрата вносят в коническую колбу, подкисляют несколькими каплями раствора серной кислоты, приливают 1 см³ 10% раствора йодида калия, взбалтывают и приливают из бюретки 0,01 н раствор перманганата калия до появления желтого окрашивания. Избыток йода оттитровывают 0,01 н раствором тиосульфата натрия, прибавляя к концу титрования несколько капель 1% раствора крахмала.

Параллельно проводят определение влажности почвы.

Обработка результатов. Рассчитывают содержание сероводорода во влажной почве ($C_{\text{H}_2\text{S}}$, мг/кг), учитывая, что 1 см³ 0,01 н раствора йода соответствует 0,17 мг сероводорода.

$$C_{\text{H}_2\text{S}}, \text{мг/кг} = \frac{(V_{\text{KMnO}_4} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) \cdot 0,17 \cdot V_{\text{вытяжки}} \cdot 1000}{V_{\text{аликвоты}} \cdot m_{\text{навески}}}$$

где

V_{KMnO_4} —

объем перманганата калия, см³;

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — объем тиосульфата натрия, см³;

0,17 – количество сероводорода, соответствующее 1 см³ 0,01 н раствору иода, мг;

$V_{\text{вытяжки}}$ – объем почвенной вытяжки, см³;

$V_{\text{аликвоты}}$ – объем вытяжки, взятый для анализа, см³;

m – масса навески, г.

Полученный результат пересчитывают на воздушно-сухую почву, умножая полученный результат на коэффициент влажности (см. 2.1.2.).

2.1.6. Определение хлоридов

В природной обстановке хлориды в значительных количествах накапливаются только в засоленных почвах, преимущественно в регионах с аридным климатом. Широкое применение хлорида натрия для очистки автострад от снега и льда в других технических целях привело к тому, что хлорид ион стал входить в число наиболее распространенных загрязняющих веществ. Засоление почвы может наблюдаться при нефтедобыче.

Сущность метода. Метод основан на взаимодействии хлоридов с нитратом серебра с образованием осадка белого цвета. После связывания всех хлоридов образуется красно-бурый осадок хромата серебра.

Реактивы и аппаратура.

Весы технические ВЛКТ – 500

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Колбы конические объемом 250 см³ и 500 см³

Цилиндры мерные на 250 см³

Воронки лабораторные стеклянные

Фильтры беззольные «белая лента»

Универсальная индикаторная бумага

Колбы мерные объемом 100 см³, 500 см³

Пипетки объемом 1 см³

Бюретки объемом 25 см³

Стаканы объемом 100 или 200 см³

Вода дистиллированная без углекислого газа – дистиллированную воду кипятят 30 мин.

Калия хромат, 10%-ный раствор: 50 г K₂CrO₄ растворяют в 450 см³ дистиллированной воды без углекислого газа

Нитрат серебра, 0,02 н раствор: 1,7 г AgNO₃ помещают в мерную колбу на 500 см³ и доводят водой до метки дистиллированной воды без углекислого газа

Выполнение определения. 50 г почвы переносят в колбу на 500 см³ и приливают 250 см³ дистиллированной воды, лишенной CO₂. Содержимое колбы встряхивают в течение 3 мин и фильтруют через плотный складчатый фильтр, перенося на него всю почву. Первые мутные порции фильтрата переносят обратно на фильтр. Для анализа собирают только прозрачный фильтрат. Если фильтрация идет медленно, воронку с фильтром покрывают часовым стеклом, а горло колбы с фильтратом закрывают ватным тампоном для уменьшения испарения. Анализ водной вытяжки необходимо проводить сразу после окончания фильтрации во избежание испарения фильтрата и загрязнения его различными газами, находящимися в лаборатории.

В колбу с раствором прибавляют 1 см³ 10 %-ного раствора хромата калия и титруют 0,02 н раствором AgNO₃ до появления не исчезающей красновато-бурой окраски. Изменение окраски легче уловить при сравнении титруемого раствора со «свидетелем» – колбой с таким же объемом вытяжки и хромата калия. Появление красноватого оттенка служит показателем эквивалентной точки.

Обработка результатов. Содержание хлорид-иона в миллиграмм-эквивалентах на 1 кг почвы вычисляют по формуле

$$A_{Cl} = \frac{1000 \cdot V_1 \cdot N \cdot V_2}{V_3 \cdot n}$$

где 1000 – коэффициент пересчета на 1 кг почвы;

V_1 – объем раствора AgNO_3 , затраченный на титрование, см^3 ;

N – нормальность раствора AgNO_3 ;

V_2 – общее количество воды, взятой для приготовления водной вытяжки, см^3 ;

V_3 – объем вытяжки, взятой для определения хлор-иона, см^3 ;

n – навеска почвы, г.

Для выражения количества хлора в мг/кг число миллиграмм- эквивалентов Cl^- умножают на 0,0355 (эквивалентная масса Cl^- равна 35,5, а 1 мг·эquiv. равен 0,0355).

2.2. Потенциометрические методы

Среди электрохимических методов анализа наиболее широкое применение нашли потенциометрические методы. В их основе лежит измерение электродвижущих сил (разности потенциалов двух электродов):

$$\text{ЭДС} = E_1 - E_2$$

Потенциал электрода связан с активностью (концентрацией) веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}},$$

где E – потенциал электрода;

E_0 – стандартный потенциал электролитической реакции при равенстве активностей окисленной (a_{ox}) и восстановленной (a_{red}) форм соединения, участвующего в электрохимической реакции;

n – число переносимых электронов;

R – газовая постоянная (8,312 Дж/(моль К));

T – температура, К;

F – число Фарадея (96500 Кл/моль).

Потенциометрические методы анализа подразделяют на прямую потенциометрию (ионометрию) и потенциометрическое титрование. Методы прямой потенциометрии основаны на прямом применении уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода.

В потенциометрии используют два класса индикаторных электродов: электронно-обменные, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов, и ион-селективные, на межфазных границах которых протекают реакции с участием ионов (мембранные или ионообменные).

По определению ИЮПАК, ионоселективные электроды – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от логарифма активной концентрации Iga определяемого иона в растворе.

Основными характеристиками ионоселективного электрода являются электродная функция и время отклика.

Интервал концентраций определяемого иона, где зависимость потенциала от Iga линейна, носит название электродной функции. При низких концентрациях (для хороших электродов $\sim 10^{-6}$) электрод утрачивает электродную функцию, т.е. зависимость потенциала от Iga перестает быть линейной.

Время отклика (время установления стационарного потенциала) определяют по зависимости потенциала электрода от времени с момента погружения в анализируемый раствор. Время отклика может колебаться от нескольких секунд до нескольких минут.

2.2.1. Подготовка электродов и приборов к проведению потенциометрических измерений

Большинство электродов, используемых для потенциометрических измерений, требуют определенной предварительной подготовки.

Подготовка хлоридсеребряного электрода сравнения. Хлоридсеребряный электрод сравнения заполняется на $2/3$ объема насыщенным раствором хлорида калия. Уровень хлорида калия в электроде должен быть постоянным. Заправленный электрод помещают в насыщенный раствор хлорида калия и выдерживают в нем 2 суток. В период работы пробка из корпуса электрода должна быть вынута. В промежутках между работой электрод хранят в дистиллированной воде.

Подготовка стеклянного электрода для определения pH. Стеклянный электрод помещают в 0,1 М раствор соляной кислоты и выдерживают в нем не менее суток. В промежутках между работой электрод хранят в 0,1 М растворе соляной кислоты.

Подготовка нитрат-селективного индикаторного электрода. Электрод ЭМ-NO₃-01 перед началом работы заполняют 0,1 М раствором нитрата калия и 0,001 М раствором хлорида калия. Затем в течение суток выдерживают в 0,1 М растворе нитрата калия. В промежутках между анализами мембранный нитратный электрод хранят в растворе нитрата калия концентрацией 0,1 М. При длительных перерывах между испытаниями (более 5 суток) электрод хранят на воздухе. В обоих случаях перед началом измерений его не менее 6 ч выдерживают в растворе азотнокислого калия концентрацией 0,1 М, а затем в дистиллированной воде не менее 10 мин.

Проверка работоспособности нитратного электрода. Работоспособность нитратного ион-селективного электрода зависит от его характеристики. Электрод должен иметь линейную функцию в водных растворах в диапазоне от 1,0 до 4,0 pNO₃ с наклоном, близким к (54 ± 3) мВ на единицу pNO₃. Если при измерении ЭДС растворов разность между двумя последующими стандартными растворами менее 48 мВ, то электрод находится в нерабочем состоянии.

Подготовка фторид-селективного индикаторного электрода. Фторидный электрод выдерживают в растворе фтористого натрия концентрацией

0,001 М в течение суток, а затем тщательно промывают дистиллированной водой. В перерывах между анализами фторидный электрод хранят в растворе фтористого натрия концентрацией 0,001 М. При длительных перерывах в работе электрод хранят в сухом состоянии.

Проверка работоспособности фторидного электрода. Правильность работы фторидного электрода контролируют при построении графика. Потенциал рабочих градуировочных растворов должен изменяться на 56 ± 3 мВ. Если такая зависимость значения потенциала от рF не соблюдается, то фторидный электрод следует регенерировать вымачиванием в 0,001 М растворе фторида натрия в течение суток, а затем тщательно отмыть дистиллированной водой.

2.2.2. Настройка иономера И-160 по стандартным буферным растворам и работа на нем

1. Подготовка иономера И-160 к работе.

Включают прибор в сеть. Время прогрева 20-30 мин. К соответствующим гнездам на задней панели подключают хлоридсеребряный (электрод сравнения) и индикаторный (стеклянный) электроды.

2. Установка температуры измерения.

В режиме «измерение», устанавливаемом автоматически при включении прибора, клавишами, « \blacktriangleleft » или « \blacktriangleright » перемещают курсор на значение «Тр» на лицевой панели прибора. Нажимают клавишу «ввод». Клавишей « \blacktriangleright » устанавливают курсор на нужном десятичном разряде численного значения температуры и клавишами « \blacktriangledown » или « \blacktriangleup » устанавливают значение температуры исследуемых растворов. Нажимают клавишу «ввод».

3. Калибровка прибора для измерения рН.

Нажатием клавиши «режим» переводят курсор на значение «калибровка». Нажимают клавишу «ввод». Нажатием клавиши « \blacktriangledown » переводят курсор

на надпись «не нормированная». Нажимают клавишу «ввод». Появляется надпись «поместите электрод в первый раствор».

а) Электроды погружают в стандартный буферный раствор, имеющий минимальное значение рН. Нажимают клавишу «ввод».

б) После установления постоянного значения ЭДС системы (в верхнем левом углу панели перестают изменяться численные значения в мВ), проводят корректировку значения рН путем перемещения курсора клавишей «▶» на нужный десятичный разряд численного значения и клавишами «▼» или «▲» устанавливают значение рН стандартного буферного раствора. Нажимают клавишу «ввод». Появляется надпись «поместите электрод во второй раствор». Электроды погружают во второй стандартный буферный раствор, имеющий максимальное значение рН. Нажимают клавишу «ввод» и повторяют действия по пункту б.

Для выхода из режима «калибровка», нажатием клавиши «режим» переводят курсор на «закончить» и нажимают клавишу «ввод». Прибор переходит в режим измерения.

В случае использования 0,1 М раствора HCl, приготовленного из фиксанала, или при использовании стандартных буферных растворов со значениями рН 4,008; 6,865 или 9,18 корректирование значения рН проводится автоматически. В этом случае, после установления постоянного значения ЭДС системы (в верхнем левом углу панели перестают изменяться численные значения в мВ), просто нажимают клавишу «ввод».

4. Измерение рН. Электроды помещают в исследуемый раствор и после установления значения рН (как правило, требуется 2-3 мин) записывают показания прибора.

2.2.3. Определение рН солевой и водной вытяжек почвы потенциометрическим методом

Определение рН солевой вытяжки проводят для установления степени кислотности почв. По величине рН подзолистые и дерново-подзолистые почвы классифицируются на сильнокислые (рН < 4,5); среднекислые (рН 4,5-5,0); слабокислые (рН 5,1-5,5); близкие к нейтральным (рН >5,6)

В тех случаях, когда рН солевой вытяжки меньше 5, дополнительно определяют содержание подвижных соединений алюминия, отрицательно влияющих на рост и развитие растений.

В нейтральных и щелочных почвах достаточно определить только рН водной вытяжки, так как этот показатель близок к показателю рН солевой вытяжки.

По степени щелочности почвы делятся на слабощелочные (рН 7-8); щелочные (рН 8-9) и сильнощелочные рН 9-11).

Определение рН солевой вытяжки почвы по методу ЦИНАО (ГОСТ 26483-85).

Сущность метода заключается в извлечении обменных катионов из почвы раствором хлористого калия концентрации 1 М 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.

Допускаемые отклонения при вероятности Р=0,95 составляют 0,2 единицы рН.

Реагенты и аппаратура.

рН-метр или иономер, например, И-160 со стеклянным и хлоридсеребряным электродами

Весы технические ВЛКТ – 500

Весы аналитические ВЛП – 200

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Колбы конические объемом 250 см³

Цилиндры мерные на 2500 см³

Стаканы объемом 50 и 100 см³

Колбы мерные объемом 100 см³

Пипетки объемом 10 см³

Хлорида калия, раствор 1 М (рН 5,6-6,0): 75 г КСl растворяют в 300 см³ дистиллированной воды и доводят водой до 1 дм³.

Стандартные буферные растворы для настройки рН-метра.

Приготовление вытяжки. Пробу почвы (в воздушно-сухом состоянии, пропущенной через сито с диаметром отверстий 1-2 мм) массой 40 г взвешивают на технических весах с погрешностью не более 0,1 г и пересыпают в коническую колбу. К пробам приливают 100 см³ 1 М раствора КСl. Почвы с раствором перемешивают в течение 1 мин.

При определении рН в пробах органических горизонтов почв отбирают навеску массой 4 г, прибавляют к ней 100 см³ 1 М раствора КСl и перемешивают суспензию в течение 3 мин.

Выполнение определения. Электроды погружают в суспензию и измеряют величину 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.

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

Определение рН водной вытяжки. Для приготовления водной вытяжки 40 г воздушно-сухой почвы заливают 100 см³ дистиллированной воды. Последующие операции и определение рН проводят точно так же, как и в солевой вытяжке.

2.2.4. Определение окислительно-восстановительного потенциала почв

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) почвы характеризует отношение окисленных и восстановленных форм элементов.

Величина ОВП почв измеряется в милливольтгах. Она зависит в основном от режима влажности, аэрации и интенсивности деятельности микрофлоры. В аморфных почвах потенциалы колеблются в довольно узких пределах, например, для дерново-подзолистых целинных и пахотных почв характерны значения 450-500 мВ. На величину ОВП влияют следующие соединения и формы элементов, встречающиеся в почве: $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$; $\text{NO}_3^- - \text{NO}_2^- - \text{NH}_3$; $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{S}$; $\text{PO}_4^{3-} - \text{PH}_3$; $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$; $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$; $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{3+}$.

Величиной ОВП почвы определяется, в каких типах соединений в ней будут находиться азот, железо, марганец, сера. ОВП в значительной степени влияет на состояние азота в почве. Процессы нитрификации, денитрификации и аммонификации идут только при соответствующих окислительных условиях. В зависимости от величины ОВП преобладающие формы азота следующие: при 480 мВ и выше – нитраты, 480-340 – нитраты и нитриты, 340-200 – нитриты, 200 мВ – оксиды азота и молекулярный азот.

Одна из причин резких изменений ОВП в почвах – низкая буферная способность и емкость окислительно-восстановительных систем в почве. Буферность в отношении ОВП можно оценить по изменению ОВП при добавлении к окислительно-восстановительной системе окислителя или восстановителя.

Наиболее частая ошибка при определении ОВП – приравнивание показаний прибора к величине ОВП. Такое равенство может быть только в том случае, если электродом сравнения служит нормальный водородный электрод. В других случаях следует учитывать потенциал вспомогательного электрода:

$$\text{ОВП} = \text{ЭДС} + E_{\text{вспом.}}$$

В агрохимических исследованиях биологических объектов для характеристики ОВП системы введено понятие «биологический потенциал». Необходимость введения данного понятия обусловлена затруднениями при интерпретации результатов анализа окислительно-восстановительных систем по данным ОВП, так как значения ОВП могут быть положительными и отрицательными. Биологический потенциал (БП) рассчитывают по формуле

$$\text{БП} = 820 - \text{ОВП} = 820 - \text{ЭДС} - E_{\text{вспом.}}$$

Значение БП всегда положительное. Чем больше БП, тем легче система отдает электроны. В биологических системах электроны достигают минимальной энергии в окисленном состоянии, когда они связаны с кислородом в молекуле воды. Энергетический потенциал воды минимален, и величину его взяли за основу шкалы биопотенциалов. Понятие «биопотенциал» применимо только к живым организмам. Размерность шкалы биопотенциалов такая же, как и ОВП – милливольты.

Измерение ОВП почвы с помощью портативного иономера в полевых условиях.

Реактивы и аппаратура.

Переносной рН-метр или иономер с платиновым и хлоридсеребряным электродами

Стандартный раствор – смесь красной и желтой кровяных солей – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Для приготовления раствора берут 3,8018 г соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 13,5001 г $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 дм³.

При выполнении исследований нужно предварительно осуществить проверку индикаторных электродов по стандартному раствору с точно известным значением ОВП. Так, в растворе красной и желтой кровяных солей с указанной выше концентрацией потенциал платинового электрода, измеренный относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода при температуре 25°C, равен 272 ± 3 мВ.

Выполнение определения. Электроды помещают в почву и измеряют ЭДС.

Обработка результатов. Рассчитывают ОВП и БП по формулам

$$\text{ОВП} = \text{ЭДС} + E_{\text{вспом.}}$$

$$\text{БП} = 820 - \text{ОВП} = 820 - \text{ЭДС} - E_{\text{вспом.}}$$

2.2.5. Ионометрическое определение нитратов

Сущность метода. Метод основан на извлечении нитратов из почвы 1%-ным раствором алюмокалиевых квасцов и последующего измерения их концентрации в полученной вытяжке потенциометрическим методом с помощью нитратселективного электрода. Нижний предел обнаружения – 2 мг/кг почвы, измеряемые концентрации – 2-500 мг/кг.

Реактивы и аппаратура.

pH-метр или иономер, например, И-160 с индикаторным ионоселективным нитратным и хлоридсеребряным электродами

Весы технические ВЛКТ – 500

Весы аналитические ВЛП – 200

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Колбы конические объемом 100 см³

Цилиндры мерные на 50 см³

Стаканы объемом 50 и 100 см³

Колбы мерные объемом 100 см³

Воронка стеклянная

Фильтр

Пипетка на 10 см³

Алюмокалиевые квасцы $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$, 1% раствор в дистиллированной воде: 10,00 г алюмокалиевых квасцов растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 дм³

Нитрат калия, 0,1 М раствор: 10,11 г перекристаллизованного и высушенного при температуре 100-105°C до постоянной массы нитрата калия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 дм³ и доводят объем до метки.

Построение градуировочного графика. Из 0,1 М раствора KNO₃ готовят стандартные растворы нитрата калия с концентрацией нитрат-ионов 10⁻², 10⁻³ и 10⁻⁴ М последовательным 10-кратным разбавлением раствором алюмокалиевых квасцов с массовой долей 1%. Полученные растворы используют для проверки работоспособности нитратного электрода, калибровки электрода и построения градуировочного графика. Определяют ЭДС стандартных растворов и строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают величины рNO₃: 1 – для раствора с концентрацией C_{NO₃} = 0,1 М, 2 – для раствора с концентрацией C_{NO₃} = 0,01 М, 3 – для раствора с концентрацией C_{NO₃} = 0,001 М и 4 – для раствора с концентрацией C_{NO₃} = 0,0001 М. По оси ординат откладывают ЭДС (мВ).

Определение нитратов в почве.

Метод нельзя использовать для анализа засоленных почв.

Приготовление вытяжки. Воздушно-сухую почву растирают в ступке, просеивают через сито с диаметром отверстий 2 мм, высыпают на ровную поверхность, тщательно перемешивают, распределяют слоем не более 1 см и отбирают не менее чем из 5 точек пробу для анализа. 20,0 г сухой почвы помещают в конические колбы объемом 100 см³ и приливают 50 см³ 1% раствора алюмокалиевых квасцов (соотношение проба: раствор 1:2,5) и перемешивают в течение 30 мин.

Выполнение определения. Для полученной суспензии с помощью нитратного ионоселективного электрода определяют ЭДС. Электроды должны быть хорошо промыты дистиллированной водой, остатки которой удаля-

ют с них фильтровальной бумагой. По градуировочному графику определяют pNO_3 .

Обработка результатов. Концентрацию нитратов (C_{NO_3} , мг/кг) в почве вычисляют по формуле

$$C_{NO_3}, \text{ мг / кг} = \frac{62 \cdot 10^{-pNO_3} \cdot V}{m} \cdot 1000,$$

где 62 – молекулярная масса нитрат-иона;

pNO_3 – показатель концентрации нитрат-ионов, найденный по графику;

V – объем вытяжки, см^3 ;

m – масса навески, г

Зная pNO_3 , можно определить концентрацию нитратов в почве с помощью специальной табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Расчет содержания нитратов (мг/кг почвы) по величине pNO_3^-
при соотношении почва : раствор 1 : 2,5**

pNO_3	$N-NO_3$, мг/кг						
2,55	97,7	3,00	34,7	3,45	12,3	3,90	4,4
2,60	87,1	3,05	30,9	3,50	11,0	3,95	3,9
2,65	77,6	3,10	27,5	3,55	9,8	4,00	3,5
2,70	69,2	3,15	24,6	3,60	8,7	4,05	3,1
2,75	61,7	3,20	21,9	3,65	7,8	4,10	2,8
2,80	55,0	3,25	19,5	3,70	6,9	4,15	2,5
2,85	49,0	3,30	17,4	3,75	6,2	4,20	2,2
2,90	43,6	3,35	15,5	3,80	5,5	4,25	1,9
2,95	38,9	3,40	13,8	3,85	4,9	4,30	1,7

Определение нитратов в тепличном грунте.

Приготовление вытяжки. Для извлечения нитратов из грунта используют дистиллированную воду. При этом отношение грунта к воде должно быть 1:5 по массе (для торфяных грунтов 1:10).

При определении нитратов в сухих пробах грунта их предварительно высушивают при температуре 40°C, измельчают и пропускают через сито с отверстием 2 мм. Пробу грунта массой 20 г заливают в конической колбе на 100 см³ дистиллированной водой, 15 мин взбалтывают и фильтруют (определение возможно и непосредственно в суспензии).

Выполнение определения. 20 см³ полученного фильтрата переносят в стаканчик вместимостью 50 см³, погружают электроды и измеряют концентрацию нитратов.

Обработка результатов. Концентрацию нитратов (C_{NO_3} , мг/кг) в почве вычисляют по формуле

$$C_{NO_3}, \text{ мг / кг} = \frac{62 \cdot 10^{-pNO_3} \cdot V}{m} \cdot 1000,$$

где 62 – молекулярная масса нитрат-иона;

pNO_3 – показатель концентрации нитрат-ионов, найденный по графику;

V – объем вытяжки, см³;

m – масса навески, г

2.2.6. Ионметрическое определение фторидов

Антропогенными источниками фтора являются выбросы алюминиевых, сталелитейных, стекольных, фарфоровых заводов, предприятия химической промышленности. В агроэкосистемах источником фтора в почве являются минеральные фосфорные удобрения, содержащие от 1 до 4% фтора, фосфогипс (0,3-0,8% F), другие химические мелиоранты, особенно нетрадиционные, а также некоторые пестициды. В отличие от природных фосфорных

руд, где фтор находится в составе нерастворимых фосфата и фторида кальция, в удобрениях содержатся растворимые соединения фтора. Высокое содержание фтора в почвах может быть связано с использованием осадков сточных вод

Сущность метода. Метод основан на извлечении разных форм фторидов из почвы и последующего измерения их концентрации в полученной вытяжке потенциометрическим методом с помощью фторидселективного электрода.

Реактивы и аппаратура.

pH-метр или иономер, например, И-160 с фторидным ионоселективным и хлоридсеребряным электродами, стеклянный электрод (для проверки pH буферных растворов)

Весы технические ВЛКТ – 500

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Цилиндры мерные на 100 и 50 см³

Колбы мерные объемом 100 см³

Пипетки объемом 10 см³

Колбы мерные объемом 100 см³

Пипетки объемом 10 см³

Стаканы химические объемом 100см³

Полиэтиленовые емкости вместимостью 100 и 1000 см³ для хранения растворов

Полиэтиленовые стаканчики вместимостью 100 см³

Палочки пластмассовые

Стандартный раствора фторида натрия с концентрацией 0,1 М: в мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещают 4,1990 г фторида натрия, высушенного предварительно до постоянной массы при 105°C, растворяют в ди-

стиллированной воде и доводят объем до метки. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде с плотно закрытой пробкой не более 6 мес.

Соляная кислота, 4 М раствор: 333 см³ концентрированной соляной кислоты (d=1,19) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Цитратно-этанольный буферный раствор лимоннокислого натрия концентрацией 0,2 М, массовой долей этанола 10% и рН = 5,6 ± 0,2. В мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещают 142,88 г лимоннокислого трехзамещенного натрия, приливают 500 см³ дистиллированной воды, растворяют соль, добавляют 13,0 см³ концентрированной соляной кислоты и 100 см³ этанола. Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. рН раствора проверяют потенциометрически и, если необходимо, доводят до требуемого значения 10% раствором соляной кислоты или 10% раствором гидроксида натрия. Срок хранения раствора 6 мес. Хранят раствор в холодильнике.

Ацетатно-цитратный буферный раствор с рН = 5,0 ± 0,2. В мерную колбу вместимостью 500 см³ помещают 52,00 г безводного уксуснокислого натрия, 29,20 г хлористого натрия, 3,00 г лимоннокислого натрия, 0,30 г трилона Б и 8 см³ ледяной уксусной кислоты. Приливают 200-300 см³ дистиллированной воды, растворяют соли и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. рН раствора проверяют потенциометрически и при необходимости доводят до требуемого значения 10% раствором гидроксида натрия или 10% раствором уксусной кислоты. Раствор хранят в холодильнике. Срок хранения 3 мес.

Мешающие влияния. Для устранения мешающего влияния солей алюминия и железа к пробе при проведении анализа, при построении градуировочного графика и при калибровке прибора добавляют цитратно-этанольный или ацетатно-цитратный буферный раствор.

Построение градуировочного графика. Стандартные растворы концентрацией 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴ и 10⁻⁵ М готовят последовательным 10-кратным

разбавлением дистиллированной водой основного раствора концентрацией 0,1 М ($pF = 1$). Полученные растворы имеют значение $pF = 2, 3, 4$ и 5 , соответственно. Все рабочие градуировочные растворы готовят в день построения и проверки градуировочного графика и хранят в полиэтиленовой посуде. Определяют ЭДС стандартных растворов и строят калибровочный график, при этом по оси абсцисс откладывают величины pF , по оси ординат – ЭДС (мВ).

Определение водорастворимых фторидов.

Приготовление вытяжки. Навеску почвы 10 г помещают в полиэтиленовый стакан объемом 100 см^3 , приливают 50 см^3 дистиллированной воды. Выдерживают сутки, фильтруют.

Выполнение определения. Отбирают аликвоту почвенной вытяжки 10 см^3 , добавляют 10 см^3 буферного раствора, погружают фторидселективный и хлоридсеребряный электроды, перемешивают раствор в течение 1 мин и измеряют разность электродных потенциалов.

Обработка результатов. По калибровочному графику определяют pC_F и рассчитывают содержание фторид-иона (мг/кг) в почве по формуле

$$C_F, \text{ мг/кг} = \frac{19 \cdot 10^{-pF} \cdot V}{m} \cdot 1000,$$

где 19 – атомная масса фторид-иона;

pF – показатель концентрации фторид-ионов, найденный по графику;

V – объем вытяжки, см^3 ;

m – масса навески, г

2.2.7. Ионметрическое определение катионов калия

Сущность метода. Метод основан на извлечении калия из почвы водой и последующего измерения его концентрации в полученной вытяжке потенциометрическим методом с помощью селективного калийного электрода.

Реактивы и аппаратура

pH-метр или иономер, например, И-160 с ионоселективным калийным и хлоридсеребряным электродами

Весы технические ВЛКТ – 500

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Воронка стеклянная

Фильтр «белая лента»

Колбы конические объемом 250 см³

Цилиндры мерные на 100 и 50 см³

Стаканы объемом 50 и 100 см³

Колбы мерные объемом 100 см³

Пипетки объемом 10 и 20 см³

Стандартный раствора хлорида калия с концентрацией 0,1 М: в мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещают 7,45 г хлорида калия, высушенного предварительно до постоянной массы при 105°C, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до метки.

Построение градуировочного графика. Стандартные растворы с концентрацией ионов калия 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} и 10^{-5} М готовят последовательным 10-кратным разбавлением дистиллированной водой основного раствора концентрацией 0,1 М ($pK = 1$). Полученные растворы имеют значение $pK = 2, 3, 4$ и 5 , соответственно. Все рабочие градуировочные растворы готовят в день построения и проверки градуировочного графика. Определяют ЭДС стандартных растворов и строят калибровочный график, при этом по оси абсцисс откладывают величины pK , по оси ординат – ЭДС (мВ).

Приготовление вытяжки. 20 г растертой воздушно-сухой почвы переносят в колбу вместимостью 200 см³, приливают 100 см³ дистиллированной воды, выдерживают сутки и отфильтровывают в стакан через бумажный складчатый фильтр.

Выполнение определения. Отбирают аликвоту почвенной вытяжки 20 см³, погружают калийселективный и хлоридсеребряный электроды, перемешивают раствор в течение 1 мин и измеряют разность электродных потенциалов.

Обработка результатов. По калибровочному графику определяют pC_K и рассчитывают содержание калия (мг/кг) в почве по формуле

$$C_K, \text{мг/кг} = \frac{39,1 \cdot 10^{-pK} \cdot V}{m} \cdot 1000,$$

где 39,1 – атомная масса калия;

pK – показатель концентрации калия, найденный по графику;

V – объем вытяжки, см³;

m – масса навески, г

2.2.8. Ионметрическое определение катионов натрия

Сущность метода. Метод основан на извлечении натрия из почвы водой и последующего измерения его концентрации в полученной вытяжке потенциометрическим методом с помощью селективного натриевого электрода.

Реактивы и аппаратура

pH-метр или иономер, например, И-160 с ионоселективным натриевым электродом и хлоридсеребряным электродами

Весы технические ВЛКТ – 500

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Воронка стеклянная

Фильтр «белая лента»

Колбы конические объемом 250 см³

Цилиндры мерные на 100 и 50 см³

Стаканы объемом 50 и 100 -200 см³

Колбы мерные объемом 100 см³

Пипетки объемом 10 и 20 см³

Стандартный раствора хлорида натрия с концентрацией 0,1 М: в мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещают 5,85 г хлорида натрия, высушенного предварительно до постоянной массы при 105°С, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до метки.

Построение градуировочного графика. Стандартные растворы с концентрацией ионов натрия 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴ и 10⁻⁵ М готовят последовательным 10-кратным разбавлением дистиллированной водой основного раствора концентрацией 0,1 М (рNa = 1). Полученные растворы имеют значение рNa = 2, 3, 4 и 5, соответственно. Все рабочие градуировочные растворы готовят в день построения и проверки градуировочного графика. Определяют ЭДС стандартных растворов и строят калибровочный график, при этом по оси абсцисс откладывают величины рNa, по оси ординат – ЭДС (мВ).

Приготовление вытяжки. 20 г растертой воздушно-сухой почвы переносят в колбу вместимостью 200 см³, приливают 100 см³ дистиллированной воды, выдерживают сутки и отфильтровывают в стакан через бумажный складчатый фильтр.

Выполнение определения. Отбирают аликвоту почвенной вытяжки 20 см³, погружают селективный и хлоридсеребряный электроды, перемешивают раствор в течение 1 мин и измеряют разность электродных потенциалов.

Обработка результатов. По калибровочному графику определяют рC_{Na} и рассчитывают содержание натрия (мг/кг) в почве по формуле

$$C_{Na}, \text{мг/кг} = \frac{23 \cdot 10^{-pNa} \cdot V}{m} \cdot 1000,$$

где 23 – атомная масса натрия;

рNa – показатель концентрации натрия, найденный по графику;

V – объем вытяжки, см^3 ;

m – масса навески, г

5.2.9. Ионметрическое определение содержания аммония

Сущность метода. Метод основан на извлечении солей аммония из почвы водой и последующего измерения концентрации катиона в полученной вытяжке потенциометрическим методом с помощью аммонийного ионоселективного электрода.

Реактивы и аппаратура.

pH-метр или иономер, например, И-160 с аммонийным ионоселективным электродом и хлоридсеребряным электродами

Весы технические ВЛКТ – 500

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Воронка стеклянная

Фильтр «белая лента»

Колбы конические объемом 250 см^3

Цилиндры мерные на 100 и 25 см^3

Стаканы объемом 50 и 100 см^3

Колбы мерные объемом 100 см^3

Пипетки объемом 10 и 20 см^3

Стандартный раствора хлорида аммония с концентрацией 0,1 М: в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 помещают 5,35 г хлорида аммония, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до метки.

Построение градуировочного графика. Стандартные растворы с концентрацией ионов аммония 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} и 10^{-5} М готовят последовательным 10-кратным разбавлением дистиллированной водой основного раствора концентрацией 0,1 М ($\text{pNH}_4 = 1$). Полученные растворы имеют значе-

ние $pNH_4 = 2, 3, 4$ и 5 , соответственно. Все рабочие градуировочные растворы готовят в день построения и проверки градуировочного графика. Определяют ЭДС стандартных растворов и строят калибровочный график, при этом по оси абсцисс откладывают величины pNH_4 , по оси ординат – ЭДС (мВ).

Приготовление вытяжки. 20 г растертой воздушно-сухой почвы переносят в колбу вместимостью 200 см^3 , приливают 100 см^3 дистиллированной воды, встряхивают на ротаторе 10 мин и отфильтровывают в стакан через бумажный складчатый фильтр.

Выполнение определения. Отбирают аликвоту почвенной вытяжки 20 см^3 , погружают аммонийный селективный и хлоридсеребряный электроды, перемешивают раствор в течение 1 мин и измеряют разность электродных потенциалов.

Обработка результатов. По калибровочному графику определяют pNH_4 и рассчитывают содержание аммония (мг/кг) в почве по формуле

$$C_{NH_4}, \text{ мг/кг} = \frac{18 \cdot 10^{-pNH_4} \cdot V}{m} \cdot 1000,$$

где 18 – молекулярная масса иона аммония;

pNH_4 – показатель концентрации ионов аммония, найденный по графику;

V – объем вытяжки, см^3 ;

m – масса навески, г

2.3. Фотометрические методы определения

Наиболее распространенными приборами для фотометрических измерений являются спектрофотометры, позволяющие точно устанавливать значение длины волны света, проходящего через исследуемый раствор и фотокolorиметры, использующие в качестве монохроматора светофильтры. В качестве примера первых можно привести следующие марки приборов – СФ-

26, СФ-46, Specord M40 и их более современные аналоги, вторых – КФК-2, КФК-3, МКМФ-02 и др. К преимуществам фотоколориметров, несмотря на существенно более низкую чувствительность, можно отнести значительно меньшую стоимость.

2.3.1. Подготовка фотоколориметров к работе и проведение измерений

Подготовка фотоколориметра МКМФ-02

1. Установить в соответствующие гнезда прибора заглушку и рабочий светофильтр в соответствии с проводимой методикой.
2. Включить прибор в сеть кнопкой "Сеть" на задней панели.
3. Нажать кнопку "Пуск" и кнопку "Ш(0)" на передней панели. На табло появится символ "О" и значение в пределах от 0,001 до 0,600.
4. Дать прибору прогреться в течение 30 мин.
5. Вновь нажать кнопку "Ш(0)". Значение на табло может измениться, но будет находиться в пределах от 0,05 до 0,300 (допускается значение от 0,001 до 0,600).
6. Вынуть заглушку и проверить работоспособность прибора следующим образом:
 - 1) Нажать кнопку "Пуск", нажать кнопку "К(1)" – на табло загорится символ "1".
 - 2) Нажать кнопку "т(2)". На табло загорится символ "2" и значение в пределах от 100 до $100 \pm 1,00$ (например, 100,5 или 99,38).
 - 3) Нажать кнопку "Д(5)". На табло загорится символ "5" и значение в пределах от 0,000 до $\pm 0,002$. Прибор к работе готов.
7. Установить в кюветное отделение кювету с холостой пробой (в зависимости относительно чего ведется измерение в соответствии с методикой). Нажать кнопку "К(1)". На табло загорится символ "1". Нажать кнопку "Д(5)". На табло должны быть символ "5" и значение от 0.000 до $\pm 0,002$.

8. Установить вместо кюветы холостой пробой кювету с исследуемым раствором. Нажать кнопку "Д(5)". Записать показания, появившиеся на табло.

Подготовка фотоколориметра КФК-3

1. Установить фотометр на рабочем месте.
2. Тумблер "СЕТЬ" установить в выключенном положении. Закрывать крышку кюветного отделения.
3. Подсоединить фотометр к сети 220 В, 50 Гц. Включить тумблер "СЕТЬ".
4. Подготовка фотометра к работе осуществляется в автоматическом режиме:
 - на индикаторе отображается символ завода-изготовителя "ОАО "ЗМЗ", сообщение "ПРОГРЕВ ПРИБОРА" и показания времени (обратный отсчет);
 - по истечении 1 минуты на индикаторе отображается надпись «Автоградуировка», при этом автоматически учитывается "нулевой отсчет", включается источник излучения; на индикаторе отображается значение длины волны « λ =XXX.X nm» и показания таймера;
 - по истечении 10 мин фотометр выдает звуковой сигнал готовности к работе и на индикаторе отображается надпись
**"ГОТОВ К РАБОТЕ
ВВЕДИТЕ РЕЖИМ"**.

Фотометр готов к работе.

5. Порядок работы

- 5.1 Ручкой установки длин волн установить необходимую длину волны.
- 5.2 Установить в кюветное отделение кюветы с "холостой пробой" и исследуемым раствором. Кювету с "холостой пробой" установить в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювету с исследуемым раство-

ром – в ближнее гнездо.

Ручку перемещения кювет установить в крайнее левое положение, при этом в световой пучок вводится кювета с "холостой пробой". Закрывать крышку кюветного отделения.

5.3 Клавишей выбора режима «С» выбрать режим измерения А – ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ. Нажать клавишу "#". На индикаторе должно отобразиться "ГРАДУИРОВКА", через 3-5 с надпись исчезает и вместо нее отображается "ИЗМЕРЕНИЕ", "А = 0,000". Если значение $> \pm 0,002$, повторно нажать клавишу "#".

5.4 Ручку перемещения кювет установить вправо до упора. При этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. На индикаторе отображается значение оптической плотности исследуемого раствора.

2.3.2. Определение подвижного фосфора по методу Кирсанова

Сущность метода. Метод основан на извлечении подвижных соединений фосфора в раствор и определении фосфора в виде синего фосфорномолибденового гетерополикомплекса.

Реактивы и аппаратура

Фотоколориметр

Весы технические ВЛКТ – 500

Весы аналитические ВЛП – 200

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Колбы конические объемом 250 см³

Цилиндры мерные на 50 см³

Фильтры беззольные «белая лента»

Универсальная индикаторная бумага

Воронки лабораторные стеклянные

Стаканы объемом 100 или 200 см³

Колбы мерные объемом 100 см³, 500 см³

Пипетки объемом 2 см³

Бюретки объемом 25 см³

Соляная кислота, раствор 0,2 М: 16 см³ конц. соляной кислоты ($d=1,19$) помещают в мерную колбу на 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Соляная кислота, 10% раствор: 492 см³ концентрированной соляной кислоты ($d=1,19$) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Хлорид олова, раствор: 0,25 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или 0,20 г SnCl_2 помещают в стеклянную пробирку, приливают 10 см³ 10 % раствора соляной кислоты. Пробирку погружают в стакан с водой и кипятят на плитке до полного растворения навески. Используют только свежеприготовленный реактив.

Стандартный раствор с концентрацией P_2O_5 0,25 мг/см³ (раствор А): 0,472 г дигидрофосфата калия помещают в мерную колбу на 1000 см³ и доводят до метки 0,2 н раствором соляной кислоты.

Стандартный раствор фосфора с концентрацией P_2O_5 2,5 мкг/см³ (раствор Б): раствор А разводят в 100 раз, для чего 1 см³ раствора А помещают в мерную колбу на 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Кислый раствор молибдата аммония: 25,0 г молибденовокислого аммония растворяют в 200 см³ дистиллированной воды при легком нагревании ($<60^\circ\text{C}$). В колбу из термостойкого стекла объемом 1 дм³ приливают 500 см³ воды и очень осторожно, по стенкам приливают небольшими порциями 280 см³ H_2SO_4 ($d=1,84$). После охлаждения обоих растворов серную кислоту осторожно вливают в раствор молибдата аммония, охлаждают. Переносят в мерную колбу объемом 1 дм³ и доводят объем до метки дистиллированной водой. Реактив хранят в склянке из темного стекла.

Приготовление почвенной вытяжки. Навеску почвы 10 г помещают в колбу объемом 100-200 см³, приливают 50 см³ 0,2 н НСl. Взбалтывают на ротаторе 1 мин, дают отстояться суспензии 10-15 мин и фильтруют через воронку со складчатым бумажным фильтром.

Построение градуировочного графика. В мерные колбы на 100 см³ помещают 2, 5, 10, 20, 30 см³ стандартного раствора фосфора с концентрацией Р₂О₅ 2,5 мкг/см³ (раствор Б). Добавляют 4 см³ кислого раствора молибдата аммония и содержимое колбы доводят водой до метки. Растворы фотометрируют в кювете с толщиной 5-10 мм относительно раствора сравнения, используя красный светофильтр с максимумом пропускания в области 600-750 нм.

Строят калибровочный график, откладывая по оси У оптическую плотность, по оси Х – содержание оксида фосфора, мкг.

Выполнение определения. Для определения берут 2 см³ фильтрата в мерную колбу на 100 см³ и приливают 20-25 см³ дистиллированной воды. В колбу добавляют 4 см³ кислого раствора молибдата аммония. Взбалтывают и доводят до метки колбу дистиллированной водой. Раствор фотометрируют в кювете с толщиной 5-10 мм относительно раствора сравнения, используя красный светофильтр с максимумом пропускания в области 600-750 нм.

Обработка результатов. Содержание Р₂О₅, (мг/кг почвы) рассчитывают по формуле

$$C_{P_2O_5} = \frac{a \cdot V_в}{V_a \cdot m}$$

где: а – содержание Р₂О₅, найденное по графику, мкг

$V_в$ – объем вытяжки, см³;

V_a – объем вытяжки, взятый для анализа, см³;

m – навеска почвы, г.

2.3.3. Экстракционно-фотометрическое определение меди с диэтилдитиокарбаматом свинца

Содержание меди в почвах составляет в среднем 15-20 мг/кг. Основными антропогенными источниками поступления меди в окружающую среду являются предприятия цветной металлургии, транспорт, медьсодержащие удобрения и пестициды, процессы сварки, гальванизирования, сжигание углеродных топлив.

Сущность метода. Определение меди в почве фотометрическим методом основано на образовании окрашенного растворимого в органических растворителях комплекса иона Cu^{2+} с диэтилдитиокарбаматом свинца.

Реактивы и аппаратура.

Фотоколориметр

Весы технические ВЛКТ – 500

Весы аналитические ВЛП – 200

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Колбы конические объемом 250 см³

Цилиндры мерные на 100 см³

Фильтры беззольные «синяя лента»

Универсальная индикаторная бумага

Воронки лабораторные стеклянные

Воронки делительные объемом 100 или 200 см³

Стаканы объемом 100 или 200 см³

Пипетки объемом 5 см³

Бюретки объемом 25 см³

Стандартный раствор с содержанием меди 1 мг/см³ (раствор А): 3,928 г сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), содержащего 1 г меди, помещают в мерную колбу на 1000 см³, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной

воды, прибавляют 5 см³ концентрированной серной кислоты и доводят водой до метки.

Стандартный раствор с содержанием меди 1 мкг/см³ (раствор Б): 0,5 см³ раствора А с концентрацией меди 1 мг/см³, помещают в мерную колбу на 500 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой. Ионы меди сильно сорбируются стеклом, поэтому рабочий стандартный раствор готовят в день употребления.

Раствор диэтилдитиокарбамата свинца в ССl₄: 0,332 г диэтилдитиокарбамата натрия помещают в делительную воронку на 1 дм³ и приливают 500 см³ ССl₄, прибавляют 0,243 г нитрата свинца, растворенного в 50 см³ бидистиллята и встряхивают в течение 5 минут. После разделения фаз нижний слой ССl₄, с растворенным в нем диэтилдитиокарбаматом свинца фильтруют в темную склянку. Раствор хранят в холодильнике.

Раствор буферный ацетатно-аммонийный с рН-4,8: 108 см³ 98% СН₃СООН и 75 см³ 25% раствора NH₃ добавляют к 600-700 см³ бидистиллированной воды, перемешивают, измеряют рН, и если необходимо, доводят его до 4,8 используя 10% раствор уксусной кислоты или 10% раствор аммиака; после чего доводят объем раствора водой до 1000 см³.

Аммоний лимоннокислый трехзамещенный, 5%: 50 г химически чистой соли растворяют в 1000 см³ бидистиллированной воды.

Аммиак, водный раствор 1:2: 250 см³ концентрированного раствора аммиака смешивают с 500 см³ бидистиллированной воды.

Соляная кислота, 1 М: 84 см³ концентрированной соляной кислоты помещают в мерную колбу на 1000 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

Фенолфталеин, спиртовой раствор, 0,1%: 0,1 г фенолфталеина растворяют в 100 см³ 96% этанола.

Мешающие влияния. Диэтилдитиокарбамат свинца образует окрашенные комплексы не только с медью, но и с рядом других элементов, по-

этому, чтобы определение было селективным, необходимо строгое соблюдение рН. Реакция проходит в щелочной среде, при которой возможно образование гидроксидов ряда металлов, с которыми может осаждаться медь. Поэтому используют раствор диэтилдитиокарбамата свинца в CCl_4 , образовавшийся комплекс меди растворяют в хлороформе или четыреххлористом углероде, в присутствии анионов лимонной кислоты гидроксиды железа, цинка, марганца и другие остаются в водной фазе.

Приготовление почвенной вытяжки. Для определения подвижных соединений меди используют ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8. Отношение почвы к раствору 1:10, время взаимодействия 1 час при взбалтывании на ротаторе или настаивание в течение суток. Метод пригоден для некарбонатных и карбонатных почв. Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают.

Для извлечения доступных (кислоторастворимых) форм меди из некарбонатных, дерново-подзолистых почв применяют 1 М HCl или 1 М HNO_3 . Соотношение между почвой и раствором 1:10, время экстракции 1 час при взбалтывании на ротаторе или настаивание в течение суток. Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают.

Если исследуемая вытяжка исходно сильно окрашена (торфяные или другие почвы с высоким содержанием органических веществ), то в ней предварительно разрушают органическое вещество. Для этого 20-50 cm^3 исследуемой почвенной вытяжки помещают в стакан из термостойкого стекла, добавляют 2 cm^3 азотной кислоты (1:1) и 2 cm^3 концентрированной перекиси водорода. Содержимое упаривают на водяной бане до получения влажных солей. Обработку остатка повторяют до тех пор, пока окраска не станет светло-желтой. Полученный остаток растворяют при нагревании в 10 cm^3 разбавленной соляной кислоты, раствор переносят в делительную воронку.

Построение градуировочного графика. Шкалу стандартных растворов готовят в пределах от 0 до 20 мкг Си. В делительную воронку наливают из бюретки 0; 2; 5; 8; 10; 14; 18; 20 см³ стандартного раствора Б с содержанием меди 1 мкг/см³, добавляют из другой бюретки определенный объем дистиллированной воды так, чтобы суммарный объем жидкости составил 20 см³. Приливают 5 см³ 5% лимоннокислого аммония и по фенолфталеину нейтрализуют разбавленным аммиаком до розовой окраски (по каплям). Затем в воронку из бюретки приливают 15 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца в ССl₄ и энергично встряхивают в течение ровно 2 минут. После разделения фаз нижний слой ССl₄, окрашенный в коричневый цвет комплексом меди с диэтилдитиокарбаматом, отфильтровывают через складчатый фильтр непосредственно в фотометрическую кювету с толщиной слоя 10 или 20 мм. Сразу же (ССl₄ летуч!) определяют оптическую плотность при 436 нм (синий светофильтр) относительно чистого ССl₄. Строят калибровочный график, откладывая по оси У оптическую плотность, по оси Х – содержание меди в 15 см³ ССl₄ экстракта, мкг.

Выполнение определения. В делительную воронку берут 10-20 см³ вытяжки (объем почвенной вытяжки должен быть таким, чтобы оптическая плотность приготовленного раствора попадала в область калибровочный график), приливают 5 см³ 5% лимоннокислого аммония и по фенолфталеину нейтрализуют разбавленным аммиаком до розовой окраски (по каплям). Если экстракт окрашен, можно использовать универсальную индикаторную бумагу. Затем в воронку из бюретки приливают 15 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца в ССl₄ и энергично встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз отфильтровывают нижний слой ССl₄ через складчатый фильтр в кювету фотоколориметра и определяют оптическую плотность при 436 нм (синий светофильтр) относительно чистого ССl₄.

Обработка результатов. Содержание меди в пробе Х, мг/кг рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot V_0}{m \cdot V_1},$$

где a – содержание меди, найденное по графику, мкг;

V_0 – исходный объем вытяжки, см³;

V_1 – объем вытяжки, взятый для определения, см³;

m – навеска почвы, г.

2.3.4. Экстракционно-фотометрическое определение кадмия с дитизоном

Кадмий находит широкое применение в ядерной энергетике для изготовления стержней атомных реакторов, в гальванотехнике в качестве антикоррозийных и декоративных покрытий, производстве аккумуляторов (никель-кадмиевые батареи), используется как стабилизатор поливинилхлорида, пигмент в стекле и пластмассах, электродный материал, компонент различных сплавов. Основными источниками загрязнения производство цветных металлов, сжигание твердых отходов, угля, сточные воды горнометаллургических комбинатов, производство минеральных удобрений, красителей и т.д.

Сущность метода. Метод основан на извлечении соединений элемента из почвы (переведении их в раствор), получении в сильно щелочной среде окрашенного в красный цвет комплекса кадмия с дитизоном, экстракции его четыреххлористым углеродом и измерении оптической плотности экстракта.

Мешающие влияния. Катионы мешающих элементов удаляют предварительной экстракцией дитизоном в кислой среде. На результаты определения кадмия оказывает влияние цинк при его содержании в анализируемом растворе, в 500 и более раз превышающем концентрацию кадмия.

Осаждение легко гидролизующихся в щелочной среде ионов (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+}) предотвращается добавлением тартрата калия-натрия.

Введение в раствор гидроксиламина позволяет защитить раствор дитизона от действия окислителей.

Реагенты и аппаратура

Фотоколориметр

Весы технические ВЛКТ – 500

Весы аналитические ВЛП – 200

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Колбы конические объемом 250 см³

Цилиндры мерные на 100 см³

Фильтры беззольные «синяя лента»

Универсальная индикаторная бумага

Воронки лабораторные стеклянные

Воронки делительные объемом 100 или 200 см³

Стаканы объемом 100 или 200 см³

Колбы мерные объемом 25 см³

Пипетки объемом 1, 5, 10 см³

Бюретки объемом 25 см³

Соляная кислота, раствор 1 М: 84 см³ концентрированной соляной кислоты помещают в мерную колбу на 1000 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

Раствор буферный ацетатно-аммонийный с рН-4,8: 108 см³ 98% СН₃СООН и 75 см³ 25% раствора NH₃ добавляют к 600-700 см³ бидистиллированной воды, перемешивают, измеряют рН, и если необходимо, доводят его до 4,8 используя 10% раствор уксусной кислоты или 10% раствор аммиака; после чего доводят объем раствора водой до 1000 см³.

Четыреххлористый углерод

Стандартный раствор кадмия с концентрацией элемента 1000 мкг/см³ (основной раствор): 0,2744г нитрата кадмия помещают в мерную колбу на 100 см³ и доводят до метки 1% раствором азотной кислоты;

Стандартный раствор кадмия с содержанием элемента 100 мкг/см^3 (раствор А): в колбу емкостью 100 см^3 помещают 10 см^3 основного стандартного раствора и доводят до метки 1% раствором азотной кислоты.

Стандартный раствор кадмия с концентрацией 1 мкг/см^3 (раствор Б): 1 см^3 раствора А помещают в мерную колбу емкостью 100 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор Б готовят в день проведения анализа.

Раствор дитизона в четыреххлористом углероде с массовой долей 0,05% (основной): 50 мг дитизона помещают в делительную воронку объемом 250 см^3 , приливают $100 \text{ см}^3 \text{ CCl}_4$ и растворяют энергичным встряхиванием, затем приливают 100 см^3 0,1% раствора аммиака и встряхивают 2-3 минуты. Дитизон переходит в неорганическую фазу, окрашивая аммиачный раствор в оранжевый цвет. После разделения фаз удаляют органический слой, а аммиачный раствор дитизона промывают несколько раз небольшими порциями (по $5-10 \text{ см}^3$) чистым четыреххлористым углеродом до возникновения зелёной окраски. К полученному аммиачному раствору дитизона приливают $2,5 \text{ см}^3$ разбавленного раствора серной кислоты (1:5), встряхивают и добавляют 100 см^3 чистого четыреххлористого углерода и снова встряхивают. Органическую фазу сливают в чистую делительную воронку и промывают несколько раз бидистиллированной водой до нейтральной реакции среды водного слоя по индикаторной бумаге. Раствор дитизона фильтруют в темную склянку и хранят в холодильнике.

Рабочий 0,002% раствор дитизона: 20 см^3 основного раствора дитизона помещают в мерную колбу на 500 см^3 и доводят до метки четыреххлористым углеродом (готовят в день проведения анализа).

Калия-натрия виннокислого (Сегнетова соль), 20% раствор: 100 г соли помещают в мерную колбу на 500 см^3 растворяют в бидистиллированной воде доводят до метки. Полученный раствор очищают 0,02% раствором дити-

зона в CCl_4 до тех пор, пока окраска органической фазы не перестанет изменяться. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Гидроксиламин солянокислый, 20% раствор: 20 г гидроксиламина солянокислого растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до 100 см^3 . Полученный раствор очищают 0,02% раствором дитизона в CCl_4 до тех пор, пока окраска органической фазы не перестанет изменяться. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Диметилглиоксим, 1% раствор: 1 г диметилглиоксима помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят до метки 70% этиловым спиртом.

Аммиак, раствор в бидистиллированной воде, 10%: 400 см^3 водного аммиака растворяют в 600 см^3 бидистиллированной воды.

Соляная кислота, 10% раствор: 492 см^3 концентрированной соляной кислоты помещают в мерную колбу на 1000 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой

Серная кислота, раствор 1:5 по объему: 100 см^3 концентрированной серной кислоты осторожно приливают к 500 см^3 бидистиллированной воды.

Гидроксид натрия, 40% раствор: 400 г гидроксида натрия растворяют в 600 см^3 бидистиллированной воды.

Соляная кислота, раствор с концентрацией 1 М: 82 см^3 концентрированной HCl ($d=1,19$) разбавляют дистиллированной водой до 1 дм^3

Приготовление почвенной вытяжки. Для извлечения кислоторастворимых форм кадмия из некарбонатных, дерново-подзолистых почв применяют 1 М HCl или 1 М HNO_3 . Соотношение между почвой и раствором 1:10, время экстракции 1 час при взбалтывании на ротаторе или настаивание в течение суток. Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают.

Построение градуировочного графика. Калибровочную шкалу строят в интервале концентрацией от 0 до 25 $\mu\text{г}$ кадмия в 25 см^3 раствора. Для этого в делительные воронки помещают 0; 5,0; 20,0; 25,0 см^3 стандартного рас-

твора кадмия Б с концентрацией $1,0 \text{ мкг/см}^3$. Уравнивают растворы до объема 50 см^3 бидистиллированной водой, добавляют по 10 см^3 20% раствора сегнетовой соли, $0,5 \text{ см}^3$ 1% диметилглиоксима и нейтрализуют аммиаком до нейтральной реакции среды по индикаторной бумаге. Затем приливают по 1 см^3 20% раствора гидроксиламина и 10 см^3 40% раствора гидроксида натрия. После каждого добавленного реагента содержимое делительной воронки тщательно перемешивают. Затем приливают 5 см^3 раствора дитизона и энергично встряхивают. После разделения фаз органический экстракт (нижний слой) переносят в мерную колбу объемом 25 см^3 . Экстракцию повторяют до тех пор, пока органическая фаза перестанет приобретать окраску. Экстракты объединяют и доливают до метки чистым четыреххлористым углеродом. Масса кадмия в экстрактах составляет: 0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 мкг. Оптическую плотность растворов измеряют при длине волны 520 нм или зелёном светофильтре относительно чистого четыреххлористого углерода, длина кюветы 10 мм. Строят калибровочный график, откладывая по оси У оптическую плотность, по оси Х – содержание кадмия в $25 \text{ см}^3 \text{ CCl}_4$, мкг.

Выполнение определения. В делительную воронку объемом 150 см^3 помещают аликвоту анализируемого раствора ($50\text{-}100 \text{ см}^3$), подкисляют 10% соляной кислотой до pH-2,0 по универсальной индикаторной бумаге, приливают 5 см^3 0,002% раствора дитизона в четыреххлористом углероде и интенсивно встряхивают. После разделения фаз органический слой отбрасывают. Экстракцию повторяют до тех пор, пока окраска последней порции дитизона перестанет изменяться (будет оставаться зеленой). Таким образом, мешающие металлы, образующие комплексы с дитизоном в кислой среде, будут удалены, а кадмий останется в водной фазе. Водную фазу отделяют, добавляют 10 см^3 20% раствора Сегнетовой соли, $0,5 \text{ см}^3$ 1% спиртового раствора диметилглиоксима, по каплям добавляют 10% раствор аммиака до нейтральной реакции по индикаторной бумаге и тщательно перемешивают. Затем добавляют 1 см^3 20% раствора гидроксиламина и 40% раствора гидроксида

натрия в таком количестве, чтобы его концентрация в анализируемом растворе составляла около 5-10% (при аликвоте 50 см³ добавляют 10-12 см³ 40% раствора NaOH, при аликвоте 100 см³ – 20 см³). После каждого добавленного реагента содержимое делительной воронки тщательно перемешивают. Затем приливают из бюретки 5 см³ 0,002% раствора дитизона и энергично встряхивают. После разделения фаз органический экстракт переносят в мерную колбу объёмом 25 см³. Экстракцию повторяют до тех пор, пока органическая фаза перестанет приобретать окраску. Экстракты объединяют и доливают до метки чистым четыреххлористым углеродом. Оптическую плотность измеряют при длине волны 520 нм или зелёном светофильтре относительно чистого четыреххлористого углерода, длина кюветы 10 мм.

Обработка результатов. Рассчитывают содержание кадмия в почве X , мг/кг по формуле

$$X = \frac{C \cdot V_0}{V_1 \cdot m}$$

где C – содержание кадмия, найденное по графику, мкг

V_0 – объём исходной вытяжки, см³

V_1 – объём вытяжки, взятый для анализа, см³

m – навеска почвы, г

2.3.5. Экстракционно-фотометрическое определение цинка с дитизоном

Основными источниками загрязнения является производство цветных металлов, сжигание твердых отходов, угля, сточные воды горнометаллургических комбинатов, производство минеральных удобрений, красителей и т.д.

Сущность метода. Метод основан на извлечении соединений элемента из почвы, получении окрашенного комплекса цинка с дитизоном, экстрагирования его четыреххлористым углеродом и измерении оптической плотности экстракта.

Реактивы и аппаратура.

Фотоколориметр

Весы технические ВЛКТ – 500

Весы аналитические ВЛП – 200

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Колбы конические объемом 250 см³

Цилиндры мерные на 100 см³

Фильтры беззольные «синяя лента»

Универсальная индикаторная бумага

Воронки лабораторные стеклянные

Воронки делительные объемом 100 см³

Стаканы объемом 100 или 200 см³

Колбы мерные объемом 100 см³, 250 см³

Бюретки объемом 25 см³

Пипетки объемом 1, 5, 10 см³

Стандартный раствор цинка с содержанием элемента 100 мкг/см³ (раствор А): 0,044 г ZnSO₄ · 7H₂O растворяют в 100 см³ бидистиллированной воды.

Стандартный раствор цинка с содержанием элемента 1 мкг/см³ (раствор Б): 1 см³ раствора А помещают в мерную колбу на 100 см³, доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор готовят в день анализа

Раствор дитизона в четыреххлористом углероде с массовой долей 0,04% (раствор основной): берут навеску 40 мг дитизона на аналитических весах в делительную воронку на 250 см³. Приливают 10 см³ CCl₄ и растворяют энергичным встряхиванием. В полученный раствор добавляют 100 см³ 0,1% раствора аммиака и встряхивают 2-3 минуты. Дитизон переходит в неорганическую фазу, окрашивая аммиачный раствор в оранжевый цвет. Удаляют органический слой, а аммиачный раствор дитизона промывают не-

сколько раз небольшими порциями (по 5-10 см³) ССl₄ до возникновения зеленой окраски (зеленое окрашивание может появиться сразу). К полученному аммиачному раствору дитизона приливают 2,5 см³ разбавленного раствора 1% серной кислоты, встряхивают (обрабатывают раствором Н₂SO₄ быстро, избегают стояния раствора на воздухе – он окисляется). Добавляют 100 см³ ССl₄ и снова встряхивают. Органическую фазу сливают в чистую делительную воронку и промывают несколько раз бидистиллированной водой для удаления остатков серной кислоты, проверяя кислотность водной фазы по индикаторной бумаге (рН >5). Раствор дитизона фильтруют в темную склянку и хранят в холодильнике.

Рабочий раствор дитизона 0,0012%: 7,5 см³ основного раствора дитизона помещают в мерную колбу объемом 250 см³ и доливают до метки ССl₄ (готовят в день проведения анализа).

Раствор буферный ацетатно-аммонийный (рН 4,8): 108 см³ 98% СН₃COOH и 75 см³ 25% раствора NH₃ добавляют к 600-700 см³ бидистиллированной воды, перемешивают, измеряют рН, и если необходимо, доводят его до 4,8 используя 10% раствор уксусной кислоты или 10% раствор аммиака; после чего доводят объем раствора водой до 1000 см³.

Ацетатный буферный раствор (рН = 5,0): 272 г кристаллического уксуснокислого натрия (СН₃COONa·3Н₂О) растворяют в дистиллированной воде. Вносят 58 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят объем до 1 дм³ дистиллированной водой. Если используется плавеный безводный уксуснокислый натрий (СН₃COONa), то берут навеску 164 г, добавляют 58 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят объем до 1 дм³ (проверяют реакцию среды, при необходимости добавляют уксусной кислоты).

Тиосульфат натрия, 50% раствор: 50 г тиосульфата натрия помещают в мерную колбу на 100 см³ растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до 100 см³.

Маскирующий раствор: 500 см³ ацетатного буферного раствора с рН 5,0 смешивают с 50 см³ 50% раствора тиосульфата натрия.

Аммиак, 10% раствор: 400 см³ водного 25% раствора аммиака наливают в колбу на 1 дм³, доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Индикатор метиловый красный: 0,2 г метилового красного индикатора растворяют в 100 см³ 60% этанола.

Соляная кислота, раствор 1 М: 84 см³ концентрированной соляной кислоты помещают в мерную колбу на 1000 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

Мешающие влияния. Мешающее влияние меди, железа, свинца, кобальта, никеля и некоторых других тяжелых металлов устраняют добавлением тиосульфата. Следует иметь в виду, что цинк также образует с тиосульфатом натрия комплексное соединение, хотя и относительно малоустойчивое, что приводит к замедлению реакции. Поэтому построение калибровочного графика и сам анализ нужно проводить при одинаковых условиях экстрагирования

Приготовление почвенной вытяжки. Для определения подвижных соединений цинка используют ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8. Отношение почвы к раствору 1:10, время взаимодействия 1 час при взбалтывании на ротаторе или настаивание в течение суток. Метод пригоден для некарбонатных и карбонатных почв. Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают.

Для извлечения доступных (кислоторастворимых) форм цинка из некарбонатных, дерново-подзолистых почв применяют 1 М HCl или 1 М HNO₃. Соотношение между почвой и раствором 1:10, время экстракции 1 час при взбалтывании на ротаторе или настаивание в течение суток. Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают.

Построение градуировочного графика. В серию делительных воронок приливают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора цинка с концентрацией 1 мкг/см³ (раствор Б). Доводят объем до 20 см³ 1 М HCl или аммонийно-ацетатным буферным раствором (тем, которым происходило извлечение цинка из почвы). Если растворы кислые, то их нейтрализуют 10% раствором аммиака по метиловому красному индикатору (5 капель) до появления желтой окраски (или по универсальной индикаторной бумаге). Затем добавляют по 10 см³ маскирующего реагента и тщательно перемешивают. Приливают по 10 см³ раствора дитизона рабочего. Энергично встряхивают 1 мин (если делают в делительной воронке, обычно переворачивают воронку 50-70 раз). После разделения фаз органический слой сливают в кювету («носик» делительной воронки и кювета должны быть высушены изнутри фильтровальной бумаги) и измеряют оптическую плотность стандартных растворов, начиная с самого концентрированного. Кювета с толщиной слоя 10 мм. Раствор-фон – чистый четыреххлористый углерод CCl₄. Оптическую плотность измеряют при длине волны 538 нм (зеленый светофильтр). Строят калибровочный график, откладывая по оси Y оптическую плотность, по оси X – содержание цинка в 10 см³ CCl₄, мкг.

Выполнение определения. Аликвоту почвенной вытяжки 10-20 см³ (объем определяется экспериментально для каждой пробы – оптическая плотность полученного раствора должна попадать в область калибровочного графика, обычно начинают с максимальной), переносят в делительную воронку, добавляют 10 см³ маскирующего реагента в буферном растворе и тщательно перемешивают. Затем приливают из бюретки или пипетки 10 см³ рабочего раствора дитизона и встряхивают воронку 1 минуту. После разделения фаз органический слой сливают в кювету с шириной поглощающего слоя 10 мм и сразу измеряют оптическую плотность экстракта при 538 нм относительно чистого CCl₄.

Обработка результатов. Содержание цинка (X , мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V_0}{V_1 \cdot m}$$

где C – содержание цинка, найденное по графику, мкг

V_0 – объём исходной вытяжки, см³

V_1 – объём вытяжки, взятый для анализа, см³

m – навеска почвы, г

2.3.6. Экстракционно-фотометрическое определение свинца с дитизоном

Свинец широко используется в производстве кабелей, как компонент различных сплавов, для защитных экранов от гамма-излучения, при производстве электрических аккумуляторов, красок и пигментов, в химическом машиностроении, пиротехнике, полиграфии, сельском хозяйстве. Выбросы свинца в окружающую среду в результате деятельности человека весьма значительны. Основными источниками загрязнения являются выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания, высокотемпературные технологические процессы (сжигание каменного угля, нефти, бензина), добыча и переработка металла.

Сущность метода. Метод основан на извлечении соединений элемента из почвы (переведении их в раствор), получении окрашенного комплекса свинца с дитизоном (карминово-красного цвета), экстракции его четыреххлористым углеродом и измерении оптической плотности экстракта. Оптимальные условия образования и экстрагирования комплекса рН 8-10.

Реактивы и аппаратура.

Фотоколориметр

Весы технические ВЛКТ – 500

Весы аналитические ВЛП – 200

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Фильтры беззольные «синяя лента»

Универсальная индикаторная бумага

Воронки лабораторные стеклянные

Воронки делительные объемом 100 или 200 см³

Стаканы объемом 100 или 200 см³, 400 см³

Колбы мерные объемом 25 см³, 100 см³, 500 см³

Пипетки объемом 1, 5, 10, 25 см³

Стандартный раствор свинца с содержанием элемента 100 мкг/см³ (раствор А): 0,1598 г нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ помещают в мерную колбу объемом 1 дм³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

Стандартный раствор свинца с содержанием элемента 1 мкг/см³ (раствор Б): в мерную колбу объемом 100 см³ помещают 1 см³ стандартного раствора свинца (раствор А) и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Раствор готовят в день выполнения анализа.

Раствор дитизона в четырёххлористом углероде с массовой долей 0,05% (основной): 50 мг дитизона помещают в делительную воронку объемом 250 см³, приливают 100 см³ CCl_4 и растворяют энергичным встряхиванием, затем приливают 100 см³ 0,1% раствора аммиака и встряхивают 2-3 минуты. Дитизон переходит в неорганическую фазу, окрашивая аммиачный раствор в оранжевый цвет. После разделения фаз удаляют органический слой, а аммиачный раствор дитизона промывают несколько раз небольшими порциями (по 5-10 см³) чистым четырёххлористым углеродом до возникновения зелёной окраски. К полученному аммиачному раствору дитизона приливают 2,5 см³ разбавленного раствора серной кислоты (1:5), встряхивают и добавляют 100 см³ чистого четырёххлористого углерода и снова встряхивают. Органическую фазу сливают в чистую делительную воронку и промывают несколько раз бидистиллированной водой до нейтральной реакции среды

водного слоя по индикаторной бумаге. Раствор дитизона фильтруют в темную склянку и хранят в холодильнике.

Рабочий 0,001% раствор дитизона готовят в день проведения анализа: 10 см³ основного раствора дитизона помещают в мерную колбу объемом 500 см³ и доводят до метки четыреххлористым углеродом.

Аммоний лимоннокислый, 10% раствор: 50 г аммония лимоннокислого трехзамещенного растворяют в 450 см³ бидистиллированной воде. Полученный раствор очищают 0,02% раствором дитизона в CCl₄ до тех пор, пока окраска органической фазы не перестанет изменяться. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Аммиак, раствор в бидистиллированной воде, 10%: 400 см³ водного 25% раствора аммиака наливают в колбу на 1 дм³, доводят объем до метки бидистиллированной водой. Полученный раствор очищают 0,02% раствором дитизона в CCl₄ до тех пор, пока окраска органической фазы не перестанет изменяться. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Соляная кислота, 0,02 М раствор в бидистиллированной воде: 1,64 см³ концентрированной соляной кислоты (d=1,19) помещают в мерную колбу на 1000 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

Индикатор тимоловый синий, 1%: 1 г индикатора растворяют в 99 см³ бидистиллированной воды.

Серная кислота, раствор в бидистиллированной воде 1:5 по объему: к 500 см³ бидистиллированной воды в термостойкой посуде осторожно добавляют 100 см³ концентрированной серной кислоты.

Желтая кровяная соль, 10% раствор: 50 г K₄Fe(CN)₆·3H₂O растворяют в 450 см³ бидистиллированной воды. Полученный раствор очищают 0,02% раствором дитизона в CCl₄ до тех пор, пока окраска органической фазы не перестанет изменяться. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Мешающие влияния Осаждение легко гидролизующихся в щелочной среде ионов (*Fe(III)*, *Al*, *Ti(IV)*) предотвращается добавлением лимоннокислого

аммония. Мешающие влияния большой группы элементов (*Zn, Cu, Ni, Co* и др.) устраняются в процессе реэкстракции свинца в водный раствор в кислой среде, а также с помощью раствора желтой кровяной соли, которая связывает эти элементы.

Приготовление почвенной вытяжки. Для извлечения кислоторастворимых форм свинца из некарбонатных, дерново-подзолистых почв применяют 1 М HCl или 1 М HNO₃. Соотношение между почвой и раствором 1:10, время экстракции 1 час при взбалтывании на ротаторе или настаивание в течение суток. Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают.

Построение градуировочного графика

В делительные воронки помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора сравнения свинца с концентрацией 10 мкг/см³ (раствор Б) (содержание свинца составляет, соответственно, 0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 мкг), уравнивают растворы до объема 50 см³ бидистиллированной водой, добавляют по 5 см³ 10% раствора лимоннокислого аммония и нейтрализуют аммиаком до pH 9 по индикаторной бумаге. Затем приливают 1 см³ 5% раствора желтой кровяной соли, 5 см³ 0,001% раствора дитизона в CCl₄ и встряхивают. Органические фазы сливают в мерные колбы объемом 25 см³. Экстрагирование повторяют до прекращения изменения окраски раствора дитизона (окраска должна остаться зеленой). Колбы доводят до метки четыреххлористым углеродом. Оптическую плотность измеряют при длине волны 520 нм или зеленом светофильтре относительно чистого CCl₄, кювета 10 или 20 мм. Строят калибровочный график, откладывая по оси У оптическую плотность, по оси Х – содержание свинца в 25 см³ CCl₄ экстракта, мкг.

Выполнение определения В делительную воронку объемом 100 см³ помещают аликвоту почвенной вытяжки 25 см³, приливают 10 см³ 10% раствора лимоннокислого аммония и 1-2 капли индикатора тимолового синего и нейтрализуют 10% раствором аммиака до pH 9-10 (синяя окраска индикато-

ра) или по универсальной индикаторной бумаге. Затем добавляют 5 см³ 0,001% раствора дитизона в ССl₄ и встряхивают. После разделения фаз экстракт сливают в другую делительную воронку. Экстрагирование повторяют до прекращения изменения окраски раствора дитизона. Все экстракты объединяют. В делительную воронку с объединенными экстрактами приливают 10 см³ 0,02 М НСl и встряхивают, чтобы рекстрагировать свинец в водную фазу. Водный раствор переносят в третью делительную воронку. Органическую фазу промывают бидистиллированной водой. Промывную воду присоединяют к водному раствору в третьей воронке.

К водному раствору свинца приливают 5 см³ 10% лимоннокислого аммония и нейтрализуют аммиаком до рН 9-10 (по тимоловому синему). Добавляют 1 см³ 10% раствора желтой кровяной соли, 5 см³ 0,001% раствора дитизона в ССl₄ и встряхивают. После разделения фаз органический слой сливают в мерную колбу емкостью 25 см³ и повторяют экстрагирование дитизоната свинца до прекращения изменения окраски раствора дитизона. Экстракты объединяют, доводят до метки чистым ССl₄ и перемешивают. Оптическую плотность измеряют при длине волны 520 нм или зеленом светофильтре относительно чистого ССl₄, кювета 10 или 20 мм.

Обработка результатов. Рассчитывают содержание свинца в почве мг/кг по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V_0}{V_1 \cdot m}$$

где X – содержание свинца в почве, мг/кг;

C – содержание свинца, найденное по графику, мкг

V₀ – объем исходной вытяжки, см³;

V₁ – объем вытяжки, взятой для анализа, см³;

m – навеска почвы, г.

2.3.7. Определение хрома с дифенилкарбазидом

Главными источниками хрома в биосфере являются промышленные отходы (гальванические осадки, отходы кожевенных заводов и производств, где хром входит в состав пигментов и красителей), отвалы шлаков при производстве феррохрома, хромовых сталей, осадки сточных вод. Источниками загрязнения являются также стоки кожевенных производств, красилен, воды из циркуляционных систем охлаждения, сточные воды производства клея и моющих средств. Некоторые фосфорные удобрения содержат хрома до 10^{-2} – 10^{-4} мг/кг.

Сущность метода. Метод основан на извлечении соединений элемента из почвы, получении в кислой среде окрашенного комплекса хрома(VI) с дифенилкарбазидом (красно-фиолетового цвета) и измерении оптической плотности раствора. Обязательной операцией является предварительное окисление хрома(III) до хрома(VI).

Реактивы и аппаратура.

Фотоколориметр

Весы технические ВЛКТ – 500

Весы аналитические ВЛП – 200

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Колбы конические объемом 250 см³

Цилиндры мерные на 10 и 100 см³

Фильтры беззольные «белая лента»

Универсальная индикаторная бумага

Воронки лабораторные стеклянные

Воронки делительные объемом 100 см³

Стаканы объемом 100 см³

Колбы мерные объемом 25 см³, 100 см³, 500 см³

Пипетки объемом 1, 2, 5, 10, 25 см³

Цилиндры мерные объемом 10 см^3

Стандартный раствор хрома с концентрацией элемента $1000 \text{ мкг в } 1 \text{ см}^3$ (раствор А): $3,734 \text{ г}$ калия хромовокислого (K_2CrO_4) растворяют в мерной колбе объемом 1 дм^3 в 100 см^3 бидистиллированной воды и доводят до метки 1% раствором соляной кислоты.

Стандартный раствор хрома с содержанием элемента 100 мкг/см^3 (раствор Б): в колбу емкостью 100 см^3 помещают 10 см^3 основного стандартного раствора А и доводят до метки 1% раствором соляной кислоты.

Стандартный раствор сравнения с концентрацией 1 мкг/см^3 (раствор В): 1 см^3 раствора Б помещают в мерную колбу емкостью 100 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор В готовят в день проведения анализа.

8-Оксихинолина раствор в хлороформе $0,1 \text{ М}$: $1,452 \text{ г}$ 8-оксихинолина растворяют в хлороформе и доводят объем до 100 см^3 .

Дифенилкарбазид, $0,25\%$ раствор в смешанном $1:1$ водноацетоновом растворе: $0,25 \text{ г}$ дифенилкарбазида растворяют в 50 см^3 ацетона, затем добавляют 50 см^3 бидистиллированной воды. Раствор готовят в день проведения анализа.

Малоновая кислота, 5% раствор: 5 г малоновой кислоты растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до 100 см^3 .

Соляная кислота, 4 М раствор: 333 см^3 концентрированной соляной кислоты ($d=1,19$) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Соляная кислота, 4 М раствор: 333 см^3 концентрированной соляной кислоты ($d=1,19$) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Соляная кислота, 10% раствор: 492 см^3 концентрированной соляной кислоты ($d=1,19$) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Соляная кислота, 1% раствор: 49,2 см³ концентрированной соляной кислоты (d=1,19) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Соляная кислота, раствор 1:1 по объему: 100 см³ концентрированной соляной кислоты (d=1,19) вливают в 100 см³ бидистиллированной воды.

Гидроксид натрия «х.ч.», 10% раствор: 10 г NaOH «х.ч.» растворяют в 90 см³ бидистиллированной воды

Гидроксид натрия «х.ч.», 0,5% раствор: 0,5 г NaOH «х.ч.» растворяют в 99,5 см³ бидистиллированной воды

Перекись водорода «х.ч.», 30%.

Серебро азотнокислое раствор, 1%: 0,5 г AgNO₃ растворяют в 49,5 см³ бидистиллированной воды.

Мешающие влияния. Влияние молибдена и ванадия устраняют в процессе осаждения хрома и других гидролизующихся металлов в виде гидроксидов. Мешающее определению железо удаляют из раствора экстракцией с 8-оксихинолином в хлороформе.

Приготовление почвенной вытяжки. Для извлечения кислоторастворимых форм хрома из некарбонатных, дерново-подзолистых почв применяют 1 М HCl или 1 М HNO₃. Соотношение между почвой и раствором 1:10, время экстракции 1 час при взбалтывании на ротаторе или настаивание в течение суток. Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают.

Построение градуировочного графика. В мерные колбы объемом 25 см³ помещают 0 (нулевой раствор, раствор-фон); 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см³ стандартного раствора, содержащего 1 мкг/см³ хрома (раствор В), что соответствует 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг хрома. Растворы разбавляют до половины колбы бидистиллированной водой, добавляют по 2,5 см³ 4 М раствора соляной кислоты, 1 см³ раствора дифенилкарбазида, доливают до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Оптическую

плотность окрашенного раствора измеряют при длине волны 550 нм или желто-зеленом светофильтре относительно нулевого раствора сравнения. Строят калибровочный график, откладывая по оси У оптическую плотность, по оси Х – содержание хрома в 25 см³ ССl₄, мкг.

Выполнение определения. Аликвоту анализируемого раствора 100-150 см³ (V_1) помещают в стакан объемом 250 см³, нагревают до 80°C, снимают с плитки и добавляют по каплям 10% раствор гидроксида натрия до рН 12 (по индикаторной бумаге). Стакан оставляют в теплом месте для полной коагуляции осадка на 20-30 мин, а затем фильтруют содержимое через рыхлый беззольный фильтр. Осадок промывают 0,5% раствором гидроксида натрия до отрицательной реакции на хлорид-ионы (по азотнокислородному серебру). Осадок в стакане и на фильтре растворяют в горячей соляной кислоте, разбавленной 1:1 по объему. Раствор собирают в мерную колбу объемом 50 см³ (V_{01}). Фильтр тщательно промывают 1% раствором соляной кислоты, объединяя промывные воды с анализируемым раствором. До метки раствор доводят бидистиллированной водой. Берут аликвоту 20-25 см³ (V_2) и помещают в делительную воронку емкостью 100 см³ (предварительно отмечают на делительной воронке объем 45 см³). Приливают 5 см³ 5% малоновой кислоты, нейтрализуют раствор до рН 4 (по индикаторной бумаге) 0,5% раствором едкого натра и разбавляют до 45 см³ бидистиллированной водой. Затем добавляют 5 см³ 0,1 М раствора 8-оксихинолина в хлороформе и встряхивают 1,5 мин. Органическую фазу отбрасывают (грязный хлороформ собирают в банку для слива). Экстракцию повторяют до прекращения изменения окраски органического слоя. Для удаления избытка оксихинолина водную фазу промывают два раза по 5 см³ чистым хлороформом (каждый раз отбрасывая органический слой) и затем количественно переносят в маленькую коническую колбу (немерную, объем 100-150 см³). рН раствора доводят до 10-12 10% раствором гидроксида натрия, приливают 0,5 см³ 30% перекиси водорода и, закрыв горло колбы маленькой воронкой, кипятят раствор 45 мин для окис-

ления хрома(III) до хрома(VI). Содержимое колбы охлаждают, нейтрализуют раствор 10% соляной кислотой до pH 4-5 и количественно переносят в мерную колбу емкостью 50 см³ (V₀₂). Раствор доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Из мерной колбы берут аликвоту раствора 5-20 см³ (V₃), переносят в мерную колбу объемом 25 см³, добавляют 2,5 см³ 4 М раствора соляной кислоты, 1 см³ 0,25% раствора дифенилкарбазида в смешанном водно-ацетоновом растворе. Раствор доливают до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют при длине волны 550 нм или желто-зеленом светофильтре относительно нулевого раствора сравнения.

Обработка результатов. Содержание хрома в почве (C_{Cr}, мг/кг) рассчитывают по формуле

$$C_{Cr} = \frac{C \cdot V_0 \cdot V_{01} \cdot V_{02}}{m \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot V_3}$$

где C – содержание хрома, найденное по графику, мкг,

V_0 – объем исходной вытяжки, см³;

V_1 – аликвота вытяжки, взятая для анализа, см³;

V_2, V_3 – аликвоты, взятые в процессе анализа, см³;

V_{01}, V_{02} - объемы 50 см³ и 50 см³;

m – навеска почвы, г

2.3.8. Определение никеля с диметилглиоксимом

Никель считается опасным поллютантом в связи с растущими темпами сжигания угля и нефти, а также выбросами металлургических и металлообрабатывающих предприятий. Применение осадка сточных вод и некоторых удобрений также может быть важным источником его поступления в почвы. Является региональным загрязнителем Пермского края.

Сущность метода. Метод основан на извлечении соединений элемента из почвы (переведении их в раствор), получении окрашенного комплекса никеля с диметилглиоксимом (красно-коричневого цвета) и измерении оптической плотности раствора. Никель, связанный в комплекс с диметилглиоксимом, предварительно отделяют экстракцией хлороформом, устраняя тем самым мешающее влияние ряда элементов. Получение окрашенного комплекса для фотометрирования проводят после реэкстракции никеля в водную фазу.

Реактивы и аппаратура.

Фотоколориметр

Весы технические ВЛКТ – 500

Весы аналитические ВЛП – 200

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Колбы конические объемом 250 см³

Фильтры беззольные «белая лента»

Универсальная индикаторная бумага

Воронки лабораторные стеклянные

Воронки делительные объемом 100 см³

Стаканы объемом 100 или 200 см³, 400 см³

Колбы мерные объемом 25 см³, 100 см³, 500 см³

Пипетки объемом 2, 5, 10 см³

Стандартный раствор никеля с концентрацией элемента 1000 мкг/см³ (раствор А): навеску 4,953 г нитрата никеля помещают в стакан вместимостью 100 см³, растворяют в бидистиллированной воде и количественно переносят в мерную колбу объемом 1000 см³, доводят объем до метки 1% раствором азотной кислоты;

Стандартный раствор никеля с содержанием элемента 100 мкг/см³ (раствор Б): в колбу емкостью 100 см³ помещают 10 см³ стандартного раствора А и доводят до метки 1% раствором азотной кислоты;

Стандартный раствор никеля с концентрацией элемента 10 мкг/см^3 (раствор В): 10 см^3 раствора В помещают в мерную колбу емкостью 100 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор В готовят в день проведения анализа;

Диметилглиоксим, 1% спиртовой раствор: 1 г диметилглиоксима помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят до метки 60% этиловым спиртом;

Диметилглиоксим, 1% раствор в 5% растворе КОН: 1 г диметилглиоксима растворяют в $20\text{-}30 \text{ см}^3$ бидистиллированной воды и помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 , добавляют 5 г КОН, растворяют и доводят до метки бидистиллированной водой;

Персульфат аммония 4% раствор: 4 г аммония надсернокислого растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до 100 см^3 . Раствор готовят в день проведения анализа.

Бромная вода: в склянку с хорошо притертой пробкой наливают бидистиллированную воду и добавляют $2\text{-}3 \text{ см}^3$ брома на 100 см^3 воды. Оставляют содержимое склянки в покое не менее суток для насыщения воды бромом. На дне склянки всегда должен находиться избыток нерастворившегося брома.

Аммиак, 10% раствор: 400 см^3 25% водного аммиака растворяют в 600 см^3 бидистиллированной воды;

Соляная кислота, 0,5 М раствор: 41 см^3 концентрированной HCl помещают в мерную колбу на 1000 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой;

Соляная кислота, 1 М раствор: 82 см^3 концентрированной соляной кислоты ($d=1,19$) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Хлороформ

Раствор буферный ацетатно-аммонийный с pH-4,8: 108 см^3 98% CH_3COOH и 75 см^3 25% раствора NH_3 добавляют к $600\text{-}700 \text{ см}^3$ бидистилли-

рованной воды, перемешивают, измеряют рН, и если необходимо, доводят его до 4,8 используя 10% раствор уксусной кислоты или 10% раствор аммиака; после чего доводят объем раствора водой до 1000 см³.

Мешающие влияния. Мешающее влияние других тяжелых металлов устраняется при экстракции комплекса никеля с диметилглиоксимом в органическую фазу.

Приготовление почвенной вытяжки. Для определения подвижных соединений никеля используют ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8. Отношение почвы к раствору 1:10, время взаимодействия 1 час при взбалтывании на ротаторе или настаивание в течение суток. Метод пригоден для некарбонатных и карбонатных почв. Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают.

Для извлечения доступных (кислоторастворимых) форм никеля из некарбонатных, дерново-подзолистых почв применяют 1 М НСl или 1 М ННО₃. Соотношение между почвой и раствором 1:10, время экстракции 1 час при взбалтывании на ротаторе или настаивание в течение суток. Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают.

Построение градуировочного графика. В мерные колбы объемом 25 см³ помешают 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора никеля (раствор В) с концентрацией 10,0 мкг/см³, что соответствует 0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 мкг никеля, уравнивают растворы до объема 10 см³ бидистиллированной водой, добавляют 2 см³ бромной воды, 2 см³ 4% раствора персульфата аммония и 2 см³ 1% раствора диметилглиоксима в 5% растворе гидроксида калия. Содержимое колбы перемешивают, через 10 мин доводят объем до 25 см³ бидистиллированной водой и измеряют оптическую плотность при длине волны 450 нм или синем светофильтре относительно нулевого раствора сравнения, кювета 10 или 20 мм. Строят калибровочный график, откладывая по оси У оптическую плотность, по оси Х – содержание никеля, мкг.

Выполнение определения. Аликвоту анализируемого раствора 5-50 см³ помещают в делительную воронку объемом 100 см³ (если аликвота меньше 50 см³, то до этого объема ее доливают бидистиллированной водой), доводят 10% раствором аммиака до pH 5,5-6,0, добавляют 2 см³ 1% спиртового раствора диметилглиоксима и перемешивают. Через 5 мин к полученному раствору добавляют 5 см³ хлороформа и энергично встряхивают. После разделения фаз органический слой переносят в смесительный цилиндр объемом 100 см³. К оставшемуся водному раствору вновь приливают 5 см³ хлороформа и экстракцию повторяют. К объединенному органическому экстракту добавляют 5 см³ 0,5 М раствора соляной кислоты и энергично встряхивают. Водную фазу переносят в мерную колбу объемом 25 см³. Повторно проводят в смесительном цилиндре реэкстракцию никеля в 5 см³ 0,5 М растворе соляной кислоты. Органический слой отбрасывают, а водный раствор объединяют с предыдущим. В полученный реэкстракт добавляют 2 см³ бромной воды, 2 см³ 4% раствора персульфата аммония и 2 см³ 1% раствора диметилглиоксима в 5% растворе едкого калия. Содержимое колбы перемешивают и через 10 мин доводят объем до 25 см³ бидистиллированной водой. Измерение оптической плотности проводят при длине волны 450 нм или синем светофильтре относительно нулевого раствора сравнения, кювета 10 или 20 мм.

Обработка результатов. Рассчитывают содержание никеля в почве (X , мг/кг) по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V_0}{V_1 \cdot m}$$

где C – содержание никеля, найденное по графику, мкг;

V_0 – объем исходной вытяжки, см³;

V_1 – объем вытяжки, взятый для анализа, см³;

m – навеска почвы, г.

2.3.9. Определение ванадия

Основными антропогенными источниками поступления ванадия в окружающую среду являются предприятия цветной металлургии, сжигание угля, нефти и продукты ее переработки, особенно мазута. Кроме того, в почвы агроэкосистем ванадий поступает с осадками сточных вод, некоторыми фосфатными удобрениями, нетрадиционными мелиорантами.

Сущность метода. Метод основан на извлечении соединений элемента из почвы, получении в слабо кислой среде окрашенного в серо-зеленый цвет комплекса ванадия(V) с 8-оксихинолином, хорошо экстрагирующегося органическими растворителями (хлороформом) и измерении оптической плотности раствора.

Мешающие влияния Железо(III) удаляют из раствора в виде осадка гидроксида при $\text{pH} > 12$, алюминий маскируют малоновой кислотой.

Реактивы и аппаратура. \

Фотоколориметр

Муфельная печь

Весы технические ВЛКТ – 500

Весы аналитические ВЛП – 200

Фарфоровая ступка с пестиком

Сито с диаметром отверстий 0,25-0,50 мм

Колбы конические объемом 250 см³

Цилиндры мерные на 100 см³

Фильтры беззольные «синяя лента»

Универсальная индикаторная бумага

Воронки лабораторные стеклянные

Воронки делительные объемом 100 см³

Стаканы объемом 100 или 200 см³

Колбы мерные объемом 100 см³, 500 см³

Пипетки объемом 1, 2, 5, 10 см³

Бюретки объемом 25 см³

Пипетки объемом 1, 5, 10 см³

Плитка электронагревательная

Стандартный раствор ванадия с концентрацией элемента 1 мг/см³ (раствор А): отвешивают 1,785 г V₂O₅, прокаленного при 450°, растворяют при нагревании в 10 см³ 5% раствора NaOH и нейтрализуют 10% раствором H₂SO₄ по индикаторной бумаге. Переносят в мерную колбу на 1 дм³ и доводят бидистиллированной водой до метки.

Стандартный раствор ванадия с концентрацией 10 мкг/см³ (раствор Б): разбавляют раствор А в 100 раз (в колбу емкостью 100 см³ помещают 1 см³ стандартного раствора ванадия с концентрацией 1 мг/см³ и доводят до метки бидистиллированной водой) (готовят в день анализа).

Натрия гидроксид 0,05% раствор: 0,05 г NaOH, растворяют в бидистиллированной воде в колбе на 100 см³ и доводят объем до метки.

Натрия гидроксид 5% раствор: 5 г NaOH, растворяют в бидистиллированной воде в колбе на 100 см³ и доводят объем до метки.

Натрия гидроксид 10% раствор: 10 г NaOH, растворяют в бидистиллированной воде в колбе на 100 см³ и доводят объем до метки.

Серная кислота, 10% раствор: К 90 см³ дистиллированной воды приливают тонкой струей 5,4 см³ концентрированной серной кислоты.

8-Оксихинолин 0,1 М раствор в хлороформе: 1,45 г 8-оксихинолина растворяют в чистом хлороформе в мерной колбе на 100 см³ и доводят объем до метки. Раствор хранят в прохладном месте не более двух недель.

Индикатор метиловый оранжевый: 0,1 г индикатора растворяют в дистиллированной воде в колбе на 100 см³ и доводят объем до метки.

Соляная кислота раствор 1:1 по объему: 100 см³ концентрированной соляной кислоты (d=1,19) вливают в 100 см³ бидистиллированной воды.

Малоновая кислота, 5% раствор: 5 г малоновой кислоты растворяют в дистиллированной воде в колбе на 100 см³ и доводят объем до метки. Раствор хранят в прохладном месте не более двух недель.

Перекись водорода 30% (пергидроль).

Серная кислота концентрированная.

Азотная кислота концентрированная.

Трихлорметан (хлороформ).

Хлорная кислота (HClO₄).

Приготовление почвенной вытяжки. Навеску (1-2 г) тонко растертой почвы помещают в термостойкую широкогорлую колбу на 100 см³, ставят в холодный муфель, повышают температуру до 450–500°C и прокаливают не менее 3 часов. В охлажденную колбу с прокаленной почвой прибавляют 5 см³ концентрированной HNO₃, 2 см³ концентрированной H₂SO₄ и 2 см³ H₂O₂ и осторожно нагревают на плитке до появления белых паров серного ангидрида, добавляют еще 3-4 раза концентрированную азотную кислоту и пергидроль, выпаривая каждый раз до появления паров; под конец приливают еще 0,5 см³ концентрированной H₂SO₄ и 3 см³ концентрированной HNO₃ и выпаривают досуха. Прибавляют 2 см³ HClO₄ и выпаривают досуха. Затем дважды приливают по 5 см³ дистиллированной воды и выпаривают досуха для разрушения нитрозилсерной кислоты и удаления следов всех кислот

Остаток после разложения почвы смачивают разбавленной HCl 1:1 (не более 2 мл), растворяют в дистиллированной воде при нагревании и переносят в мерную колбу емкостью 100 см³. Раствор охлаждают и доливают водой до метки.

Построение градуировочного графика. В серию делительных воронок наливают 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 см³ рабочего раствора с концентрацией 10 мкг/см³ (раствор Б), что соответствует 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 мкг ванадия. В воронки приливают по 5 см³ 5% малоновой кислоты, доливают дистиллированной воды до объема 50 см³. Затем в воронку приливают из бюретки ровно 5 см³ 0,1 М

раствора 8-оксихинолина в хлороформе и встряхивают 1,5 мин. После разделения фаз сливают органическую фазу в кювету 10-20 мм и измеряют оптическую плотность экстракта при 550 нм относительно чистого хлороформа или раствора холостой пробы.

Выполнение определения. Аликвоту раствора, соответствующую 0,6-1,2 г почвы, переносят в стакан, нагревают и добавляют 10% NaOH до pH > 12. Осадку дают осесть на дно, а затем отфильтровывают его через беззольный фильтр и промывают горячим 0,05% раствором NaOH до отрицательной реакции на хлорид-ион (с AgNO₃). Фильтрат и промывные воды собирают в стакан емкостью 200 см³. Если осадок объемистый, то его растворяют в соляной кислоте, снова осаждают и отфильтровывают. Фильтрат и промывные воды объединяют с основным раствором (осадок можно использовать для определения хрома). Фильтрат упаривают и переносят в мерную колбу емкостью 100 см³. Аликвоту раствора 20-40 см³ переносят в делительную воронку, добавляют 5 см³ 5% раствора малоновой кислоты и перемешивают. Через 2-3 мин приливают 1-2 капли индикатора метилового оранжевого и нейтрализуют раствор 10% H₂SO₄ до pH 3,5-4 (розовая окраска индикатора) и разбавляют раствор водой до 50 см³. Затем в воронку приливают ровно 5 см³ 0,1 М раствора 8-оксихинолина в хлороформе и встряхивают 1,5 мин. После разделения фаз сливают органическую фазу в кювету 10-20 мм и измеряют оптическую плотность экстракта при 550 нм относительно чистого хлороформа или раствора холостой пробы.

Обработка результатов. Рассчитывают содержание ванадия в почве (X , мг/кг) по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V_1 \cdot V_2}{A_1 \cdot A_2 \cdot m},$$

где X – общее содержание ванадия в пробе почвы, мг/кг;

C – содержание ванадия, найденное по графику, мкг/5 см³ хлороформа;

V_1 –объем вытяжки, см³

V_2 –объем приготовленного фильтрата, см³;

A_1 –аликвота почвенной вытяжки, взятая для анализа, см³;

A_2 –аликвота фильтрата, взятая для анализа, см³;

m – навеска почвы, г.

2.4. Хроматографические методы определения поллютантов

Хроматографические методы обладают широким спектром возможностей для контроля загрязнения различных объектов окружающей среды. Предложены различные методы хроматографии, которые можно классифицировать по агрегатному состоянию фаз, способу их относительного перемещения, аппаратному оформлению процесса и т.д. Наиболее простыми и доступными по аппаратному оформлению являются методы тонкослойной хроматографии (ТСХ) и хроматографии на бумаге.

В методе ТСХ неподвижная твердая фаза тонким слоем нанесена на стеклянную, металлическую или пластмассовую пластинку. В 2-3 см от края пластинки на стартовую линию наносят анализируемую пробу и край пластинки погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их пространственному разделению.

Схема ТСХ и экспериментально определяемые величины, которые характеризуют этот процесс, приведены на рис.

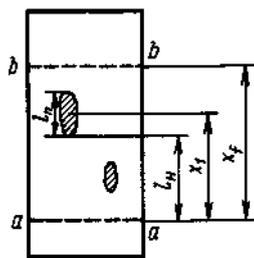


Рис. Схема ТСХ и экспериментально определяемые величины

Качественный анализ основан на значениях коэффициентов движения R_f (ratio of fronts – отношение фронтов) – отношении расстояния от линии старта до центра хроматографического пятна определяемого компонента (x_i) к расстоянию от линии старта до линии фронта растворителя (x_f):

$$R_f = \frac{x_i}{x_f}$$

Самым надежным является метод свидетелей, когда на стартовую линию рядом с пробой наносятся индивидуальные вещества, соответствующие предполагаемым компонентам смеси. Влияние различных факторов на все вещества будет одинаковым, поэтому совпадение R_f компонента пробы и одного из свидетелей дает основания для отождествления веществ.

Количественные определения в методе ТСХ могут быть сделаны или непосредственно на пластинке, или после удаления вещества с пластинки. При непосредственном определении на пластинке измеряют площадь пятна и по заранее построенному градуировочному графику находят количество вещества. Наиболее точным считается метод, в котором вещество после разделения удаляется с пластинки и анализируется спектрофотометрическим или иным методом. Удаление вещества с пластинки производят механическим путем или вымыванием подходящим растворителем.

Похожими свойствами обладает бумажная хроматография, или хроматография на бумаге.

2.4.1. Определение ДДТ методом тонкослойной хроматографии

Сущность метода. Метод заключается в экстракции ДДТ органическими растворителями, очистке экстракта от мешающих примесей и идентификации пестицида методом ТСХ. Количественное определение проводят с помощью калибровочного графика по площади пятен на хроматограмме.

В процессе хроматографирования некоторых проб проявляются два пятна черного цвета с очень близкими R_f . Сравнивая R_f пятен с литератур-

ными данными, можно говорить о присутствии в пробе кроме ДДТ его основных метаболитов ДДЭ и ДДД. При определении загрязнения ДДТ почвы часто ДДТ и его метаболиты нормируются и определяются суммарно, поэтому в таких случаях учитывается площадь обоих пятен .

Реактивы и аппаратура.

Хроматографическая камера

Хроматографические пластины «Silufol».

Пульверизатор

Пипетка объемом 0,1 см³

Калька, миллиметровая бумага

УФ облучатель

Стандартный раствор с содержанием ДДТ в гексане 100 мкг/см³: навеску 0,01 г хроматографически чистого ДДТ помещают в мерную колбу на 100 см³ и доводят объем до метки гексаном, тщательно перемешивают.

Проявитель. 0,5 г нитрата серебра растворяют в 5 см³ дистиллированной воды, добавляют 7 см³ аммиака и доводят объем раствора до 100 см³ ацетоном; в готовый раствор добавляют 0,2 см³ перекиси водорода. Раствор хранят в колбе с притертой пробкой в темном месте не более трех дней.

Построение градуировочного графика. На хроматографические пластинки наносят 0,01; 0,03; 0,05; 0,08; 0,1; 0,15 см³ раствора ДДТ, что соответствует 1, 3, 5, 8, 10, 15 мкг ДДТ. Пластинку с нанесенной пробой помещают в хроматографическую камеру, в которую за 30 мин до хроматографирования наливают гексан.

После поднятия фронта подвижного растворителя (элюента) на высоту 10 см пластинки орошают проявителем и облучают УФ светом до четкого проявления пятен (10 мин). На примере одного пятна рассчитывают R_f ДДТ (коэффициент движения). Для этого определяют центр пятна, с помощью линейки измеряют путь, пройденный при хроматографировании пестицидом, и рассчитывают R_f – отношение пути, пройденного пестицидом, к пути, прой-

денному подвижным растворителем. Отмечают цвет пятен. Измеряют площади пятен с помощью кальки и миллиметровой бумаги. Строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержание ДДТ в мкг, на оси ординат – площадь пятен в мм².

Подготовка почвенной пробы и экстракция ДДТ. Пробу почвы отбирают из почвенного слоя на глубине 0-25 см, сушат в темном сухом месте ($t \sim 25^{\circ}\text{C}$) до воздушно-сухого состояния. Навеску почвы 50 г измельчают и просеивают через сито с диаметром пор 0,5 мм. Просеянную навеску помещают в коническую колбу на 500 см³, заливают 200 см³ гексана и взбалтывают в течение часа. Почву фильтруют, дважды промывают гексаном. Экстракты объединяют и сушат безводным сульфатом натрия.

Выполнение определения. Приготовленные экстракты переносят в прибор для отгонки растворителей и отгоняют растворитель до 0,3-0,5 см³. Экстракт из остывшей колбы количественно переносят в центрифужную пробирку и наливают столько же (по объему) концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки слегка взбалтывают и оставляют до разделения слоев. Верхний слой количественно собирают в пипетку для нанесения пробы. Пробу наносят на хроматографическую пластинку.

Пластинку с нанесенной пробой помещают в хроматографическую камеру, в которую за 30 мин до хроматографирования наливают гексан.

После поднятия фронта подвижного растворителя на высоту 10 см пластинки орошают проявителем и облучают УФ светом до четкого проявления пятен (10 мин). По значению R_f и цвету пятна находят пятно ДДТ и измеряют его площадь с помощью кальки и миллиметровой бумаги. Если проявляются пятна метаболитов ДДД - ДДЭ и ДДД, их тоже измеряют и учитывают вместе с ДДТ.

Обработка результатов. Содержание ДДТ в мкг в навеске находится по калибровочному графику.

Содержание ДДТ (X , мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C}{H}$$

где C – содержание ДДТ в навеске, найденное по графику, мкг;

H – масса навески, г.

3. ТАБЛИЦЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НОРМИРОВАНИЯ

Перечень необходимых для усвоения знаний и умений.

В результате освоения материалов раздела студенты должны знать: классификацию различных загрязнителей по классам опасности; критерии оценки степени загрязнения почв; уровни деградации почв.

Студенты должны уметь проанализировать результаты анализа токсичных компонентов почвы и сделать из них грамотные выводы, на основе которых дать рекомендации для выработки и принятия объективных решений по изучаемым вопросам.

3.1. Классы опасности химических веществ в почве

Показатель	Нормы для класса опасности		
	1-го	2-го	3-го
Токсичность, ЛД ₅₀	до 200	от 200 до 1000	свыше 1000
Персистентность в почве, мес.	свыше 12	от 6 до 12	менее 6
ПДК в почве, мг/кг	менее 0,2	от 0,2 до 0,5	свыше 0,5
Миграция	мигрирует	слабо мигрирует	не мигрирует
Персистентность в растениях, мес.	3 и более	от 1 до 3	менее 1
Влияние на пищевую ценность сельскохозяйственной продукции	сильное	умеренное	нет

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

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

3.3. Отнесение пестицидов к классам опасности

Наименование пестицида	Токсичность ЛД ₅₀ , мг/кг	Персистентность, мес.	ПДК или ОДК, мг/кг почвы
1-й класс			
Атразин	От 1400 до 3300 включ.	От 18 до 20 включ.	0,5
Гранозан	От 30 до 50 включ.	–	0,1
ГХЦГ	От 25 до 200 включ.	От 6 до 18 включ.	0,1
Гептахлор	От 82 до 500 включ.	до 36 включ.	0,05
ДДТ	От 200 до 500 включ.	до 114 включ.	0,1
Карбатион	От 146 до 450 включ.	–	–
Метафос	От 15 до 35 включ.	до 3 включ.	0,1
Севин	От 153 до 850 включ.	до 12 включ.	0,05
ТМТД	До 100 включ.	–	–
2-й класс			
2,4-Д	От 490 до 1500 включ.	От 1 до 1,5 включ.	–
Карбофос	От 400 до 1400 включ.	До 3 включ.	2
Кельтан	От 430 до 900 включ.	От 5 до 12 включ.	–
Нитрафен	От 450 до 700 включ.	–	–
Симазин	От 1300 до 4000 включ.	До 12 включ.	0,2
Хлорофос	От 225 до 1200 включ.	До 3 включ.	0,5
Рогор	От 139,5 до 220,5 включ.	–	0,3
3-й класс			
Прометрин	От 1800 до 3500 включ.	От 3 до 4 включ.	0,5
Трихлорацетат натрия	От 3500 до 6000 включ.	От 2 до 6 включ.	0,2
Тедион	От 500 до 1000 включ.	До 2 включ.	–
Цинеб	До 5200 включ.	До 1 включ.	1,58
Эрадикан	До 4450 включ.	От 1,5 до 3 включ.	–

3.4. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в почве

Наименование вещества	ПДК мг/кг почвы с учетом фона (кларк)
<i>подвижные формы</i>	
Медь*	3,0
Никель*	4,0
Цинк*	23,0
Кобальт**	5,0
Фтор	2,8
Хром	6,0
<i>водорастворимые формы</i>	
Фтор	10,0
<i>валовые формы</i>	
Сурьма	4,5
Марганец	1500,0
Ванадий	150,0
Марганец + ванадий	1000+100
Свинец	30,0
Мышьяк	2,0
Ртуть	2,1
Свинец + ртуть	20,0+1,0
Медь	55***
Никель	85***
Цинк	100***
Хлорид калия	560,0
Нитраты	130,0
Бенз(а)пирен	0,02
Бензол	0,3
Бензин	0,1
Толуол	0,3
Изопропилбензол	0,5
Альфаметилстирол	0,5
Стирол	0,1
Ксилолы (орто- мета-, пара-)	0,3
Сернистые соединения:	0,4
Сероводород (H ₂ S)	
Элементарная сера	
Серная кислота	

* – Подвижные формы меди, никеля и цинка извлекаются из почвы аммонийно-ацетатным буфером с рН 4,8 (медь и цинк), рН 4,6 (никель); ** – Подвижная форма кобальта извлекается из почвы аммонийно-натриевым буферным раствором с рН 3,5 для сероземов и рН 4,7 для дерново-подзолистой почвы; *** – Ориентировочные ПДК;

**3.5. Ориентировочно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в почвах с различными физико-химическими свойствами
(валовое содержание, мг/кг)**

№ п/п	Элемент	Группа почв	Величина ОДК с учетом фона	Класс опасности	Особенности действия на организм
1.	Никель	песчаные и супесчаные кислые (суглинистые и глинистые), $pH_{KCl} < 5,5$ близкие к нейтральным, нейтральные (суглинистые и глинистые), $pH_{KCl} > 5,5$	20 40 80	2	Для теплокровных и человека малотоксичен. Ингибитор оксидаз. Обладает мутагенным действием
2.	Медь	песчаные и супесчаные кислые (суглинистые и глинистые), $pH_{KCl} < 5,5$ близкие к нейтральным, нейтральные (суглинистые и глинистые), $pH_{KCl} > 5,5$	33 66 132	2	Повышает клеточную проницаемость, ингибирует глутатионредуктазу, нарушает метаболизм, взаимодействуя с $-SH$, $-NH_2$ и $COOH$ - группами
3.	Цинк	песчаные и супесчаные кислые (суглинистые и глинистые), $pH_{KCl} < 5,5$ близкие к нейтральным, нейтральные (суглинистые и глинистые), $pH_{KCl} > 5,5$	55 110 220	1	Недостаток или избыток вызывают отклонения в развитии. Отравления при нарушении технологии внесения цинксодержащих пестицидов
4.	Мышьяк	песчаные и супесчаные кислые (суглинистые и глинистые), $pH_{KCl} < 5,5$ близкие к нейтральным, нейтральные (суглинистые и глинистые), $pH_{KCl} > 5,5$	2 5 10	1	Ядовитое вещество, ингибирующее различные ферменты, отрицательное действие на метаболизм. Возможно канцерогенное действие
5.	Кадмий	песчаные и супесчаные кислые (суглинистые и глинистые), $pH_{KCl} < 5,5$ близкие к нейтральным, нейтральные (суглинистые и глинистые), $pH_{KCl} > 5,5$	0,5 1,0 2,0	1	Сильно ядовитое вещество, блокирует сульфгидрильные группы ферментов, нарушает обмен железа и кальция, нарушает синтез ДНК
6.	Свинец	песчаные и супесчаные кислые (суглинистые и глинистые), $pH_{KCl} < 5,5$ близкие к нейтральным, нейтральные (суглинистые и глинистые), $pH_{KCl} > 5,5$	32 65 130	1	Разностороннее негативное действие. Блокирует $-SH$ группы белков, ингибирует ферменты, вызывает отравления, поражения нервной системы

3.6. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в почве и допустимые уровни их содержания по показателям вредности

Наименование вещества	ПДК мг/кг почвы с учетом фона (кларк)	Показатель вредности			
		транслокационный	миграционный		Общесанитарный
			водный	воздушный	
<i>подвижные формы</i>					
Медь	3,0	3,5	72,0	–	3,0
Никель	4,0	6,7	14,0	–	4,0
Цинк	23,0	23,0	200,0	–	37,0
Кобальт	5,0	25,0	более 1000	–	5,0
<i>водорастворимые формы</i>					
Фтор	10,0	10,0	10,0	–	6,0
<i>валовые формы</i>					
Сурьма	4,5	4,5	4,5	–	50,0
Марганец	1500,0	3500,0	1500,0	–	50,0
Ванадий	150,0	170,0	350,0	–	150,0
Марганец + ванадий	1000+10	1500+150	2000+200	–	1000+1
	0	35,0	260,0	–	00
Свинец	30,0	20,0	15,0	–	30,0
Мышьяк	2,0	2,1	33,3	2,5	10,0
Ртуть	2,1	20,0+1,0	30,0+2,0	–	5,0
Свинец + ртуть	20,0+1,0	–	–	–	30,0+2,
Медь	55	–	–	–	0
Никель	85	–	–	–	–
Цинк	100	100,0	560,0	1000,0	–
Хлорид калия	560,0	180,0	130,0	–	–
Нитраты	130,0	0,2	0,5	–	5000,0
Бенз(а)пирен	0,02	3,0	10,0	0,3	225,0
Бензол	0,3	0,3	100,0	0,3	0,02
Толуол	0,3	800,0	120,0	800,0	50,0
КГУ*	120,0	более 800,0	80,0	более	800,0
ЖКУ**	80,0			80,0	800,0

КГУ* – Комплексные гранулированные удобрения;

ЖКУ** – Жидкие комплексные удобрения.

3.7. Оценка уровня химического загрязнения почв неорганическими веществами

1. При загрязнении почвы одним веществом неорганической природы оценка степени загрязнения проводится в соответствии с таблицей 1 с учетом класса опасности компонента загрязнения, его ПДК и максимального значения допустимого уровня содержания элемента (K_{\max}) по одному из четырех показателей вредности
2. При полиэлементном загрязнении оценка степени опасности загрязнения почвы допускается по наиболее токсичному элементу с максимальным содержанием в почве.

Критерии оценки степени загрязнения почв неорганическими веществами

Содержание в почве (мг/кг)	Категория загрязнения почвы		
	1 класс	2 класс	3 класс
Класс опасности вещества			
$> K_{\max}$	Очень сильная	Очень сильная	Сильная
От ПДК до K_{\max}	Очень сильная	Сильная	Средняя
От 2 фоновых значений до ПДК	Слабая	Слабая	Слабая

3.8. Перечень источников загрязнения и химических элементов, накопление которых возможно в почве в зонах влияния этих источников

Вид промышленности	Производственные объекты	Химические элементы	
		приоритетные	сопутствующие
1	2	3	4
Цветная металлургия	Производство цветных металлов непосредственно из руд и концентратов	Свинец, цинк, медь, серебро	Олово, висмут, мышьяк, кадмий, сурьма, ртуть, селен
	Вторичная переработка цветных металлов	Свинец, цинк, олово, медь	Ртуть
	Производство твердых и тугоплавких цветных металлов	Вольфрам	Молибден
	Производство титана	Серебро, цинк, свинец, бор, медь	Титан, марганец, молибден, олово, ванадий
Черная металлургия	Производство легированных сталей	Кобальт, молибден, висмут, вольфрам, цинк	Свинец, кадмий, хром, цинк
Промышленность строительных материалов	Производство цемента (при использовании отходов металлургических производств возможно накопление соответствующих элементов)	Барий	Ртуть, цинк, стронций
Машиностроение и металлообрабатывающая промышленность	Железорудное производство	Свинец, серебро, мышьяк, таллий	Цинк, вольфрам, кобальт, ванадий
	Предприятия с термической обработкой металлов (без литейных цехов)	Свинец, цинк	Никель, хром, ртуть, олово, медь
	Производство аккумуляторов, производство приборов для электротехнической и электронной промышленности	Свинец, никель, кадмий	Сурьма, свинец, цинк, висмут
Химическая промышленность	Производство суперфосфатных удобрений	Стронций, цинк, фтор, барий	Редкие земли, медь, хром, мышьяк, иттрий
	Производство пластмасс	Сернистые соединения	Медь, цинк, серебро
Полиграфическая промышленность	Шрифтолитейные заводы и типографии		Свинец, цинк, олово

1	2	3	4
Твердые бытовые отходы крупных городов, используемые в качестве удобрений		Свинец, кадмий, олово, медь, серебро, сурьма, цинк	Ртуть
Осадки канализационных сточных вод		Свинец, кадмий, ванадий, никель, олово, хром, медь, цинк	Ртуть, серебро
Загрязненные поливочные воды		Свинец, цинк	Медь

К приоритетным относятся элементы с кларками концентрирования больше 10, к сопутствующим от 2 до 10.

3.9. Оценка уровня химического загрязнения почв органическими веществами

При загрязнении почв одним веществом органического происхождения его опасность определяется исходя из его ПДК и класса опасности.

Критерии оценки степени загрязнения почв органическими веществами

Содержание в почве (мг/кг)	Категория загрязнения почвы		
	1 класс	2 класс	3 класс
Класс опасности вещества			
> 5 ПДК	Очень сильная	Очень сильная	Сильная
От 2 до 5 ПДК	Очень сильная	Сильная	Средняя
От 1 до 2 ПДК	Слабая	Слабая	Слабая

3.10. Гигиеническая оценка почв сельскохозяйственного назначения и рекомендации по их использованию

Категория загрязненности почв	Характеристика загрязненности почв	Возможное использование территории	Рекомендации по оздоровлению почв
1	2	3	4
1. Допустимая	Содержание химических веществ в почве превышает фоновое, но не выше ПДК	Использование под любые культуры	Снижение уровня воздействия источников загрязнения почвы. Осуществление мероприятий по снижению доступности токсикантов для растений (известкование, внесение органических удобрений и т.п.)
2. Умеренно опасная	Содержание химических веществ в почве превышает их ПДК при лимитирующем общесанитарном, миграционном водном и миграционном воздушном показателях вредности, но ниже допустимого уровня по транслокационному показателю	Использование под любые культуры при условии контроля качества сельскохозяйственных растений	Мероприятия, аналогичные категории 1. При наличии веществ с лимитирующим миграционным водным или миграционным воздушным показателями проводится контроль за содержанием этих веществ в зоне дыхания с/х рабочих и в воде местных водоисточников
3. Высоко опасная	Содержание химических веществ в почве превышает их ПДК при лимитирующем транслокационном показателе вредности	Использование под технические культуры. Использование под с/х культуры ограничено с учетом растений-концентраторов	1. Кроме мероприятий, указанных для категории 1, обязательный контроль за содержанием токсикантов в растениях - продуктах питания и кормах. 2. При необходимости выращивания растений - продуктов питания - рекомендуется их перемешивание с продуктами, выращенными на чистой почве. 3. Ограничение использования зеленой массы на корм скоту с учетом растений-концентраторов
4. Чрезвычайно опасная	Содержание химических веществ превышает ПДК в почве по всем показателям вредности	Использование под технические культуры или исключение из с/х использования. Лесозащитные полосы	Мероприятия по снижению уровня загрязнения и связыванию токсикантов в почве. Контроль за содержанием токсикантов в зоне дыхания с/х рабочих и в воде местных водоисточников

3.11. Категории загрязнения земель по суммарным показателям загрязнения Zc

Категории загрязнения почв	Величина Zc	Изменения показателей здоровья населения в очагах загрязнения
Допустимая	Менее 16	Наиболее низкий уровень заболеваемости детей и минимальная частота встречаемости функциональных отклонений
Умеренно опасная	16 – 32	Увеличение общей заболеваемости
Опасная	32 – 128	Увеличение общей заболеваемости, числа часто болеющих детей, детей с хроническими заболеваниями, нарушениями функционального состояния сердечно-сосудистой системы
Чрезвычайно опасная	Более 128	Увеличение заболеваемости детского населения, нарушение репродуктивной функции женщин (увеличение токсикозов беременности, числа преждевременных родов, мертворождаемости, гипотрофий новорожденных)

3.12. Фоновое содержание валовых форм тяжелых металлов и мышьяка в почвах (мг/кг)

Почвы	Zn	Cd	Pb	Hg	Cu	Co	Ni	As
Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные	28	0,05	6	0,05	8	3	6	1,5
Дерново-подзолистые суглинистые и глинистые	45	0,12	15	0,10	15	10	30	2,2
Серые лесные	60	0,20	16	0,15	18	12	35	2,6
Черноземы	68	0,24	20	0,20	25	15	45	5,6
Каштановые	54	0,16	16	0,15	20	12	35	5,2

3.13. Критерии экологической оценки состояния почв

(утверждены Министерством охраны окружающей среды и природных ресурсов 30 ноября 1992 г.)

Показатели	Экологическое бедствие	Чрезвычайная экологическая ситуация	Удовлетворительная ситуация
1	2	3	4
<i>Основные показатели</i>			
Площадь выведенных из сельскохозяйственного оборота земель вследствие их деградации, %	> 50	30...50	до 5
Уничтожение гумусового горизонта	A + B	A _{пах} (A ₁)	до 0,1 A
Перекрытость поверхности почвы по отношению к равновесной, %	> 20	10...20	отсутствие
Увеличение плотности почвы по отношению к равновесной, %	более чем на 40	на 30...40	до 10
Превышение уровня грунтовых вод, % от критического значения	> 50	25...50	допустимый уровень
Радиоактивное загрязнение, Ки/км ² цезий-137 стронций-90 плутоний (сумма изотопов)	> 40 > 3 > 0,1	15...40 1...3 > 0,1	до 1 до 0,3 –
Мощность экспозиционной дозы на уровне 1 м от поверхности почвы, мкР/ч	> 400	200...400	до 20
Потери гумуса в пахотных почвах за 10 лет (относительные), %	> 25	10...25	< 1
Увеличение содержания легкорастворимых солей, г/100 г почвы	> 0,8	0,4...0,8	до 0,1
Увеличение доли обменного натрия, % от емкости катионного обмена	> 25	15...25	до 5
Превышение ПДК химических веществ: I класса опасности (включая бенз(а)пирен, диоксины) II класса опасности III класса опасности (включая нефть и нефтепродукты)	более чем в 3 раза более чем в 10 раз более чем в 20 раз	в 2...3 раза в 5...10 раз в 10...20 раз	превышения нет то же «
Суммарный показатель химического загрязнения (Zc)	> 128	32...128	< 16
Снижение уровня активной микробной массы	более чем в 100 раз	в 50...100 раз	до 5 раз
Фитотоксичность почвы (снижение числа проростков), % к фону	> 200	140...200	до 110
<i>Дополнительные показатели</i>			
Доля загрязненной основной сельскохозяйственной продукции, % проверенной	> 50	25...50	до 5

1	2	3	4
Число яиц гельминтов в 1 кг почвы	> 100	10...100	отсутствие
Число патогенных микроорганизмов в 1 кг почвы	> 10 ⁻⁶	10 ⁻⁵ ...10 ⁻⁶	< 10 ⁻⁴
Коли-титр (для почвы – наименьшая масса почвы в г, в которой содержится 1 кишечная палочка)	< 0,001	0,01...0,001	> 1,0
Генотоксичность почвы (рост числа мутаций по сравнению с контролем), число раз	> 1000	100...1000	< 2

3.14. Фоновое содержание валовых форм тяжелых металлов и мышьяка в почвах (мг/кг)

Почвы	Zn	Cd	Pb	Hg	Cu	Co	Ni	As
Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные	28	0,05	6	0,05	8	3	6	1,5
Дерново-подзолистые суглинистые и глинистые	45	0,12	15	0,10	15	10	30	2,2
Серые лесные	60	0,20	16	0,15	18	12	35	2,6
Черноземы	68	0,24	20	0,20	25	15	45	5,6
Каштановые	54	0,16	16	0,15	20	12	35	5,2

3.15. Классификация почв по содержанию и степени загрязнения тяжелыми металлами (мг/кг воздушно-сухой почвы, общее содержание для почв с кислой и слабокислой реакцией)

Уровни содержания и загрязнения	Свинец	Кадмий	Цинк	Медь	Никель	Ртуть
<u>Содержание:</u>						
очень низкое	< 5	< 0,05	< 15	< 5	< 10	< 0,05
низкое	5-10	0,05-0,10	15-30	5-15	10-20	0,05-0,10
среднее	10-35	0,10-0,25	30-70	15-50	20-50	0,10-0,25
повышенное	35-70	0,25-0,50	70-100	50-80	50-70	0,25-0,50
высокое	70-100	0,50-1,00	100-150	80-100	70-100	0,50-1,00
очень высокое	100-150	1-2	150-200	100-150	100-150	1-2
<u>Загрязнение:</u>						
низкое	100-150	1-2	150-200	100-150	100-150	1-2
среднее	150-500	2-5	200-500	150-250	150-300	2-5
высокое	500-1000	5-10	500-1000	250-500	300-600	5-10
очень высокое	> 1000	> 10	> 1000	> 500	> 600	> 10

3.16. Мероприятия по использованию почв в зависимости от их загрязнения тяжелыми металлами

Уровень содержания и загрязнения	Мероприятия
<u>Содержание:</u> очень низкое, низкое	Для биологически важных элементов (цинк, медь и др.) необходимы микроудобрения или добавки в корма в зависимости от содержания подвижных форм соединений элементов в почвах и содержании их в продукции
среднее	Не требуются
повышенное	Устранение влияния источника загрязнения и периодический контроль почв и продукции
высокое	Обязательное устранение влияния источника загрязнения, постоянный контроль содержания тяжелых металлов в почвах и продукции
очень высокое (низкий уровень загрязнения)	Подбор сельскохозяйственных культур, не накапливающих тяжелые металлы, комплекс агротехнических мер по уменьшению поступления тяжелых металлов в продукцию (известкование, применение органических и минеральных удобрений); исключить выращивание зеленых культур и овощей
<u>Загрязнение:</u> среднее	Выращивание культур, не накапливающих тяжелые металлы (зерновые на зерно, семенники трав, технические культуры, саженца плодовых и ягодных культур, цветоводство) с обязательным применением комплекса агротехнических мер по снижению поступления тяжелых металлов в продукцию
высокое, очень высокое	Исключить выращивание культур для продовольственных целей. Необходимы дополнительные разработки по рекультивации почв.

3.17. Нормативы допустимого остаточного содержания нефти и продуктов ее трансформации в почвах после проведения рекультивации и иных восстановительных работ

Подзона северо- и среднетаежных почв

Почвы			Нормативное значение, г/кг	Дополнительные требования (при необходимости)
Надтиповая группа	Гранулометрический состав	Тип		
Сельскохозяйственное использование				
Органоми-неральные	Песок, супесь	Дерново-подзолистые, подзолы	15	Не допускается наличие визуальных признаков нефтяного загрязнения в профиле почвы. Густота произрастания сосудистых растений не ниже 50 экземпляров на 1 м ² . Не допускается наличие лишенных растительности пятен диаметром более 50см. На участках с сохранившимся древостоем отпад не более 60% деревьев.
			3	
	Легкие суглинки	Аллювиальные болотные иловато-торфяные	10	
			2	
	Суглинки, глины	Дерново-подзолистые, подзолистые, болотно-подзолистые, глееземы, таежные слабодифференцированные	30	
			5	
Органогенные		Торфяные болотные верховые	60 (100)	
			30	
		Торфяные болотные переходные, торфяные болотные низинные	20	
Водохозяйственное использование (включая водоохранные зоны источников питьевого водоснабжения, рыбохозяйственных водных объектов)				
Органоми-неральные, органогенные, минеральные грунты	Любой	Все типы почв	1 (или до уровня регионально-фоновое содержания)	
			1 (или до уровня регионально-фоновое содержания)	
Лесохозяйственное использование				
Органоми-неральные	Легкие суглинки, супеси	Дерново-подзолистые, подзолы, дерново-луговые	5	
		Аллювиальные болотные иловато-торфяные	1	
Строительное использование				
Минеральные грунты	Песок и супесь	–	5	

Контрольные вопросы.

- 1. Сколько классов опасности химических веществ в почве существует?*
- 2. Перечислите тяжелые металлы, относящиеся к первому классу опасности.*
- 3. Что такое ПДК?*
- 4. Какие тяжелые металлы чаще всего встречаются в твердых бытовых отходах?*
- 5. Назовите категории загрязненности почв.*
- 6. Как можно использовать земли сельскохозяйственного назначения в случае их высокого уровня загрязнения?*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Агрэкология / В.А. Черников, Р.М. Алексахин, А.В. Голубев [и др.]; под ред. В.А. Черникова, А.И. Чекереса.- М.: КолосС, 2000.- 536 с.
2. Агрэкология. Методология, технология, экономика / В.А. Черников, И.Г. Грингоф, В.Т. Емцев [и др.]; под ред. В.А. Черникова, А.И. Чекереса.- М.: КолосС, 2004.- 400 с.
3. Афанасьев Ю.А. Мониторинг и методы контроля окружающей среды: учеб. пособие: Ч. 2 / Ю.А. Афанасьев, С.А. Фомин, В.В. Меньшиков [и др.]- М.: МНЭПУ, 2001.- 337 с.
4. Булатов М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин.- Л.: Химия, 1986. 432 с.
5. Воробьева Л.А. Теория и практика химического анализа почв.- М.: ГЕОС, 2006.- 400 с.
6. Временные рекомендации по разработке и введению в действие нормативов допустимого остаточного содержания нефти и продуктов ее трансформации в почвах после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ // Экология производства.- 2004.- №3.- С. 75-81.
7. ГН 2.1.7.2041-06. Почва, очистка населенных мест, отходы производства и потребления, санитарная охрана почвы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.- СПС «Консультант Плюс».
8. ГН 2.1.7.2042-06. Почва, очистка населенных мест, отходы производства и потребления, санитарная охрана почвы. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве.- СПС «Консультант Плюс».
9. ГОСТ 17.4.1.02-83. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнений.- Москва, 1983.
10. ГОСТ 17.4.1.03-84. Охрана природы. Почвы. Термины и определения химического загрязнения.- М., 1984.

- 11.ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа.- М., 1984.
- 12.ГОСТ 28168-89. Почвы. Отбор проб.
13. Дегтев М.И. Аналитический контроль содержания поллютантов в объектах окружающей среды / Д.М. Дегтев, Л.И. Торопов.- Пермь, 2003.- 265 с.
- 14.Дегтев М.И. Экологический мониторинг / М.И. Дегтев, В.В. Стрелков, И.В. Гельфенбуйм.- Перм. ун-т.- Пермь, 1999.- 225 с.
- 15.Дмитриев В.В. Экологическое нормирование и устойчивость природных систем / В.В. Дмитриев, Г.Т. Фрумин.- СПб.: Наука, 2004.- 294 с.
- 16.Каплин В.Г. - Основы экотоксикологии / В.Г. Каплин.- М.: КолосС, 2006.- 232 с.
17. Клисенко М.А. Методы определения микроколичеств пестицидов / М.А. Клисенко, З.Ф. Юркова.- М.: Колос, 1977.- 368 с.
- 18.Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье.- М.: Химия, 1979. 480 с.
- 19.МУ 2.1.7.730-99 Почва, очистка населенных мест, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест.
- 20.Орлов Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, И.Н. Лозановская.- М.: Высшая школа, 2002.- 334 с.
- 21.Основы аналитической химии. Кн 2. Методы химического анализа: учебник для вузов /Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева [и др.]; под ред. Ю.А. Золотова.- М.: Высш. школа, 2000.- 49 с.
- 22.Основы аналитической химии. Практическое руководство / под ред. Ю.А. Золотова.- М.: Высшая школа, 2001.- 484 с.
- 23.Практикум по агрохимии: Учебное пособие. – 2-е изд. /под ред. академика РАСХН В.Г. Минеева.- М.: Изд-во МГУ, 2001.- 689 с.

24. Практикум по почвоведению с основами геоботаники / А.А. Яскин, А.В. Хабаров, Л.П. Груздева, В.И. Андриенко.- М.: Колос, 1999.- 256 с.
25. Русин Г.Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии / Г.Г. Русин.- М.: Агропромиздат, 1990.- 303 с.
26. СанПиН 2.1.7.1287-03. Почва, очистка населенных мест, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы.
27. СНиП 11-102-97 «Инженерно-экологические изыскания для строительства».
28. Федорова А.И. Практикум по экологии и охране окружающей среды / А.И. Федорова, А.Н. Никольская.- Воронеж.: Воронеж. гос. ун-т, 1997.- 305 с.
29. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа / А.К. Чарыков.- Л.: Химия, 1984. 168 с.

ГЛОССАРИЙ

1. **Агроэкологический мониторинг** – система наблюдений и контроля состояния и уровня загрязнения агроэкосистем и сопряженных с ними сред в процессе сельскохозяйственной деятельности.
2. **Воспроизводимость** – результатов химического анализа, отражает степень близости друг к другу результатов, полученных по данной методике.
3. **Время отклика индикаторного электрода** – время установления стационарного значения потенциала электрода, после погружения его в анализируемый раствор.
4. **Гигроскопическая влажность** – содержание воды в воздушно-сухой почве.
5. **Гравиметрия** – химический метод анализа, основанный на определении массы определяемого вещества.
6. **Градуировочный график** – графическая или аналитическая зависимость аналитического сигнала (показания прибора) от концентрации определяемого вещества.
7. **Гумус** – органическая часть почвы, образующаяся в результате биохимических превращений растительных и животных остатков.
8. **Жидкостная экстракция** – метод выделения, разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении компонентов между двумя не смешивающимися жидкостями.
9. **Засоление почв** – увеличение содержания в почвах и почвенных растворах легкорастворимых солей – NaCl , Na_2SO_4 , MgCl_2 , MgSO_4 и др. Антропогенное засоление почв в основном проявляется при недостаточно научно обоснованном орошении, строительстве каналов и водохранилищ, при развешивании солевых аккумуляций.
10. **Ионометрия** – раздел потенциометрии, использующий в качестве индикаторных электродов ионселективные электроды.

- 11. Ионселективный электрод** – сенсор (датчик) потенциал которого линейно зависит от десятичного логарифма активности определяемого иона в растворе.
- 12. Лимитирующий показатель вредности (ЛПВ)** – самый жесткий показатель (самая низкая концентрация) из определенных пороговых концентраций вещества, которую и принимают за ПДК данного вещества в почве.
- 13. Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) почвы** – потенциал платинового электрода погруженного в почву, характеризующий отношение окисленных и восстановленных форм элементов в почве.
- 14. Осолонцевание почв** – увеличение содержания в почвах обменного натрия, вытесняемого из почвенного поглощающего комплекса 1 М раствором $MgCl_2$.
- 15. Пестициды** – химические средства борьбы с микроорганизмами, растениями и животными, вредоносными или нежелательными с точки зрения экономики или здравоохранения.
- 16. Пороговая концентрация вещества по общесанитарному показателю вредности** – максимальное количество химического вещества в почве, которое на 5-7-е сутки не вызывает изменений общей численности микроорганизмов основных физиологических групп (спорообразующих бактерий, актиномицетов, грибов) более чем на 50%, а также ферментативной активности почвы более чем на 25% относительно контрольной пробы.
- 17. Пороговая концентрация вещества по воздушно-миграционному показателю вредности** – максимальное количество загрязняющего вещества в почве, при котором переход вещества из почвы в атмосферный воздух не приводит к превышению среднесуточной ПДК данного вещества для воздуха.

18. **Пороговая концентрация вещества по водно-миграционному показателю вредности** – максимальное количество загрязняющего вещества в почве, при котором поступление его в грунтовые и поверхностные воды с внутрипочвенным или поверхностным стоком не создает в водных объектах концентраций, превышающих ПДК данного вещества в воде.
19. **Пороговая концентрация вещества по фитоаккумуляционному (транслокационному) показателю вредности** – это максимальное количество вещества в почве, при котором накопление вещества фитомассой товарных органов сельскохозяйственных растений к моменту сбора урожая не превысит установленных для продуктов питания ПДК или допустимых остаточных количеств (ДОК).
20. **Пороговая концентрация вещества по санитарно-токсикологическому показателю вредности** – это максимальное количество вещества в почве, при котором суммарное поступление вещества в организм теплокровных (человека) при непосредственном контакте с почвой или при миграции с водой, атмосферным воздухом, пищевыми продуктами не сопровождается отрицательным прямым или отдаленным воздействием на здоровье населения.
21. **Пороговая концентрация вещества по органолептическому показателю вредности** – максимальное количество химического вещества в почве, которое не оказывает воздействия на пищевую ценность и органолептические свойства пищевых продуктов растительного происхождения, воды и атмосферного воздуха
22. **Потенциометрия** – физико-химический метод анализа, основанный на измерении потенциала индикаторного электрода, линейно зависящего от десятичного логарифма активности (молярной концентрации в случае малых количеств) определяемого компонента.
23. **Предел обнаружения** – минимальная концентрация вещества, определяемая по данной методике.

24. **Предельно допустимая концентрация токсичного вещества в пахотном слое почвы (ПДК_n)** – максимальная концентрация вредного вещества в верхнем, пахотном слое почвы, не вызывающая прямого или косвенного негативного влияния (включая отдаленные последствия) на соприкасающиеся с почвой среды и на здоровье человека, а также не приводящая к накоплению токсичных элементов в сельскохозяйственных культурах.
25. **Санитарное состояние почвы** – количество различных патогенных микроорганизмов, а также число личинок и куколок в почве
26. **Титриметрия** – химический метод анализа, основанный на определении объема (количества) реагента пошедшего на реакцию с определяемым веществом.
27. **Точность** – качественная характеристика анализа, отражающая близость результатов к истинным значениям.
28. **Тяжелые металлы (ТМ)** – металлы с атомной массой более 55 у.е. В почве, условно, подразделяются на три группы: общее (валовое) содержание тяжелых металлов, доступные (кислоторастворимые) формы соединений, растворимые в 1 М растворе соляной или 1 М растворе азотной кислот (потенциальный запас элемента) и лабильные (подвижные) формы их соединений, переходящие в буферный раствор (актуальный запас элемента).
29. **Фитосанитарное состояние почвы** – засорение почвы семенами сорных растений и вегетативными органами размножения.
30. **Фотометрия** – физико-химический метод анализа, основанный на определении поглощения света анализируемым раствором.
31. **Электродная функция** – интервал концентрации определяемого компонента, в котором наблюдается линейная зависимость от десятичного логарифма активности.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ПОГРЕШНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Любое измерение имеет свою определенную погрешность, связанную с точностью измерительной аппаратуры и особенностями метода. Кроме того, при выполнении анализа возникают погрешности, связанные с отдельными операциями (пробоподготовка, концентрирование и др.). Все это приводит к тому, что получаемый экспериментально результат X отличается от истинного значения a на величину, называемую погрешностью (ошибкой) анализа:

$$\Delta X = X - a$$

Погрешности бывают систематическими, случайными и грубыми.

Случайные погрешности не могут быть устранены, но их влияние может быть учтено. Расчетам случайных погрешностей посвящен целый раздел математической теории ошибок – статистическая оценка результатов анализа.

Систематические погрешности вызывают однотипные (одного знака) отклонения от истинного значения и обусловлены постоянно действующими в одном направлении факторами. Например, недооценка влияния температуры, недостаточная чистота реактивов, инструментальные погрешности, недостаточно полное протекание реакции и др. Их можно выявить, исключить или внести соответствующие поправки. Например, путем сверки с эталонами, градуировкой посуды, параллельным проведением контрольных опытов и др.

Грубые погрешности – промахи, которые возникают при неверных расчетах, неправильных записях и т.п. Эти погрешности должны быть выявлены при обработке экспериментальных данных и отброшены при проведении окончательных расчетов на основе использования соответствующих критериев: Q критерия, 3S критерия или $\varepsilon\sqrt{2}$ критерия.

За истинное значение, по результатам анализа, принимается *среднее арифметическое* (\bar{X}):

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta X_i \quad \text{– среднее арифметическое,}$$

X_i – единичный результат при проведении параллельных измерений;

n – число параллельных измерений.

Дальнейшая математическая обработка результатов анализа заключается в нахождении:

$$\Delta X_i = X_i - \bar{X} \quad \text{– абсолютной случайной погрешности;}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta X_i)^2}{n-1}} \quad \text{– среднеквадратичного стандартного отклонения;}$$

$$S_r = \frac{S}{\bar{X}} \quad \text{– относительного стандартного отклонения.}$$

Истинное значение искомой концентрации загрязнителя с надежностью (вероятностью) P лежит в доверительном интервале:

$$\varepsilon = \frac{t_{P,n} \cdot S}{\sqrt{n}} \quad \text{– доверительный интервал,}$$

$t_{P,n}$ – коэффициент Стьюдента

Значения коэффициента Стьюдента в зависимости от P и числа параллельных измерений n представлены в табл. 1. В аналитической химии, как правило, пользуются доверительной вероятностью $P = 0,95$.

В конечном итоге результаты химического анализа представляются в следующей форме (с обязательным указанием числа параллельных измерений n и доверительной вероятности P), например, для концентрации:

$$C = 0,47 \pm 0,03 \quad (n = 5; P = 0,95)$$

3S критерий. Если для некоторого i -го измерения

$$|\Delta X_i| > \frac{3 \cdot S}{\sqrt{n}},$$

то это измерение отбрасывается, как содержащее грубую ошибку и все величины (\bar{X} , S , S_r , ε) пересчитываются заново.

Таблица 1

Значение коэффициентов Стьюдента для расчета доверительных границ

Число измерений, n	Степени свободы K = n-1	Доверительная вероятность, %			
		0,80	0,90	0,95	0,99
2	1	3,08	6,31	12,7	63,7
3	2	1,89	2,92	4,30	9,92
4	3	1,64	2,35	3,18	5,84
5	4	1,53	2,13	2,78	4,60
6	5	1,48	2,02	2,57	4,03
7	6	1,44	1,94	2,45	3,71
8	7	1,42	1,90	2,36	3,50
9	8	1,40	1,86	2,31	3,36
10	9	1,38	1,83	2,26	3,25
11	10	1,37	1,81	2,23	3,17
12	11	1,36	1,78	2,18	3,06
13	12	1,36	1,78	2,18	3,06
14	13	1,35	1,77	2,16	3,01
15	14	1,34	1,76	2,14	2,98
∞	∞	1,29	1,64	1,96	2,58

Другим методом выявления грубых погрешностей является *Q- критерий*. Этот критерий используют при малых выборках с числом измерений $n < 10$. Для этого составляют отношение:

$$Q = |X_1 - X_2| / R$$

Здесь X_1 – подозрительно выделяющийся результат определения (измерения); X_2 – результат единичного определения, ближайший по значению к X_1 ; R – размах варьирования, $R = X_{\max} - X_{\min}$ – разница между наибольшим и наименьшим значением ряда измерений.

Вычисленное значение Q сопоставляют с табличным значением $Q(P, n)$ (табл. 2). Наличие грубой погрешности доказано, если $Q > Q(P, n)$.

Таблица 2.

Численные значения для $Q(P,n)$

n	$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,99$
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,61
8	0,40	0,48	0,58

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

МЕТОД НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ

Простейшим примером регрессионного анализа может служить нахождение линейной зависимости между двумя величинами методом наименьших квадратов.

Пусть при изменении какого-то параметра x , получены значения y . Требуется определить коэффициенты линейного уравнения регрессии:

$$y = a_0 + a_1 \cdot x$$

Метод наименьших квадратов заключается в минимизировании функции:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 + a_1 \cdot x_i)]^2 = \min$$

По сути, минимизируется сумма квадратов разности экспериментальных и вычисленных значений.

Условием минимума является равенство нулю частных производных функции по коэффициентам a_0 и a_1 :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial a_0} = \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n (a_0 + a_1 \cdot x_i) = 0$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial a_1} = \sum_{i=1}^n y_i x_i - \sum_{i=1}^n (a_0 + a_1 \cdot x_i) x_i = 0$$

В результате получается система уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} na_0 + a_1 \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i \\ a_0 \sum_{i=1}^n x_i + a_1 \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n x_i y_i \end{array} \right.$$

Исходя из которой находят значения коэффициентов:

$$a_0 = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}$$

$$a_1 = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}$$

Коэффициент корреляции рассчитывается по формуле:

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{(n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2)(n \sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2)}}$$

Значение коэффициента корреляции, близкое к ± 1 , говорит о наличии линейной зависимости от исследуемых параметров. Близость коэффициента к нулю говорит об отсутствии таковой.

Помимо нахождения значений коэффициентов уравнения регрессии и коэффициента корреляции регрессионный анализ позволяет провести проверку значимости всех коэффициентов регрессии.

Поскольку уравнение градуировочного графика чаще всего проходит через нулевую координату, то в ряде случаев значение a_0 настолько мало, что этим членом уравнения прямой можно пренебречь. При зависимости

$$y = a_1 x$$

вычисления значительно упрощаются:

$$a_1 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2}$$

Проверку значимости константы a_0 осуществляют по следующей схеме. Вычисляют сумму квадратов разности экспериментальных и вычисленных по уравнениям $y = a_0 + a_1 x$ (SQ) и $y = a_1 x$ (SQ') значений y_i :

$$SQ = \sum_{i=1}^n (y_i - (a_0 + a_1 x_i))^2 = \sum_{i=1}^n y_i^2 - a_0 \sum_{i=1}^n y_i - a_1 \sum_{i=1}^n x_i y_i$$

$$SQ' = \sum_{i=1}^n (y_i - a_1 x_i)^2 = \sum_{i=1}^n y_i^2 - a_1 \sum_{i=1}^n x_i y_i$$

При этом всегда $SQ' > SQ$. Затем находят соотношение:

$$F = \frac{(SQ' - SQ)}{\sum_{i=1}^n y_i^2 - a_0 \sum_{i=1}^n y_i - a_1 \sum_{i=1}^n x_i y_i} \cdot (n - 2)$$

Сравнивают значения F и $F(P, f_1 = 1, f_2 = n-2)$ (табл. 3). Если $F < F(P, f_1, f_2)$, то имеются основания для перехода к уравнению $y = a_1 x$.

Таблица 1.

Значения F-распределения в зависимости от числа степеней свободы

f_1 , и f_2 , для $P = 0,95$

f_2	f_1								
	1	2	3	4	6	8	10	12	20
1	161	200	216	225	234	239	242	244	248
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,33	19,37	19,39	19,41	19,44
3	10,13	9,55	9,28	9,12	8,94	8,84	8,78	8,74	8,66
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,16	6,04	5,96	5,91	5,80
5	6,61	5,79	5,41	5,19	4,95	4,82	4,74	4,68	4,56
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,28	4,15	4,06	4,00	3,87
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,87	3,73	3,63	3,57	3,44
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,58	3,44	3,34	3,28	3,15
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,37	3,23	3,13	3,07	2,93
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,22	3,07	2,97	2,91	2,77
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,09	2,95	2,86	2,79	2,65
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,00	2,85	2,76	2,69	2,54
13	4,67	3,80	3,41	3,18	2,92	2,77	2,67	2,60	2,46
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,85	2,70	2,60	2,53	2,39
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,79	2,64	2,55	2,48	2,33
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,74	2,59	2,49	2,42	2,28
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,70	2,55	2,45	2,38	2,23
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,66	2,51	2,41	2,34	2,19
19	4,40	3,52	3,13	2,90	2,63	2,48	2,38	2,31	2,15
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,60	2,45	2,35	2,28	2,12

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. К работе в лаборатории допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности, правилам проведения лабораторных работ и расписавшиеся в журнале по технике безопасности. Во время занятий в каждой лаборатории назначается дежурный, следящий за выполнением правил безопасной работы. Работать в лаборатории одним студентам без преподавателя или лаборантов категорически запрещается!
2. При работе в лаборатории необходимо использовать средства индивидуальной защиты: халат, при необходимости прихватки, резиновые перчатки, очки и другие средства индивидуальной защиты.
3. Перед началом работы необходимо ознакомиться с методиками проведения анализов, с физико-химическими и токсикологическими свойствами применяемых веществ.
4. Перед началом проведения работ необходимо проверить наличие реактивов, посуды, исправность оборудования. Нельзя пользоваться разбитой, поврежденной и грязной посудой. Нужно уточнить концентрации всех растворов, необходимых для конкретного анализа.
5. Во время работы необходимо поддерживать на рабочем месте чистоту и порядок, на нем не должно быть ничего лишнего.
6. Все реактивы должны быть подписаны, после приготовления растворов и переливания их в склянки на банки сразу же наклеиваются этикетки. На этикетках указывают точное название вещества; его концентрацию, иногда – для какого анализа предназначен, а также указывается фамилия приготовившего раствор и дата приготовления.
7. Все работы, связанные с выделением или образованием ядовитых, огнеопасных или взрывоопасных веществ, необходимо проводить только в вытяжном шкафу при работающей вентиляции. При приготовлении раство-

ров кислот, кислоту следует приливать в воду тонкой струей при постоянном перемешивании. Приливать воду в кислоту запрещено!

8. Запрещается пробовать на вкус какие-либо вещества. Со всеми веществами в лаборатории необходимо обращаться осторожно, многие из них ядовиты в той или иной степени. При распознавании веществ или выделяющихся газов по запаху нужно нюхать вещество только издали, направляя струю газа движением руки от сосуда к себе.
9. При выполнении анализа необходимо работать стоя, так как может быть опасность воспламенения, взрыва или разбрызгивание кислоты или других реактивов.
10. При работе необходимо тщательно следить за чистотой реактивов. Нельзя оставлять банки с реактивами открытыми, сыпать в них случайно высыпанные на стол реактивы. При работе с сухими реактивами их необходимо брать фарфоровой ложкой или шпателем. Нельзя путать крышки (пробки) от банок.
11. Растворы нельзя отбирать в пипетки или наливать в бюретки из банок, их сначала нужно отлить в подписанные стаканчики для наливания.
12. Растворы щелочей, кислот, ядовитых жидкостей нельзя отбирать пипеткой путем засасывания ртом, для этого пользуются пипеткой с резиновым баллоном (спринцовкой).
13. Отвешивают реактивы на специальных технических или аналитических весах в чистой сухой посуде или на кальке.
14. Растворы реактивов обычно готовят на дистиллированной воде, при определении тяжелых металлов – на бидистиллированной.
15. При переноске банок их нельзя держать за крышку, необходимо обязательно поддерживать дно склянки. При переливании жидкостей необходимо пользоваться воронкой.
16. Нельзя наклоняться над пробиркой или колбой, в которой нагреваются жидкие или твердые вещества. Отверстия пробирки следует направлять в

сторону от себя и необходимо использовать специальный держатель. При обращении с горячей посудой нужно пользоваться специальными щипцами или прихваткой.

17. При экстрагировании носик делительной воронки при встряхивании и открывании крана следует направлять в сторону от себя и других работающих, и необходимо использовать специальный держатель.
18. Запрещается сливать в канализационную систему концентрированных кислот, щелочей и других реактивов без их нейтрализации.
19. Запрещается сливать в канализационную систему органических растворителей. Их собирают в склянки для слива и регенерируют.
20. Нельзя выбрасывать в раковины остатки ядохимикатов, фильтровальную бумагу.
21. Запрещается пользоваться лабораторной посудой для личного пользования, в том числе пить воду из химической посуды, есть из нее и т.д.

При работе с приборами должны соблюдаться следующие требования:

1. Все электрические приборы должны быть заземлены.
2. Перед работой необходимо проверить целостность обмотки проводов и отсутствие механических повреждений корпуса приборов.
3. Перед началом работы ознакомиться с инструкцией по эксплуатации приборов.
4. Нельзя допускать попадания жидкостей в розетки.
5. Нельзя оставлять работающие приборы без присмотра.
6. Во время профилактических работ и ремонта прибор должен быть отключен от сети.
7. В случае возгорания нужно отключить прибор от сети и принять меры для ликвидации очага возгорания.
8. Разрешается работать только на исправных электроприборах и оборудовании. При неисправностях аппаратуры, приборов и др. следует немед-

ленно заявить об этом преподавателю, не приступать к работе до устранения неисправности.

9. Запрещается уходить с рабочего места, оставляя без присмотра включенные нагревательные приборы и работающее лабораторное оборудование.
10. После окончания работы необходимо вымыть посуду, выключить электроприборы, воду, прибраться на рабочем месте и сдать его лаборанту (дежурному).

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

ПРАВИЛА ПОВЕДЕНИЯ ПРИ ВОЗМОЖНЫХ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЯХ И ОКАЗАНИЕ ПЕРВОЙ МЕДИЦИНСКОЙ ПОМОЩИ

1. О любой аварийной ситуации или несчастном случае следует немедленно сообщить преподавателю, не ограничиваясь самостоятельным принятием мер.
2. При появлении запаха гари, дыма и огня принять меры к тушению пожара и вызвать пожарную охрану.
3. В случае воспламенения горячих жидкостей или других веществ быстро погасить горелку, выключить электронагревательные приборы, подставить сосуды с огнеопасными веществами и принять меры для тушения пламени. Горящие жидкости прикрыть кошмой. В случае воспламенения щелочных металлов гасить пламя сухим песком, но не водой. Во всех случаях пожара, кроме воспламенения щелочных металлов, пользоваться огнетушителем.
4. При загорании одежды нельзя бежать, нужно гасить пламя обертыванием одеялом, войлоком, пальто, огнетушители применять нельзя.
5. В случае возгорания электропроводов отключить приборы от сети, выключить рубильник и принять меры для ликвидации очага возгорания.
6. При проливе концентрированных кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4), место пролива засыпать песком, чтобы он впитал реактив. Затем песок убрать, а место засыпать известью или содой, после этого залить водой и вытереть насухо.
7. При проливе концентрированных щелочей (NaOH , KOH , NH_4OH), место пролива засыпать песком. Затем песок убрать, а место обработать слабым раствором уксусной кислоты.
8. При термических ожогах сначала удалить пострадавшего из зоны высокой температуры, осторожно снять с поверхности тела нагретую одежду, обувь. Затем пораженное место нужно смочить 2%-ым раствором перман-

ганата калия, закрыть ожоговую поверхность сухой асептической повязкой или чистой хлопчатобумажной тканью. Ожоги полости рта промыть слабым раствором пищевой соды. Далее пострадавшего уложить в удобное положение, тепло укрыть, дать выпить обезболивающего средства.

9. При ожоге тела кислотами или щелочами промыть обожженное место сильной струей воды в течение 15 минут, а затем нейтрализовать соответственно 1%-ым раствором гидрокарбоната натрия или 1%-ым раствором уксусной кислоты, после чего смазать место ожога противоожоговым средством.
10. При ожогах глаз кислотой их промыть обильной струей воды, а затем 3% раствором бикарбоната натрия. Если глаза обожжены едкими щелочами, их также промыть струей чистой воды. Затем глаза промыть изотоническим раствором хлорида натрия.
11. При химических ожогах полости рта кислотами его прополоскать 5% раствором соды, при ожогах полости рта щелочами его прополоскать 3% раствором уксусной кислоты.
12. При ожоге фенолом побелевший участок кожи растереть глицерином, обмыть водой и наложить ватный тампон, смоченный глицерином.
13. При порезах в первую очередь удалить пинцетом из ранки осколки стекла, края раны обработать спиртовым раствором йода, остановить кровотечение тампоном, смоченным 3%-ым раствором перекиси водорода и, положив на рану стерильную повязку, забинтовать. При венозном кровотечении достаточно поднять раненую поверхность вверх или наложить на рану давящую повязку или жгут выше места ранения, забинтовать и отправить в травмпункт.
14. При отравлении лабораторными газами (бромом, аммиаком и др.) пострадавшего немедленно вывести на чистый воздух, уложить на спину, а при необходимости сделать искусственное дыхание и дать кислород.

15. При поражении электрическим током необходимо немедленно обесточить пострадавшего путем выключения тока из всей сети или при помощи сухой одежды, веревки, палки, доски, каната, при этом обязательно надеть резиновые или диэлектрические перчатки. Во всех случаях поражения электрическим током обязательно вызвать врача независимо от состояния пострадавшего.
16. В тяжелых случаях травматизма вызвать скорую медицинскую помощь и отправить пострадавшего в больницу.