

# **МЕТОДЫ ПРОБООТБОРА И ПРОБОПОДГОТОВКИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ПОЧВ И ГРУНТОВ**

*Лекция 10-11.*

*ИСО 5667-15 «Руководство по отбору проб донных отложений и илистых проб».*

*ГОСТ 17.4.3.01-83. «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб».*

*ГОСТ 17.4.4.02-84. «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа».*

# ЛИТЕРАТУРА

## МОНИТОРИНГ И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебное пособие

В ДВУХ ЧАСТЯХ

В. Н. Майстренко, Н. А. Клюев

## ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ



БИНОМ

Г.С. ФОМИН, А.Г. ФОМИН

## ПОЧВА

Контроль качества  
и экологической безопасности  
по международным стандартам

СПРАВОЧНИК

МОСКВА

МЕТОДЫ В ХИМИИ

## Ю.А.КАРПОВ А.П.САВОСТИН МЕТОДЫ ПРОБООТБОРА И ПРОБОПОДГОТОВКИ



## ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Книга 1

Общие  
вопросы.  
Методы  
разделения

Д.С. Орлов  
Л.К. Садовникова  
Н.И. Суханова

## Химия почв

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
БИНОМ



## ПРОБОПОДГОТОВКА В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Другов Ю.С.  
Родин А.А.

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ 2002

## ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПОЧВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
БИНОМ



# Донные отложения

Донные отложения отбирают для определения характера, степени и глубины проникновения СОЗ в них, изучения закономерностей процессов самоочищения водоемов, выявления источников их вторичного загрязнения и учета воздействия антропогенных факторов на водные экосистемы [62]. Проба должна представлять водный объект или часть его за определенный промежуток времени. В водоемах и реках точки отбора проб выбирают с учетом распределения донных отложений и их перемещения. В частности, отбор проб обязателен в местах максимального накопления донных отложений (места сброса сточных вод и впадения боковых притоков, приплотинные участки водохранилищ), а также в местах, где обмен загрязняющими веществами между водой и донными отложениями наиболее интенсивен (судоходные фарватеры рек, перекаты, участки волнений и др.). При оценке влияния сточных вод на степень загрязнения донных отложений и динамики накопления загрязняющих веществ пробы отбирают выше и ниже мест сброса в характерные периоды гидрологических режимов водных объектов.

# Донные отложения

- В водоемах и водотоках точки отбора проб выбирают с учетом распределения донных отложений и их перемещения.
- Отбор таких проб обязателен в местах максимального накопления донных отложений, и в местах наиболее интенсивного обмена загрязняющими веществами между водой и донными отложениями.
- Отбираются пробы из верхнего слоя или послойно.

# РУКОВОДСТВО ПО ОТБОРУ ПРОБ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ИЛИСТЫХ ПРОБ

ИСО 5667-12 устанавливает правила отбора проб донных отложений в реках, потоках, озерах, эстуариях и гаванях. Требования стандарта можно применять при отборе отложений в промышленных стоках и донных отложений в морях и океанах.

Отбор проб проводят для решения следующих задач:

изучение донных отложений водной системы;

мониторинг изменения состава отложений;

изучение химического состава отложений;

изучение геологического состава отложений и др.

Отбор проб проводят с применением различного оборудования в зависимости от целей отбора. Обычно применяют системы самозакрывающихся черпаков, которые берут пробы толщиной слоя от 5 до 50 см. Но в этом случае могут быть потеряны верхний слой и мелкие фракции пробы. Применяют также бурильные устройства для отбора цилиндрических проб. Если слой отложения топкий, то при бурении применяют трубы большого диаметра для взятия пробы большей площади. Ручные бурильные устройства дают возможность отбирать пробы глубиной до 2 м. Стандарт рекомендует также применение автоматизированных пробоотборников ударного действия различной конструкции.

Отобранные пробы хранят и транспортируют в анаэробных условиях. Пробы обычно хранят в стеклянных контейнерах при температуре около 4°C. При длительном хранении проб (более месяца) их замораживают, но при этом следует учитывать влияние низких температур на структуру коллоидов пробы.

ИСО 5667-17 устанавливает требования к отбору проб взвешенных веществ с целью контроля и исследования качества пресной воды в реках и потоках. Некоторые требования стандарта применимы к исследованию пресноводных озер и мест затопления. Стандарт учитывает важную роль взвешенных веществ в текущей воде, особенно ила и глины как источника питательных веществ (особенно фосфора), следов металлов и некоторых органических соединений. В стандарте подробно описаны требования как к простейшим пассивным пробоотборникам взвешенных веществ (типа мешков-ловушек), так и активным пробоотборникам (насосы, центрифуги).

На небольших реках (менее 10 м по ширине) насос-пробоотборник размещают приблизительно на глубине 0,5 м от поверхности воды по середине реки или в зоне максимальной скорости течения воды. На больших реках отбор проб проводят в нескольких местах поперек реки на разных глубинах.

# Оборудование для пробоотбора донных отложений

## Дночерпатели



АООС. ЛК. № 10-11. Попова  
Л.Ф.

# Пробоотборники донных отложений



Драги

Стратиметры



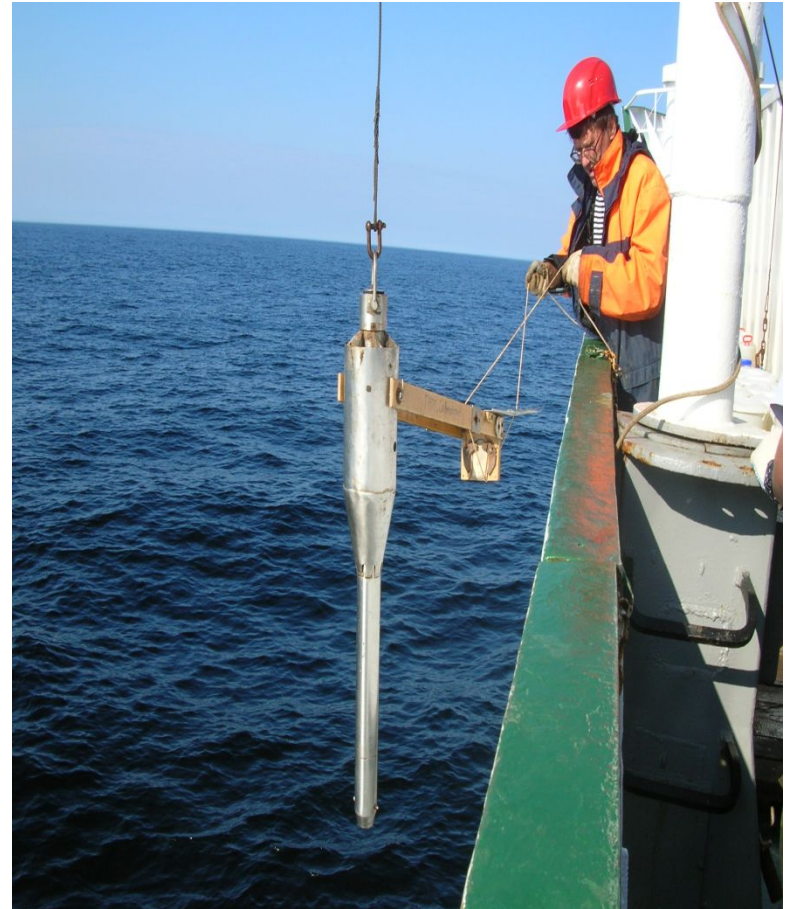
АООС. ЛК. № 10-11. Попова  
Л.Ф.



# Пробоотборники донных отложений



Донный  
пробоотборник  
BTMS 102



Трубка ударного типа

АФЭС. ЛК. № 10-11. Трубка  
Л.Ф.

Трубка Неимисту

# Руководство по обработке проб илистых отложений и осадков

Международный стандарт ИСО 5667-15 устанавливает требования по хранению, консервированию и обработке проб илистых отложений и осадков сточных вод и вод водохозяйственных объектов, суспензий, осадков соленых и пресных вод для последующего анализа.

Выбор метода хранения проб должен начинаться до отбора образцов. Все методы хранения до некоторой степени оказывают влияние на образец, и выбор способа консервирования зависит, главным образом, от цели отбора образцов. Важно, чтобы можно было распознать воздействие, которое методы хранения и консервирования могут оказывать на пробу.

Пробы ила и осадков с момента отбора подвергаются химическим, физическим и биологическим изменениям. Обработка, консервирование и хранение проб должны быть проведены таким образом, чтобы путем снижения химической и/или биологической активности и предотвращения загрязнений свести к минимуму изменения в составе пробы. Для представительной оценки илистых отложений и осадков часто требуется особая техника консервирования. Не существует одного метода консервирования, применимого ко всем составляющим. Технику консервирования и обработки определяют программа отбора и применяемые аналитические методы.

Химическое исследование позволяет определить природу и количество абсорбированных или адсорбированных илом или осадком веществ. На распределение химических веществ между твердой и водной фазами влияют несколько факторов, такие как размер частиц, количество органического материала, рН, окислительно-восстановительный потенциал или минерализация. Целью отбора проб может быть изучение этих факторов и, следовательно, необходимо принять во внимание требования к способам консервирования, предъявляемые аналитическими методами. Настоящее руководство относится к определению компонентов в сумме отдельных фаз ила или осадка, если не указано иначе. Консервирование проб методом быстрого замораживания может вызвать перемещение загрязнений из-за разрушения клеток, тогда как отсутствие стабилизации проб может привести к непрерывному микробиологическому переносу основных загрязнителей. Вдобавок к биоразрушению органических веществ, основным механизмом потерь летучих компонентов во время обработки проб является испарение.

Пробы, не содержащие кислорода, требуют соответствующих методов консервирования — обработки без доступа кислорода. Там, где невозможно охлаждение проб во время сбора жидких илистых отложений, в частности, при высокой температуре воздуха, консервирование проб для определения сульфида можно осуществить путем увеличения рН выше 10,5. Анализ следует все же проводить как можно скорее после отбора проб. Высушивание, замораживание и сушка с замораживанием бескислородных проб изменяет места связей, например, тяжелых металлов, делая невозможным более детальное исследование связанных форм.

При отборе проб потенциально опасных илистых отложений или осадков необходимо соблюдать меры техники безопасности. Для защиты от патогенных организмов или загрязняющих веществ следует пользоваться респираторами, защитными очками и перчатками. При первичном вываривании ила образуется метан, который при наличии искры может вызвать возгорание или взрыв. Контейнеры следует заклеить липкой водонепроницаемой лентой, чтобы свести к минимуму разрушение контейнера в случае взрыва. Во время отбора, транспортирования и анализа образцов ила следует принять меры для предотвращения образования давления газа в контейнере. Если требуется длительное хранение, то во время и после транспортирования, возможно, появится необходимость стравливать газ вручную.

Контейнеры для проб должны быть сделаны из материалов, сохраняющих природные свойства как пробы, так и ожидаемых загрязнителей. Следует также уделить значительное внимание устойчивости проб к очистке от загрязнений или утилизации. Ярлыки контейнеров должны выдерживать вымачивание, сушку и замораживание, не расслаиваться и не делаться неразборчивыми. Система маркировки должна быть водозащитной для использования в поле.

Для каждого исследования применяется особая обработка проб. Часто требуются манипуляции для выделения из образцов составляющих для определения токсичности и лабораторных экспериментов. Гомогенизация перемешиванием, просеивание, разбавления для определения концентрационных эффектов, добавление консервантов — все это усложняет оценку исходного состояния. Следовательно, в отчете об отборе проб должна быть указана вся информация относительно обработки и хранения пробы.

Пробу отбирают достаточного объема для:  
отбора отдельных меньших проб для каждого типа исследований;  
повторения анализа в случае замеченной ошибки или для проверки выполнения требований контроля качества при анализе дубликатов проб;  
приготовления составных проб; например, из ежедневных аликвотных частей ила сточных вод (законсервированных подходящим способом) составляют пробу для анализа за месяц.

Поскольку первые несколько часов после отбора являются критическими в отношении изменений, которые могут произойти в пробе, стадия консервирования должна следовать, по возможности, непосредственно за отбором. Никаких универсальных рекомендаций по технике консервирования или хранения дать нельзя. Метод для одной группы анализов может противоречить другим анализам. Чтобы разрешить эту проблему, следует отбирать достаточно большой объем пробы, что позволит применять для каждого конкретного вида исследований необходимые методы консервирования и хранения.

Охлаждение до температуры 2-5°C рекомендуется в качестве основного метода консервирования. Замораживание или добавление химикатов рекомендуется для определения органических составляющих. Для определения размеров частиц или биологических исследований пробы следует охлаждать до температуры от 2-5°C, никогда не замораживая и не высушивая. Все методы консервирования следует проводить в поле до транспортировки.

Если окончательное консервирование невозможно провести в поле, то для сохранения целостности собранного материала пробы транспортируют в теплоизолирующих контейнерах, заполненных льдом. Чтобы избежать потерь летучих компонентов, контейнеры должны быть заполнены пробой доверху. Перед тем как контейнер будет закрыт крышкой или запечатан, проба должна его переполнять. Температура является наиболее важным фактором воздействия на образец, начиная с момента отбора, на протяжении обработки и вплоть до окончательного анализа. Охлаждение легко осуществить с помощью холодильников и льда. Пробы, которые нужно заморозить, можно просто поместить в холодильник с сухим льдом. Любое отклонение следует отразить в отчете об отборе проб.

Промежуток времени между отбором пробы и анализом должен быть как можно короче. Консервирование и хранение — это две связанные между собой области обработки пробы. Чтобы предотвратить возможные потери летучих веществ и свести к минимуму изменения по биологическим причинам, пробы транспортируют и хранят при температуре 2-5°C. Используют стеклянные контейнеры, принимая меры предосторожности против образования и выделения газа. Если ожидается, что следы органических веществ будут испаряться, то контейнеры следует время от времени открывать во время хранения, чтобы снизить давление. Чтобы избежать риска взрыва из-за газообразования, ферментирующиеся пробы (или почти полностью органического происхождения), по возможности, не следует хранить в стеклянных контейнерах, если они специально не обработаны для придания биологической инертности. Хранение следует осуществлять в темноте во избежание роста морских водорослей и возбуждения другой биологической активности.

## МЕТОДЫ КОНСЕРВАЦИИ И ХРАНЕНИЯ ПРОБ ОСАДКОВ И ИЛА

Исследуемый параметр	Вид сосуда*	Метод консервации	Условия хранения	Продолжительность хранения	Международный стандарт
Кислотность	П или С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	14 дней	
Щелочность	П или С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	14 дней	
pH	Устройство для отбора	Влажный ненарушенный образец	Анализ проводят в поле	—	
pH (с коррекцией температуры)	П или С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	24 ч	ИСО 10390
Проводимость	П или С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	24 ч	ИСО 11265
Азот по Кьельдалю	П или С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	1 мес.	ИСО 11261
Аммонийный азот	П или С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	Как можно короче	ИСО 13878
Общий осадок	С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	8 дней	
Анионы (например, сульфат)	П или С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	28 дней	ИСО 11048
Нитрат	П или С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	2 дня	ИСО 14256
Нитрит	П или С	Охлаждают до 2-5°C	Охлаждают до 2-5°C и хранят в темноте без доступа воздуха	Как можно короче	
Сульфид	П или С	Охлаждают до 2-5°C, pH > 10,5	В темноте без доступа воздуха	Как можно короче	
Фосфор	С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	1 мес.	ИСО 11263
Ортофосфат	С	Охлаждают до 2-5°C	В темноте без доступа воздуха	2 дня	ИСО 11262

Почва загрязняется токсичными химическими веществами, поступающими из сточных вод, промышленных выбросов в атмосферу и выхлопных газов автотранспорта, а также пестицидами, применяемыми для обработки растений. Значительный вклад в загрязнение почвы вносят бытовые и промышленные свалки, на которых скапливаются отходы, опасные для живых организмов и растений. В России на свалках, в могильниках и отстойниках находится 44 млрд т отходов, из которых почти половина относится к опасным отходам\*.

От автотранспорта (выхлопные газы двигателей и продукты истирания автомобильных покрышек) в воздух и почву поступают канцерогенные вещества. Автомобильное топливо, содержащее этилированные присадки и хлорорганические соединения, а также промышленные выбросы хлорфенола и выбросы мусоросжигательных заводов загрязняют воздух и почву диоксинами. В США ежегодные выбросы в атмосферу токсичных веществ от одного автомобиля составляют 338 кг, а в России — 1200 кг.

Потенциальную опасность для всего живого представляют большие количества отравляющих веществ, накопленные за предыдущие годы и хранящиеся на складах на территории России более 50 лет. Только в одной Курганской области (где весной 2004 г. были обширные пожары) хранится более 5000 т опаснейших ОВ нервно-паралитического действия. Это количество составляет около 14% всех ОВ на территории России\*\*.



# Эколого-химическая характеристика почвы

Почва является одним из важнейших объектов окружающей среды, дающим более 90% продуктов питания и сырья для производства самой разнообразной продукции.

Сама почва имеет сложный химический состав, причем содержание органических веществ в почве колеблется от  $< 2\%$  до  $20\%$  в болотистых почвах. Органические вещества подразделяют на негуминовые вещества и гумус. Негуминовые вещества включают не полностью разложившиеся остатки растений и животных, жиры и дубильные вещества, пектины и гемицеллюлозу, сахара и соответственно полисахариды, легко разлагаемые и поэтому не попадающие под понятие «гумус».

Гумус определяется как комплексная и довольно устойчивая смесь коричневых или темно-коричневых аморфных коллоидных материалов, которые образуются из тканей многочисленных отмерших организмов вещества — из остатков разложившихся растений, животных и микроорганизмов. Своеобразные физико-химические свойства делают гумус важнейшим компонентом почвы, определяющим ее плодородие; он служит источником азота, фосфора, серы и микроэлементов для растений. Кроме того, гумус повышает катионообменную емкость, воздухопроницаемость, фильтруемость, влагоемкость почвы и препятствует ее эрозии [1].

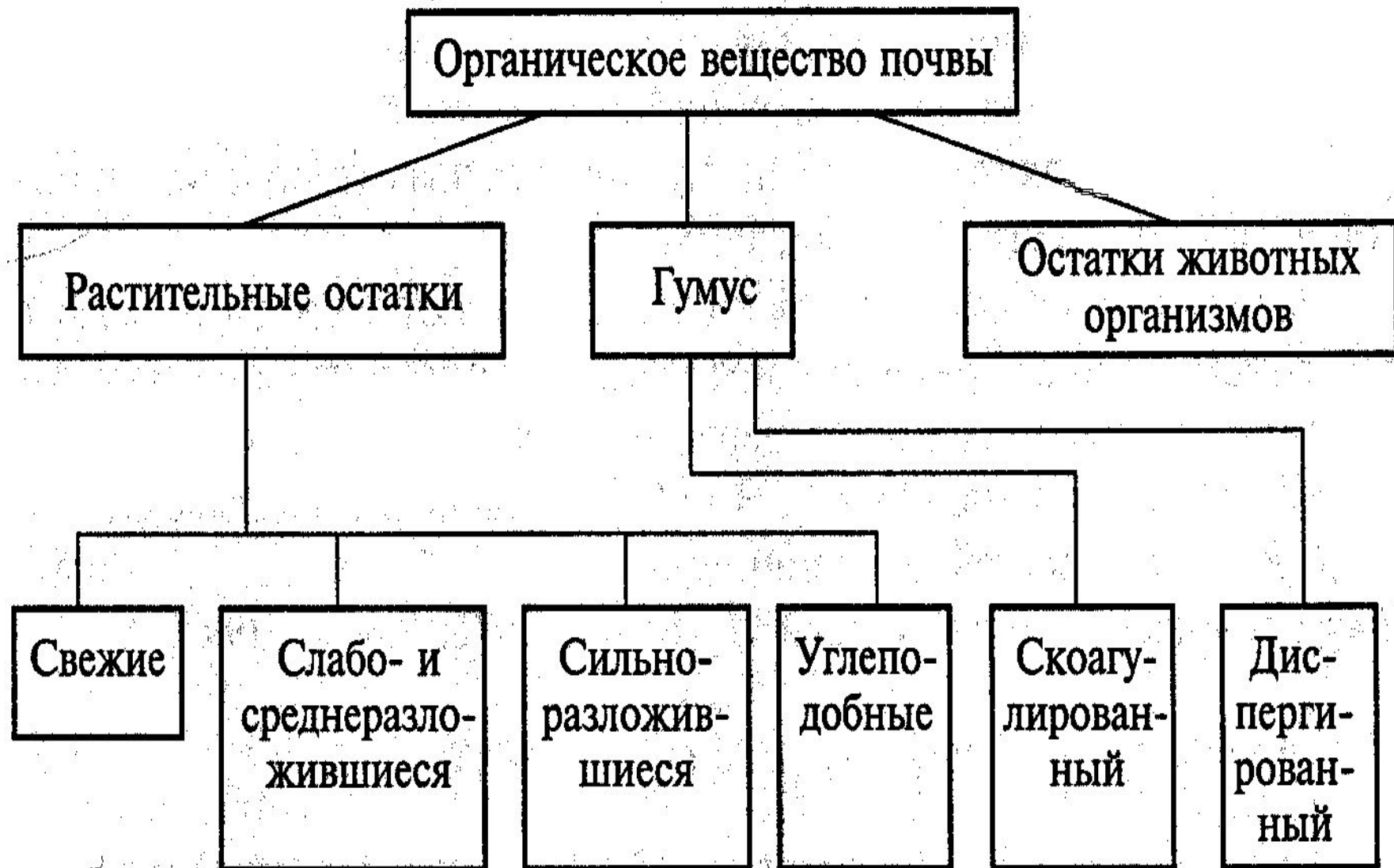


Рис. 4. Общая группировка видов органического вещества в почвах [по: Парфенова, Ярилова, 1977].



Рис. 36. Номенклатурная схема органического вещества почв (по Орлову)

# Неспецифические органические вещества почвы

- Лигнин;
- Флавоноиды и дубильные вещества;
- Пигменты;
- Липиды;
- Углеводы;
- Азотсодержащие соединения;
- Фосфорорганические соединения.

Эколого-химическая характеристика качества почвы определяется важнейшими для практического использования химическими данными, такими как общее содержание органических соединений (гумуса), азота (аммонийного, нитратного и связанного с органикой), связанной угольной кислоты (карбонаты кальция и магния), питательных веществ для растений — кальция, магния, калия, фосфора, микроэлементов, а также способностью к их биологическому усвоению. При определении качества почвы играют роль и более простые характеристики, например механический и фракционный состав, значение рН, сухой вес, удельный и насыпной вес, влагоемкость, гигроскопичность, теплота смачивания, объем пор и ионообменная емкость [1].

В почве происходят сложные физико-химические, биологические и другие процессы. Так, под воздействием одних микроорганизмов, хотя и очень медленно, окисляется оксид углерода, под воздействием других — разрушаются стойкие инсектициды, и т. д. В отличие от других объектов окружающей среды (воздуха, воды), где протекают и процессы самоочищения, почва обладает этим свойством в незначительной мере. Более того, для некоторых веществ, в частности, для тяжелых металлов, почва является емким акцептором. Тяжелые металлы прочно сорбируются и взаимодействуют с почвенным гумусом, образуя труднорастворимые соединения. Таким образом идет их накопление в почве. Наряду с этим в почве под воздействием различных факторов происходит постоянная миграция попадающих в нее веществ и перенос их на большие расстояния.

## Участие микроэлементов в важнейших почвенных процессах (по В.А. Ковде)

Процесс	Почвы или почвенные образования	Накапливающиеся микроэлементы
Малый биологический круговорот	Растительный опад свежий или частично разложившийся	Mo, Zn, Cu, Co, B, I, Br, Se, Ni, U, Ba, Mn, Sr, V
Синтез гумуса	Гуминовые вещества	B, I, Mn, Co, Cu, Mo, Zn, Ni, Pb, Br, F
Образование глин и синтез коллоидов	Высокодисперсная часть почвы	Mn, Fe, Cu, Co, V, Cr, Ni, Mo, Li, Rb, Cs, Ba, Sr, Pb, Zn, Mn, V, I, B
Иллювиирование	Иллювиальные горизонты	Cu, Ni, Co, V, Cr, Zn, Mo, B
Оглеение	Глеевый горизонт	Mn, Co, Cu, V
Гидрогенная аккумуляция	Северные луговые почвы	Mn, Cu, Ni, V, Co, B
	Южные луговые почвы	Ba, Sr, B
	Солончаки	B, I, F, Li, Rb, Cs, Zn, Ca, Co
	Тропические латериты	Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu

# Техногенное загрязнение почв

В последнее столетие к потере почвенного плодородия вследствие ее истощения и эрозии прибавилось техногенное загрязнение почвы.

В среднем по России около 12% проанализированных проб почвы не отвечало гигиеническим нормативам по санитарно-химическим показателям, из них в 2% обнаружено повышенное содержание пестицидов и в 15% — тяжелых металлов; 18% проб почвы не отвечало гигиеническим нормативам по микробиологическим показателям [3].

По степени опасности химические вещества антропогенного происхождения подразделяют по ГОСТ 17.4.1.02 на три класса:

- 1 — вещества высокоопасные;
- 2 — вещества умеренно опасные;
- 3 — вещества малоопасные.

К первому классу опасности относятся мышьяк, кадмий, ртуть, селен, свинец, цинк, фтор, бензо(а)пирен, ко второму классу — бор, кобальт, никель, молибден, медь, сурьма, хром, к третьему классу — барий, ванадий, вольфрам, марганец, стронций, ацетофенон.

Процесс отравления почвы выбросами заводов и фабрик, тепловых электростанций, вносимыми без меры удобрениями и пестицидами существенно отличается от загрязнения воды и воздуха. Воду и воздух современными технологиями можно очистить, а полностью обезвредить зараженную землю практически невозможно.

Тяжелые металлы (табл. 1.3), как правило, накапливаются в почвенной толще, особенно в верхних гумусовых горизонтах. Период полуудаления тяжелых металлов из почвы (выщелачивание, эрозия, потребление растениями, дефляция) составляет в зависимости от типа почвы для [4-6]:

цинка	70-510 лет;
кадмия	13-110 лет;
меди	310-1500 лет;
свинца	740-5900 лет.

Загрязняющие почву вредные вещества могут переходить в воду (например, щелочные металлы, которые содержатся в почве в виде хорошо растворимых соединений), в растения и, следовательно, в организм животных. Эти вещества перемещаются с грунтовыми и дождевыми водами, при таянии снега. Нельзя также исключить перенос водой и ветром на большие расстояния опавших листьев, содержащих тяжелые металлы и другие токсичные вещества. Наконец, с пылью от загрязненной почвы также могут переноситься на большие расстояния вредные вещества. Степень вреда, наносимого людям загрязнениями, зависит от способности растений поглощать загрязняющие почву вещества [1—3].

В почву вредные вещества могут попадать различными путями: из атмосферы в виде грубодисперсных фракций аэрозолей, входящих в состав выбросов промышленных предприятий, а также с дождем и снегом. С атмосферными осадками могут выпадать азотная и серная кислоты, сульфаты, нитраты и прочие вещества, в результате чего происходит подкисление почвы. Наряду с этим наблюдается и подщелачивание почв вокруг металлургических предприятий, особенно вокруг алюминиевых заводов и ТЭС на расстоянии до 10—12 км от источников выбросов. В первую очередь это вызвано оседанием грубодисперсных фракций аэрозолей. Загрязняющие вещества могут быть внесены в почву и в виде удобрений, а также при поливе загрязненной водой. При этом с оросительной водой часто переносятся загрязненные илы, шлаки и шламы, содержащие вредные вещества, в частности, тяжелые металлы [3].



Источники загрязнения	Тип производства	Коэффициент концентрации (Кс)*	
		от 2 до 10	более 10
Машиностроительная и металлообрабатывающая промышленность	Предприятия с термической обработкой металлов (без литейных цехов)	Свинец, цинк	Никель, хром, ртуть, олово, медь
	Производство свинцовых аккумуляторов	Свинец, никель, кадмий	Сурьма, свинец
	Производство приборов для электронной и электротехнической промышленности	—	Сурьма, цинк, висмут
Химическая промышленность	Производство суперфосфата	Стронций, цинк, фтор	Редкие земли, медь, хром, мышьяк
	Производство пластмасс	—	Иттрий, серебро
	Производство цемента	—	Ртуть, стронций, цинк
	Производство бетонных изделий	—	—
Полиграфическая промышленность	Шрифтолитейные заводы, типографии	—	Свинец, цинк, олово
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
Сточные воды для орошения	—	Свинец, цинк	Медь

\*Кс — коэффициент концентрации химического элемента определяется отношением его реального содержания в почве (С) к фоновому (Сф)

Почва является эффективным поглотителем многих химических веществ. Они обычно удерживаются в поверхностном, плодородном слое. Среди таких веществ особое место занимают пестициды. Пестициды можно найти практически повсюду в окружающей среде, в том числе и в районах, где их никогда не применяли. Они переносятся ветром, водой, попадают туда с продуктами питания и фуражом. Устойчивость пестицидов в значительной степени зависит от типа почвы. Тяжелые глинистые почвы удерживают их дольше, чем легкие песчаные. Между тем, все они обладают весьма токсичными свойствами, и контроль за их содержанием в почве имеет большое значение для охраны здоровья [3].

Качественные и количественные изменения при длительном пребывании в почве посторонних органических химических веществ и механизмы их перераспределения в почве до настоящего времени почти не изучены ни для одного такого вещества. Тем не менее установлено, что в процессе превращения органических веществ в почве большую роль играют как абиотические, так и биотические реакции, протекающие под воздействием находящихся в почве живых организмов, а также свободных ферментов. Лучше всего изучено поведение в почве наиболее токсичных загрязнителей, таких как ксенобиотики (например, пестициды), хлоранилины, фенолы и др. [1].

На рис. 1.1 схематически показаны процессы и реакции загрязняющих почву пестицидов (продукты нефтехимического производства), кинетика превращения которых в почвенных системах пока еще не изучена.

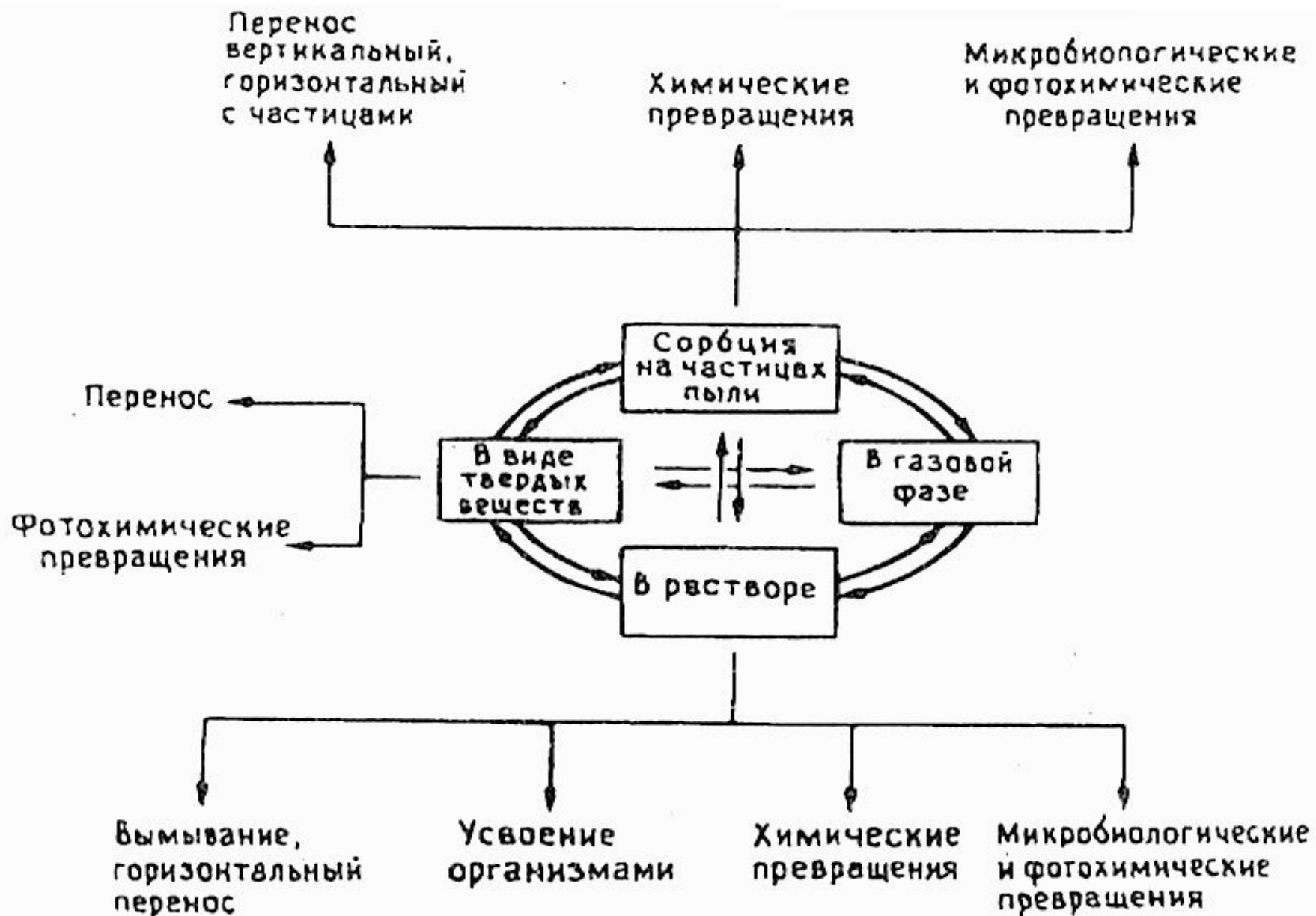


Рис. III.1. Поведение ксенобиотиков (пестицидов) в почве [1].

# Требования к методам отбора проб

Результаты любого анализа почвы зависят от правильного отбора проб и предварительной их обработки.

ИСО 10381-1 устанавливает основные принципы, которые должны соблюдаться при составлении программ отбора проб с целью:

- а) контроля качества данной почвенной системы для принятия оперативных мер по предотвращению ее загрязнения;
- б) контроля качества почвы, предназначенного для обнаружения изменений долгосрочного характера;
- в) идентификации источников загрязнения.

Перед внедрением программы отбора проб очень важно определить задачи отбора и, исходя из них, основные факторы, которые следует принимать во внимание при определении места, частоты, длительности, способа отбора и обработки проб, а также при выборе оборудования для проведения анализа. Следует принимать во внимание желаемый уровень точности, а также метод фиксирования результатов, максимальные и минимальные результаты. Кроме того, следует установить перечень определяемых параметров. Должны также быть определены методы проведения анализов, поскольку они взаимосвязаны с техникой безопасности при отборе проб и технологией подготовки их к анализу.

Отбор проб почвы проводят, как правило, на исследуемой территории с одинаковым уровнем загрязнения. При необходимости проводят полевое описание проб согласно приложению 4. При общем загрязнении почв места отбора проб намечают по координатной сетке, указывая их номера и координаты. На почвах, загрязненных равномерно, места отбора намечают по координатной сетке с равными расстояниями.

# РУКОВОДСТВО ПО ПОЛЕВОМУ ОПИСАНИЮ ПОЧВ

Традиционное описание почв с целью оценки их агрохимического состояния и плодородия в настоящее время следует дополнить оценкой их экологического состояния с целью:

- идентификации техногенного загрязнения почвы;
- оценки ухудшения качества почвы из-за ее загрязнения;
- прогнозирования поведения загрязняющих веществ;
- оценки последствий интенсивного землепользования [1-3].

Международный стандарт ИСО 11259 устанавливает руководство по полевому описанию почвы и экологического состояния окружающей среды. Стандарт разработан с учетом требований ФАО.

## Общая характеристика

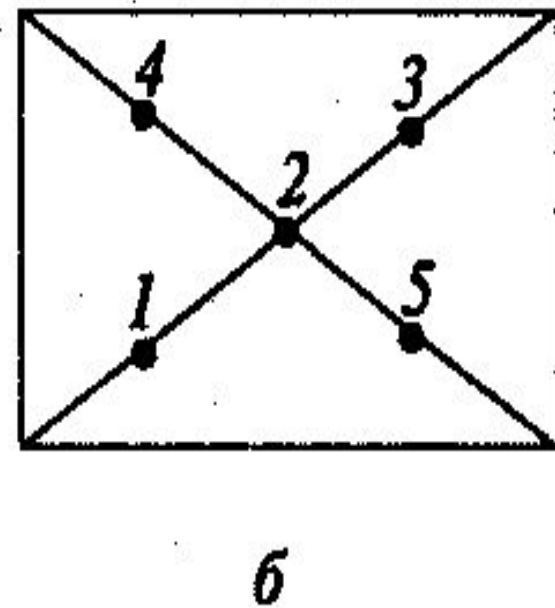
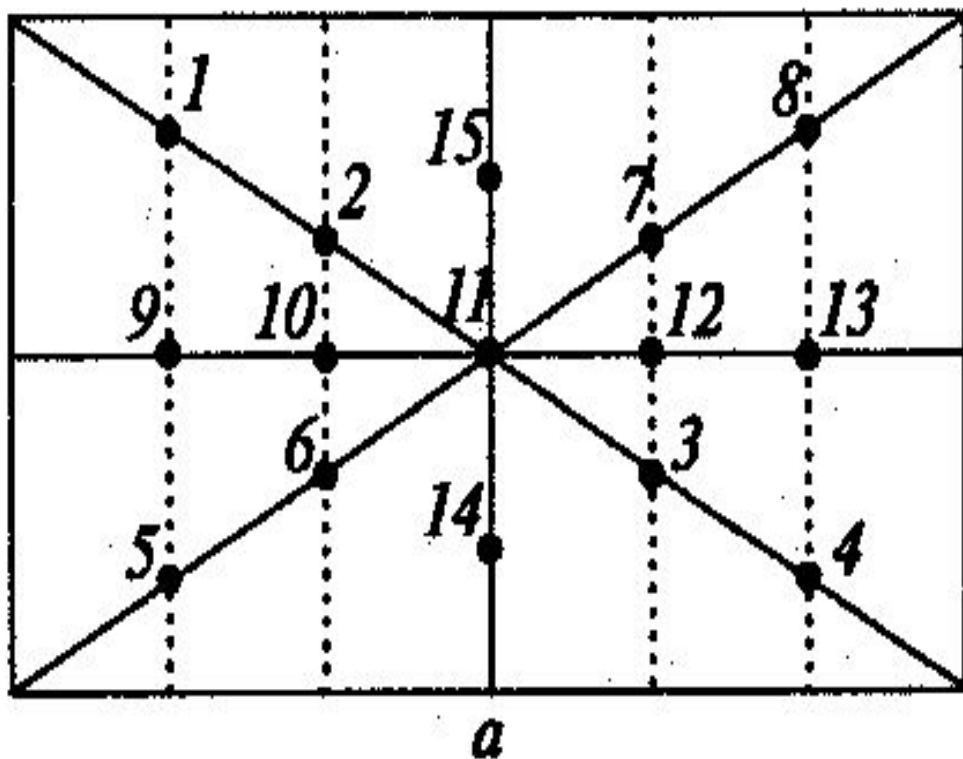
При описании почв необходимо привести:

- общие данные;
- данные обследования;
- номер профиля;
- номер съемки или код;
- местоположение;
- наименование страны (код по стандарту ИСО 3166, например Россия — RU, Украина — UA);
- наименование административной единицы (провинция, штат, регион, департамент, область, город и т.п.);
- код административной единицы (например, 50 — Московская область, 60 — Псковская область);
- общую характеристику окружающей среды;
- географические координаты;
- тип географической системы координат (градусы, национальные системы);
- местоположение (долгота, широта и др.);
- высоту над уровнем моря;
- дату отбора проб или посещения — год, месяц, день;
- наименование организации;
- ФИО исполнителя;
- адрес;
- номер телефона и факса;
- адрес электронной почты.

# **Техника почвенного пробоотбора**

**Точечные пробы отбирают на пробной площадке из одного или нескольких слоев или горизонтов «методом конверта» (см. далее), по диагонали или любым другим способом с таким расчетом, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для генетических горизонтов или слоев данного типа почвы.**

# Отбор проб почвы



«Метод конверта» (отбор проб по диагоналям)

# Особенности отбора почвенных образцов

- **Агрогенные почвы (пахотные).**
- **Агрогенные аккумулятивные почвы (орошаемые).**
- **Почвы лугов и пастбищ.**
- **Техногенные почвы.**
- **Городские почвы.**



Отбор проб проводят с учетом структуры почвы, неоднородности покрова, рельефа местности и климата, а также особенностей загрязнения на пробных площадках, закладываемых так, чтобы исключить искажение результатов анализа из-за влияния окружающей среды. При оценке общего загрязнения пробные площадки намечают по координатной сетке, указывая их номера и координаты. При локальном загрязнении для выбора пробных площадок применяют систему концентрических окружностей, расположенных на определенных расстояниях от источника загрязнения, указывая номера окружностей и азимуты мест отбора проб. В зависимости от целей размеры пробных площадок, количество и тип проб могут различаться. Обычно пробы отбирают с одной либо двух-трех площадок размером  $25 \text{ м}^2$  каждая. С каждой из них отбирают по пять точечных проб по типу конверта (по углам и в центре). Поскольку почвы состоят из трех разных слоев, называемых горизонтами, отбор проводят на глубинах 0–20, 20–40 и 40–60 см. Объединенная проба, состоящая из смеси проб, отобранных с разных горизонтов, должна иметь массу не менее 1 кг. Если обследуемый участок имеет различный рельеф, то объединенную пробу отбирают с каждого элемента рельефа.

Точечные пробы отбирают методом конверта, по диагонали или другим способом, исходя из того, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для генетических горизонтов. Объединенную пробу готовят из точечных проб. При определении в почве поверхностно-распределяющихся веществ (нефть, нефтепродукты, тяжелые металлы) точечные пробы отбирают послойно на глубине 0; 5 см и 5; 20 см массой до 0,2 кг. При анализе загрязнения почвы легколетучими или химически нестойкими веществами точечные пробы отбирают по всей глубине почвенного профиля и помещают в стеклянные емкости, герметично закрывающиеся крышками. Пробы анализируют в день отбора проб. При невозможности быстрого анализа пробы хранят в определенных условиях, описанных в методиках. При определении пестицидов пробы не следует хранить в пластмассовых емкостях. При необходимости длительного хранения (более месяца) проб в почву добавляют консервирующие средства, рекомендованные в каждом случае для конкретных веществ в методиках (формалин с хлоридом натрия, раствор хлороводородной кислоты и др.) [3].

Чаще всего пробы отбирают лопатой и помещают в мешочки из ткани. Если требуется изучение миграции загрязнителей по глубине почвы, применяют специальные буры или перфораторы. Отобранные пробы нумеруют и регистрируют в журнале, указывая место, горизонт и глубину отбора, рельеф местности, тип почвы, вид загрязнения и дату отбора. Затем пробы, освобожденные от камней и корней растений, рассыпают равномерным слоем на ровной поверхности и высушивают при комнатной температуре (в темноте) до воздушно-сухого состояния, после чего просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм и упаковывают в пакеты из плотной бумаги. Пробы, предназначенные для анализа на содержание летучих веществ, помещают в стеклянные банки с притертыми пробками. Для хранения проб почв, загрязненных ХОС и другими органическими загрязнителями, не следует использовать пластмассовые емкости. При необходимости в почвы добавляют консервирующие вещества, рекомендованные для каждой конкретной методики. Иногда почвы смешивают с безводным сульфатом натрия или другим инертным материалом.

Для определения влажности навеску почвы (15 – 50 г) помещают в химический стакан и доводят до постоянной массы. Гумусовые глинистые почвы с высокой влажностью высушивают при  $105 \pm 2$  °С в течение 8 ч. Для песчаных почв достаточно 3 ч. Загипсованные почвы сушат 8 ч при  $80 \pm 2$  °С.

# Пробоотборники почв и грунтов



Лопата



Нож



Шпатель



ТК. № 10-11. Попова  
Л.Ф.

# Почвенные буры, перфораторы и щупы

Пробоотборники переносные



Универсальный  
пробоотборник  
ALBTMS 1002



Пробоотборники для  
взятия проб с заданного  
уровня ALS 502 и ALS  
1002



SIMAS



АУС. Л

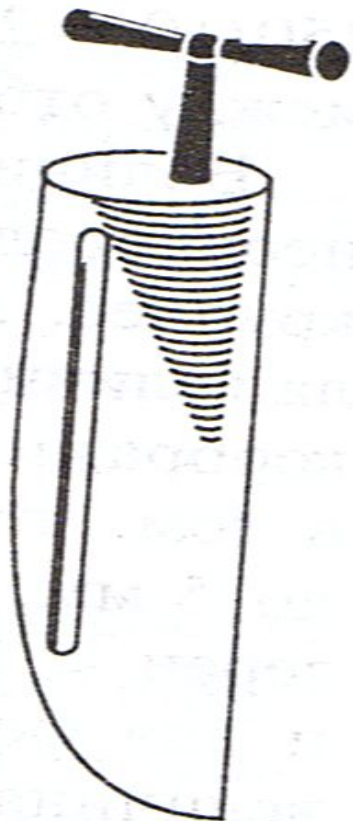
# Почвенные буры, перфораторы и щупы



Ручной пробоотборник для сыпучих веществ



# Другие пробоотборники



**Щуп для отбора проб сыпучих веществ**



**Пробоотборники грунтов**

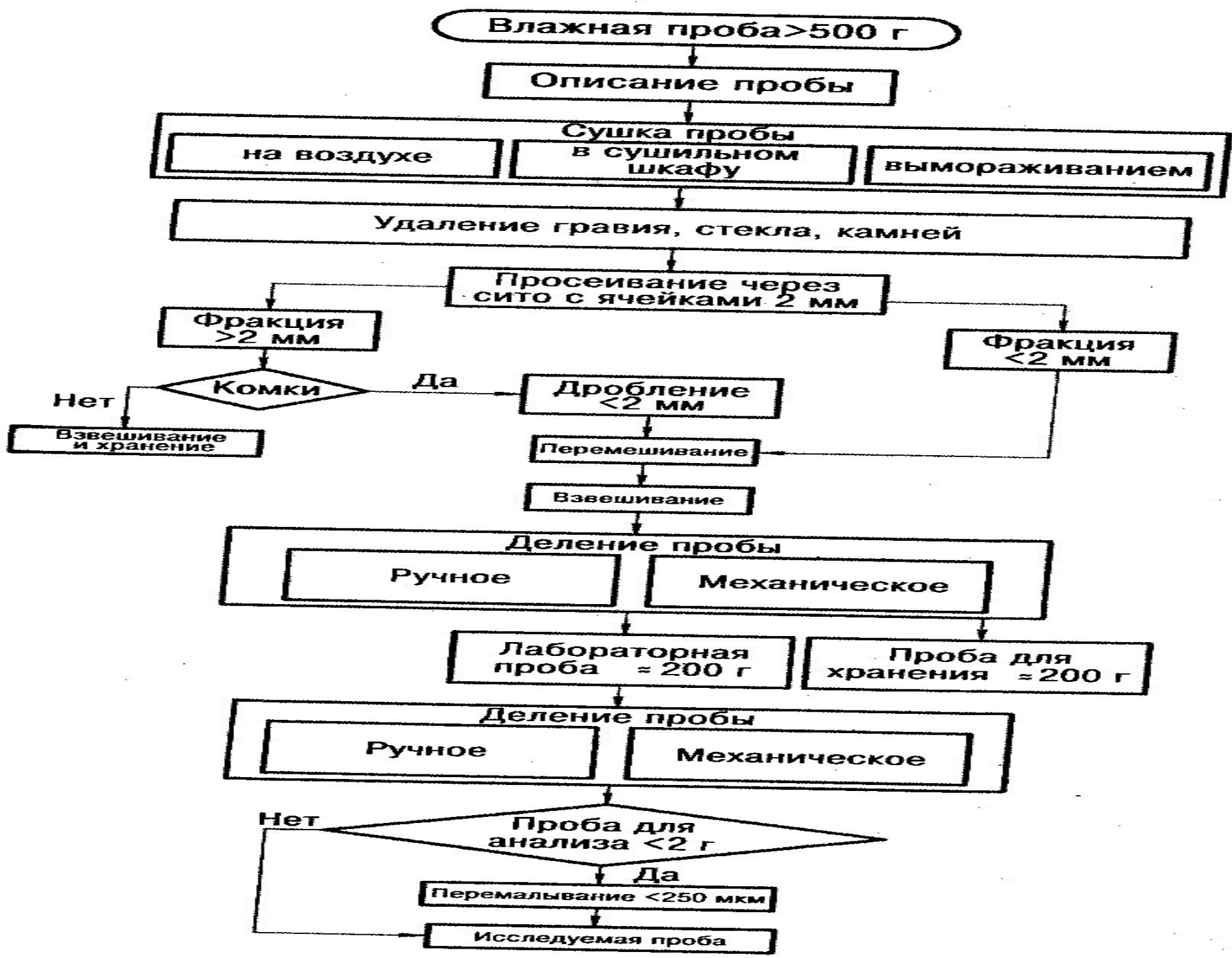


# Предварительная обработка проб перед физико-химическим анализом

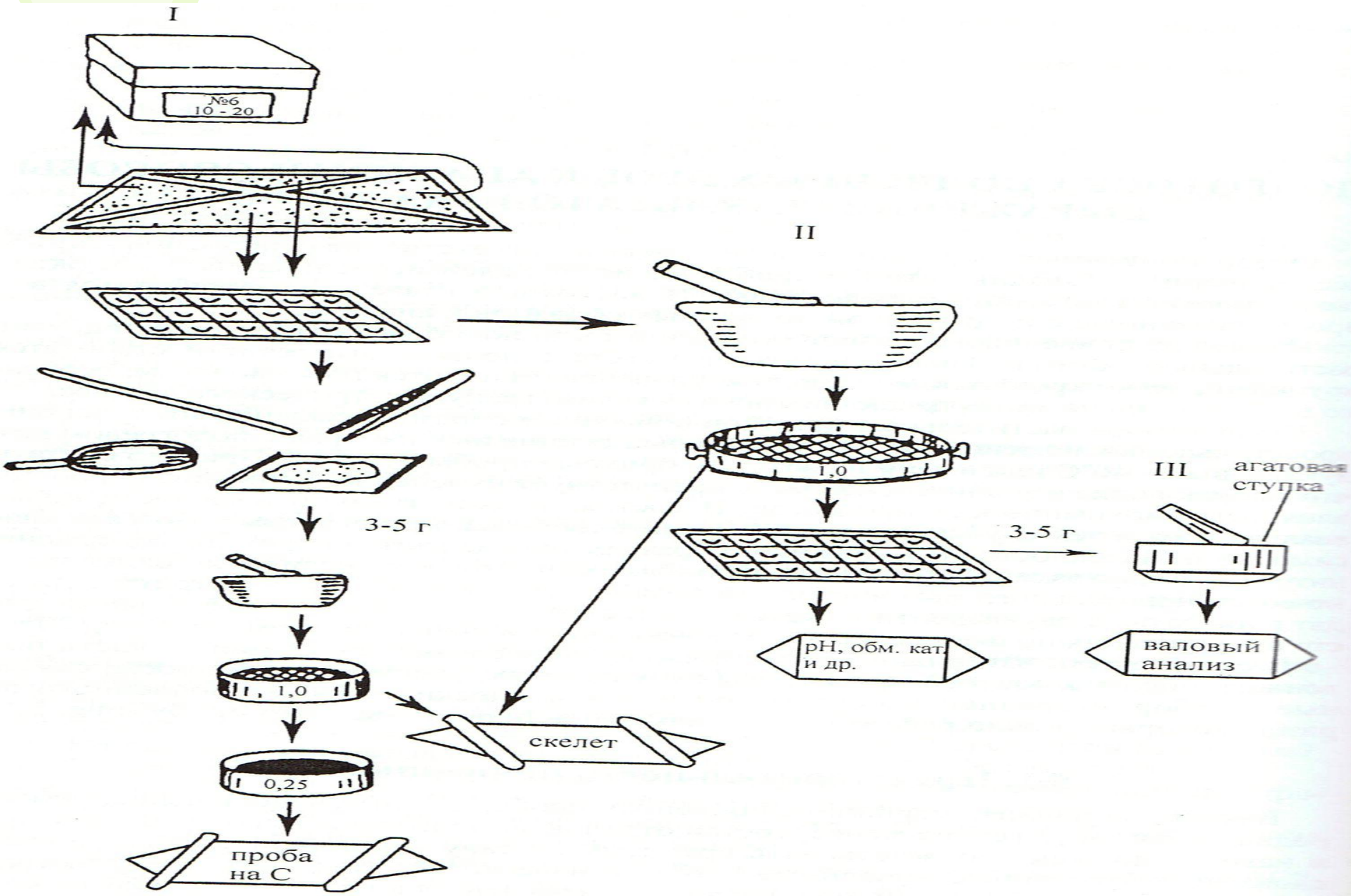
ИСО 11464 устанавливает 5 видов предварительной обработки проб перед физико-химическим анализом: сушка, дробление, просеивание, разделение и размалывание. В стандартах на конкретные методы физико-химического анализа устанавливают ограничение на применение некоторых видов предварительной обработки, если они влияют на результаты определения.

*Сущность метода* заключается в высушивании пробы почвы на воздухе или в сушильном шкафу при 40°С, или высушивании вымораживанием влаги. Высушивание пробы в сушильном шкафу предпочтительнее высушивания на воздухе.

После высушивания пробу, при необходимости, измельчают, просеивают и разделяют на фракции. Схема обработки пробы почвы приведена на рис.



# Первичная пробоподготовка почвы



# Извлечение загрязняющих веществ из почвы

- Термодесорбция;
- Жидкостная экстракция;
- Сверхкритическая флюидная экстракция;
- Экстракция субкритической водой;
- Экстракция в микроволновом поле;
- Парофазный анализ;
- Твердофазная микроэкстракция.

# **Артефакты в анализе загрязненной почвы**

**Артефакты следует искать на стадии извлечения загрязняющих веществ из матрицы. Это может быть:**

- Внесение посторонних примесей растворителем-экстрагентом;**
- Неравномерное извлечение загрязнений различной природы;**
- Разложение целевых компонентов при термодесорбционном их извлечении.**

Наиболее характерными артефактами при экстракционном извлечении токсичных веществ из почвы (экстрагенты — вода или органические растворители) являются внесение в пробу примесей из растворителя или неравномерное извлечение из почвы соединений различных классов. В случае, когда эта «неравномерность» достигает 50—60% и более, искажаются не только результаты количественного определения загрязнений, но также (и это главное) плохо экстрагирующиеся примеси могут «потеряться» на фоне значительно больших концентраций других компонентов, что приведет к существенному искажению идентификации загрязняющих почву веществ.

Поэтому при анализе сложных смесей загрязнений почвы (например, содержащих  $N_2$ ,  $NO_x$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $PH_3$ , углеводороды и сернистые соединения) следует или использовать термодесорбцию, или быть достаточно осмотрительными при выборе растворителя.



# Термодесорбция

**Основана на нагревании образца почвы, помещенного в стеклянный или стальной контейнер, до 150-300<sup>0</sup>С с одновременным пропуском через контейнер инертного газа и улавливанием десорбированных примесей в трубку с сорбентами (похожа на газовую экстракцию методом выдувания и улавливания примесей из воды).**

**Сорбенты: карботрапы, карбоксены и карбосивы.**

Как и в случае определения загрязнений воды, существует специальная техника газовой экстракции загрязнений почвы [21]. Термодесорбционные трубки заполняются сорбентами, способными улавливать широкий спектр различных ЛОС. Чаще всего предпочтение отдается таким сорбентам, как Карботрапы (графитированные сажи) или углеродные молекулярные сита (Карбоксены и Карбосивы). Для улавливания из почвы (с последующей термодесорбцией) малолетучих органических соединений  $C_5-C_{30}$  фирма Супелко [21] рекомендует стеклянные сорбционные трубки (11,5 см × 1–4 мм) с Карботрапом 370 зернением 60/80 меш — смесь Карбопаков F (40 мг), C (50 мг) и B (20 мг). Эти трубки имеют очень небольшой мертвый объем, а миграция аналита (концентрата) из адсорбента за период хранения минимальна.

После отбора пробы ЛОС из почвы эти трубки помещают в специальные контейнеры из инертного материала (стекла или нержавеющей стали) с тефлоновыми заглушками. Заглушки предохраняют аналит от внешнего загрязнения, проба сохраняется до анализа продолжительное время без изменений. При этом нет необходимости в интенсивной очистке или термодесорбционном извлечении примесей ЛОС, оставшихся от предыдущего эксперимента — трубка с сорбентом практически полностью «отдает» сконцентрированные в ней следовые количества ЛОС (максимальная температура десорбции 275°C).



# Оборудование для термодесорбции





# Жидкостная экстракция

- **Используется для извлечения из почв и твердых образцов малолетучих и нелетучих соединений.**
- **Главный «инструмент» ЖЭ – аппарат Сокслета.**
- **Преимущество – свободна от артефактов, связанных с термическим разложением пробы.**
- **Недостатки – органические растворители токсичны, дороги, экстракция длится долго (8-40 час.).**

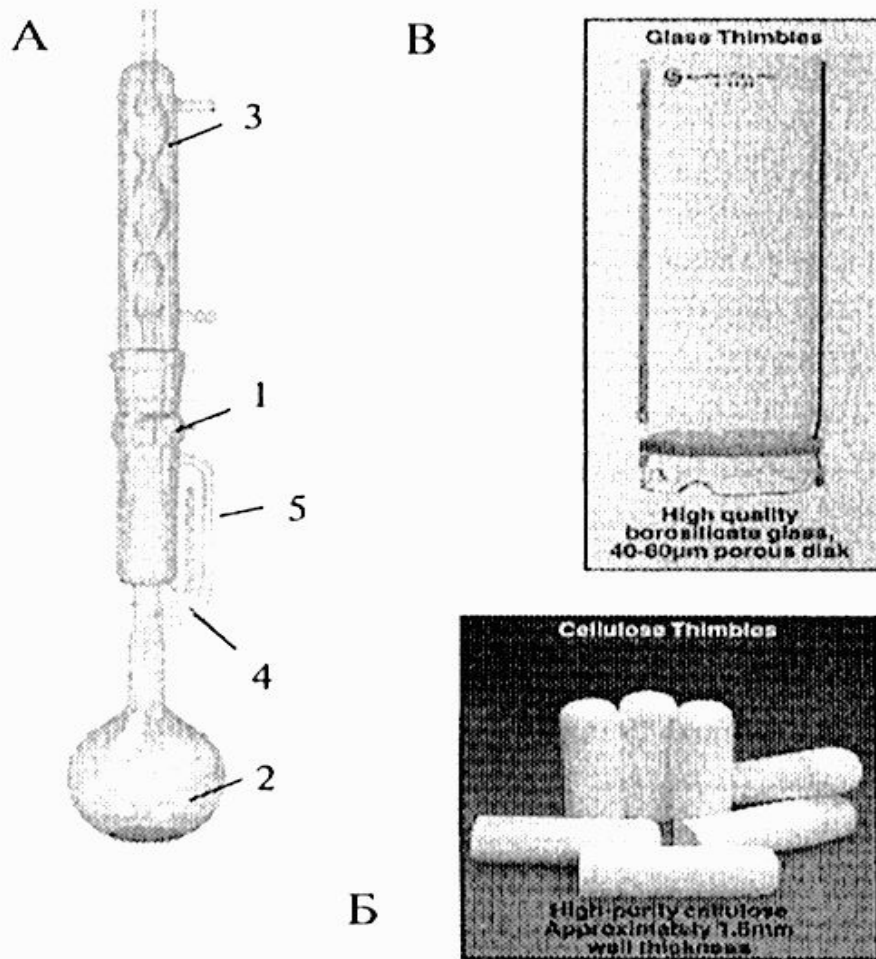
В отличие от термодесорбции (выдувание ЛОС из почвы при нагревании, улавливание на сорбенте и снова термодесорбция и вытеснение аналита в хроматограф) жидкостная экстракция (ЖЭ) свободна от возможных артефактов, связанных с термическим разложением пробы. Ее используют, главным образом, для извлечения из почв и твердых образцов (донные осадки, твердые бытовые и химические отходы, пластмассы и др.) малолетучих и нелетучих соединений.

Главным «инструментом» жидкостной экстракции все еще остается аппарат Сокслета (рис. 1.6), предназначенный для длительной экстракции органическими растворителями (гексан, ацетон, метиленхлорид и др.) малолетучих аналитов из твердых матриц. Эта инертная система, выполненная целиком из стекла, проста в использовании и легко очищается от предыдущих проб.

Образцы почвы (или другие твердые вещества) помещают в экстракционные гильзы (рис. 1.6) из высокочистой целлюлозы (Б) или из высококачественного боросиликатного стекла (В); в основание последней впаян диск (пластина) из пористого стекла (40–60 мкм). Экстракционные гильзы с образцом помещают в экстрактор (1), а пары горячего растворителя из колбы (2) «омывают» образец (извлекая из него анализируемые соединения), стекают по трубке (5) и конденсируются в колбе (2), где собирается аналит [21]. Испарению растворителя и потере (вместе с ним) части аналита препятствует обратный холодильник (3).

Жидкостную экстракцию широко применяют для извлечения из почв и донных осадков ПАУ, ПХБ, пестицидов, хлорфенолов, металлоорганических соединений и других малолетучих токсичных веществ [13–17, 25].

# Аппарат Сокслета



Применяют  
для извлечения  
из почв и  
донных отложений  
ПАУ, ПХБ, гептила,  
диоксинов,  
пестицидов,  
хлорфенолов и др.

Рис. 1.6. Аппарат Сокслета (А) и экстракционные гильзы (Б и В): 1 — экстрактор; 2 — колба с растворителем; 3 — обратный холодильник; 4 — сифон; 5 — сливная трубка [21].

Хорошо известно, что увеличению эффективности экстракции из твердых матриц способствуют повышение температуры и высокий градиент концентрации, для чего на практике используется кипячение с обратным холодильником, экстракция несколькими порциями растворителя или экстракция в аппарате Сокслета [194].

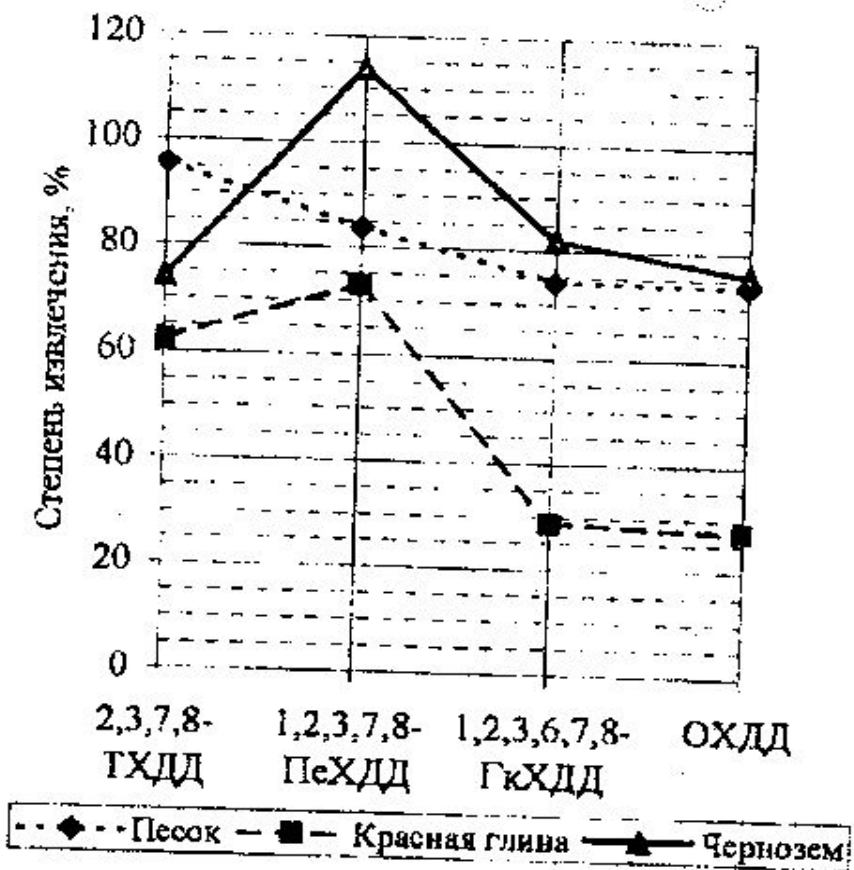


Рис. 1.30. Степень извлечения ПХДД водой при 250°C [118].

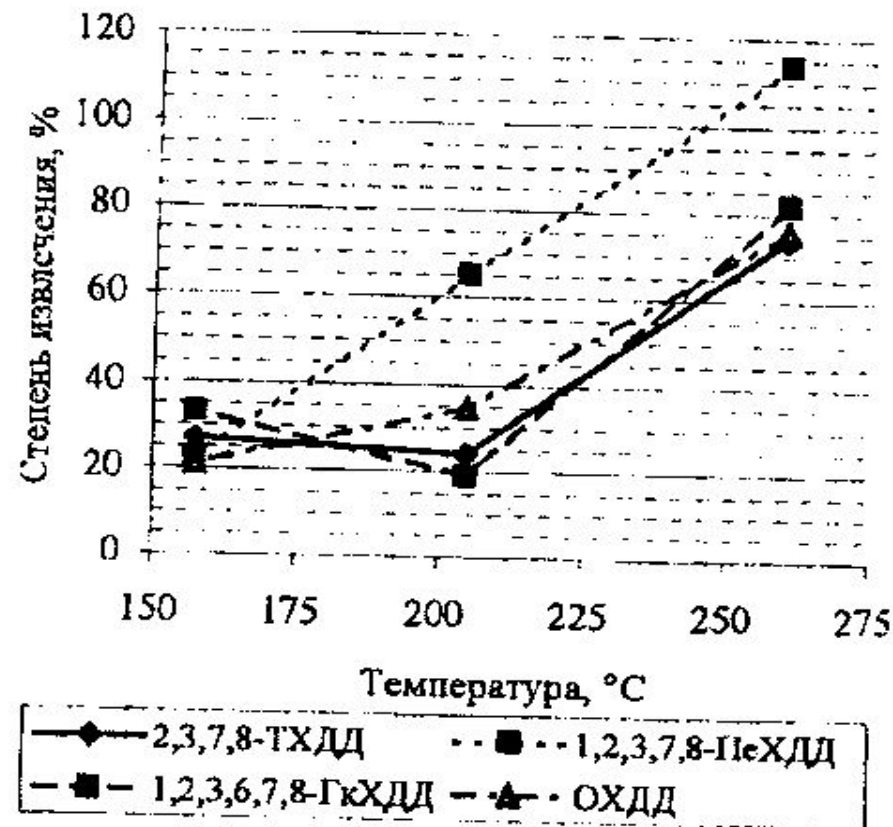
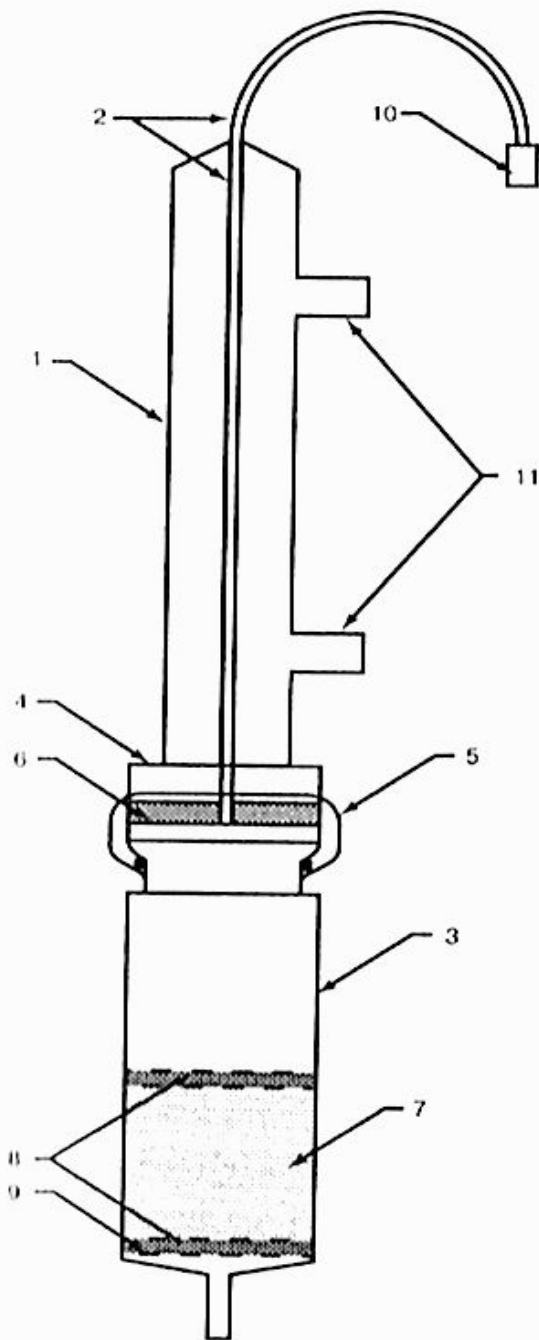


Рис. 1.31. Влияние температуры на степень извлечения ПХДД из чернозема [118].



## Метод проточной экстракции горячими растворителями ( $t$ ниже точки кипения; $p=2$ атм.)

Рис. 1.31-А. Установка для проточной экстракции при температурах ниже точки кипения [296]:

1 — корпус теплообменника\*; 2 — трубка для растворителя; 3 — патрон для образца\*; 4 — резьбовое соединение для установки патрона с образцом; 5 — гайка; 6 — тефлоновая прокладка; 7 — образец; 8 — фильтры из кварцевого волокна; 9 — сетка из нержавеющей стали; 10 — соединение для подачи растворителя из резервуара; 11 — штуцеры для соединения с термостатом.

\*Теплообменник и патрон для образца покрыты теплоизолирующим материалом.

Предложен упрощенный вариант метода ASE — проточная экстракция горячими растворителями [274, 296]. Как и в методе ASE, высокая эффективность экстракции достигается за счет непрерывного пропускания через образец чистого нагретого растворителя, что обеспечивает увеличение растворимости и высокий градиент концентрации извлекаемых компонентов, но экстракция производится при температуре, не превышающей температуру кипения используемого растворителя (или для смеси температуру кипения более высококипящего растворителя), а давление в системе не превышает 2 атм. Такие условия не ограничивают область применения метода, он может использоваться для экстракции при пробоотборах из почв, донных осадков, сорбентов и других матриц, не требующих предварительного разрушения. В работе используются быстро заменяемые картриджи емкостью от 10 до 150 мл из нержавеющей стали, что обеспечивает высокую универсальность и безопасность метода; возможна также его автоматизация [274].

Метод может использоваться для извлечения веществ различной природы с помощью обычно применяемых растворителей. Ниже приведен пример методики экстракции полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов (ПХДД) и дибензофуранов (ПХДФ) из почв (рис. 1.31-А).

Образец массой 25 г помещали в экстракционный патрон (3) на верхний фильтр из кварцевого волокна (8), добавляли раствор смеси  $^{13}\text{C}$ -меченных внутренних стандартов в ацетоне, после чего патрон присоединяли к корпусу теплообменника (1), нагретого до 65°C. Из резервуара, соединенного со штуцером (10), под давлением 0,5–2 атм через трубку (2) подавали 300 мл смеси гексан–ацетон (1:1) со скоростью 20–25 мл/мин.

## Сверхкритическая флюидная экстракция

Некоторые жидкости в сверхкритическом состоянии ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ , н-парафины  $\text{C}_3$ – $\text{C}_6$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{SF}_6$ , бензол, а также  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  с добавкой 2–10% метанола, изобутан и др.) оказались удобными, недорогими и достаточно эффективными экстрагентами для извлечения малолетучих органических соединений из почвы и донных отложений, твердых отходов и золы мусоросжигательных заводов, городской пыли и твердых атмосферных частиц [6].

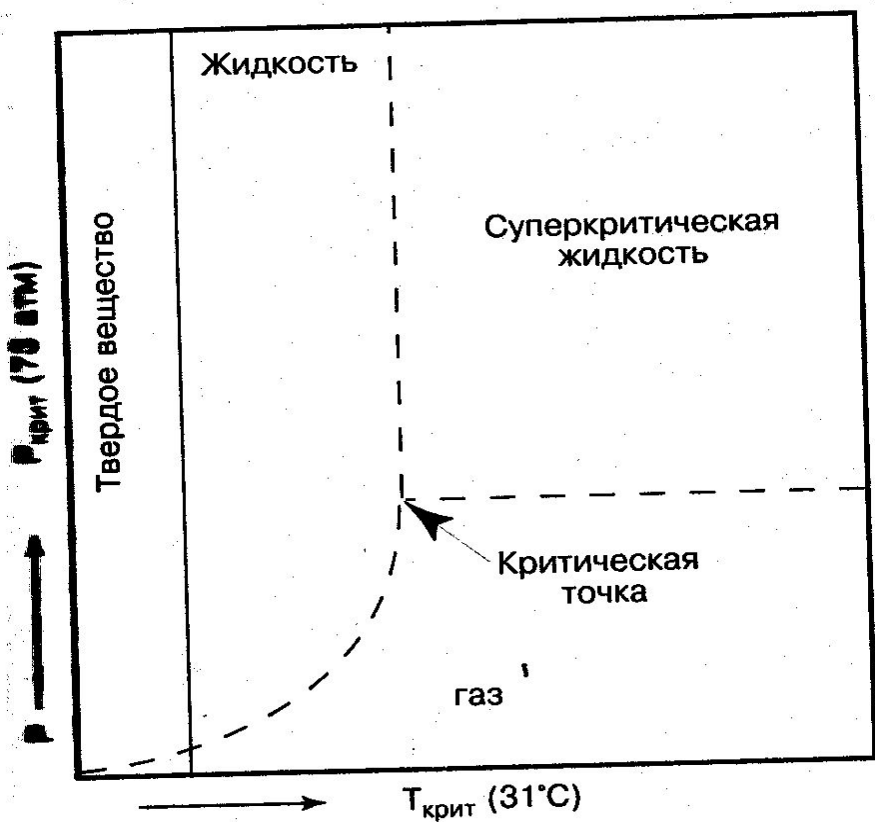
СФЭ — это лабораторная техника, позволяющая избежать многих рутинных трудностей пробоподготовки и быстро, эффективно и недорого подготовить образец к анализу. С помощью СФЭ можно извлекать контролируемые компоненты из высоковязких и труднорастворимых материалов, включая пудры (порошки) и чувствительные к нагреву аналиты из таких матриц, как илы (донные осадки), пищевые продукты и пластики [21].

С помощью СФЭ обычно экстрагируют твердые пробы (см. выше), но можно извлекать компоненты и из жидких проб (см. главу II), если они адсорбированы на донных осадках или инертном носителе, например, диатомитовой земле. СФЭ-жидкость можно продувать через анализируемую жидкость подобно тому, как реализуется вариант метода газовой экстракции — выдувание и улавливание [194].



# Сверхкритическая флюидная экстракция

Физическая форма растворителя (твердая, жидкая или газообразная) зависит от температуры и давления окружающей среды. На рис. 1.32 дается комбинация давления и температуры, называемая критической точкой — когда дополнительное увеличение давления не может сделать материал (среду) жидкой, и дополнительное увеличение температуры не может превратить среду в газ.



**Критическая точка** – это такая комбинация  $t$  и  $p$ , когда дополнительное увеличение  $p$  не может сделать среду жидкой, а дополнительное увеличение  $t$  не может превратить среду в газ.

# СФЭ

- **Среда в критической точке приобретает свойства и жидкости, и газа и называется **суперкритическим флюидом**.**
- **Растворяющую силу суперкритических флюидов можно контролировать.**
- **С увеличением давления возрастает плотность флюида и увеличивается его растворяющая сила. Увеличивая или уменьшая давление суперкритической жидкости можно экстрагировать компоненты пробы по группам.**
- **Температура также влияет на процесс СФЭ.**

**Преимущества СФЭ –**  
**возможность**  
**контролировать растворяющую**  
**способность**  
**жидкости в сверхкритическом**  
**состоянии,**  
**изменяя ее плотность. А**  
**использование  $\text{CO}_2$**   
**в сверхкритическом состоянии**  
**позволит**  
**отказаться от применения**  
**высокотоксичных**  
**хлорсодержащих растворителей.**

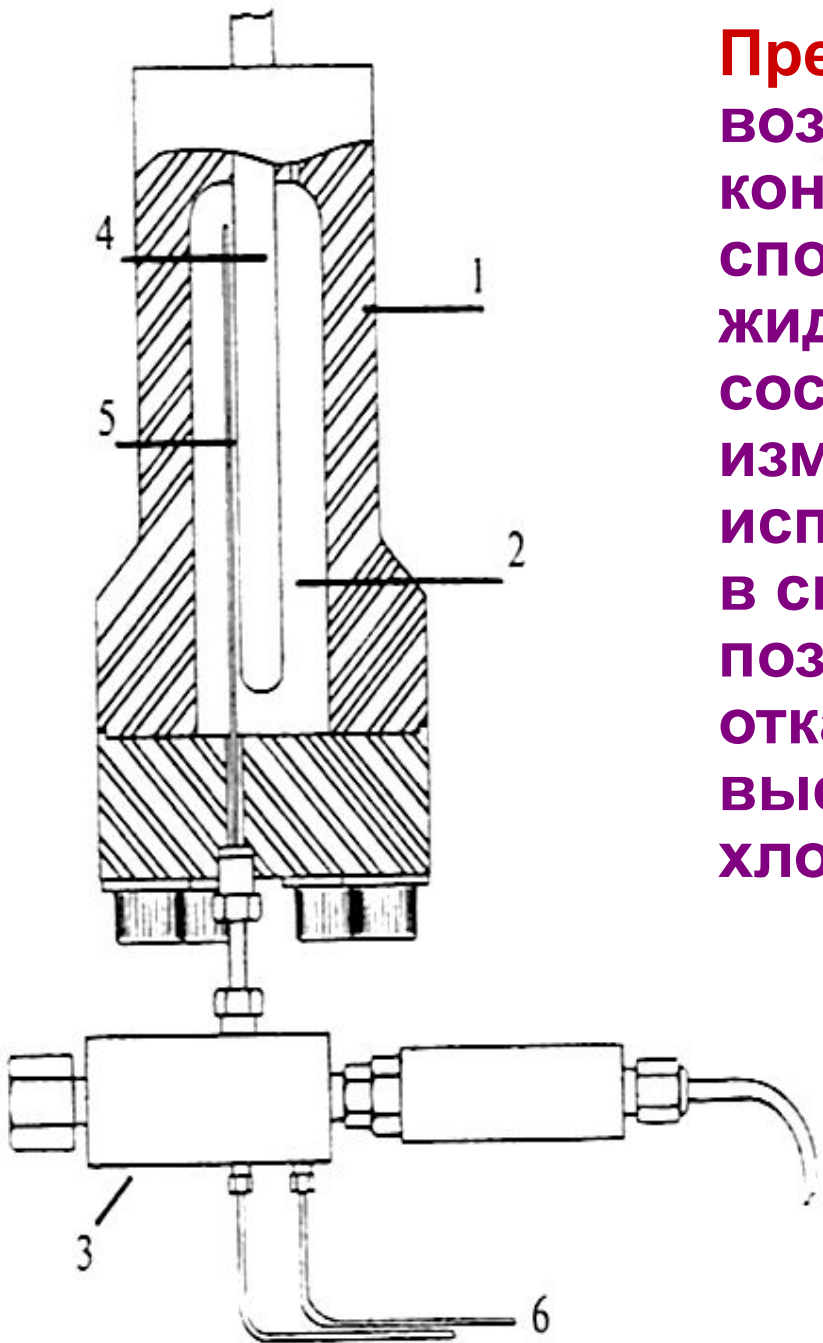
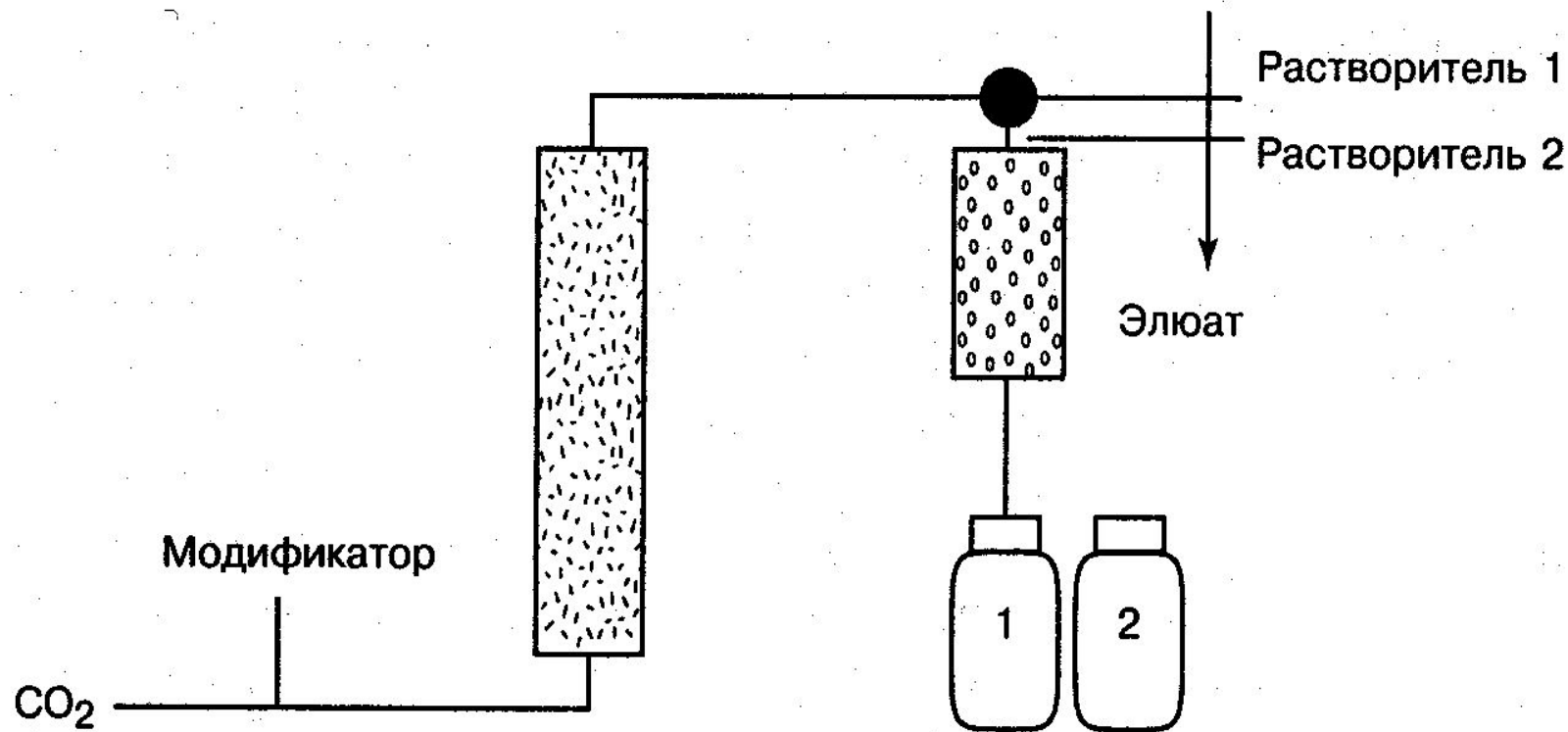


Рис. 1.33. Устройство для СФЭ (термический насос Супелко-SFE-400) [21]: 1 — стальной сосуд высокого давления; 2 — суперкритический  $\text{CO}_2$ ; 3 — переключатель (передатчик) давления; 4 — нагревательный элемент; 5 — выходная трубка; 6 — подвод к экстракционной ячейке.



**Рис. 1.34.** Способы обеспечения селективности при экстракции сверхкритической жидкостью [123].

Схема на рис. 1.34 иллюстрирует принципы обеспечения селективности, используемые в современных приборах для СФЭ. Они обеспечиваются за счет применения полярных и неполярных модификаторов подвижной фазы, контроля за плотностью и температурой сверхкритической жидкости в ходе экстракции, выбора наполнителя для ловушки и, наконец, выбора растворителей для вытеснения сорбата из ловушки.

# Экстракция субкритической водой

- **Очень эффективным растворителем для труднолетучих супертоксикантов (диоксины) оказалась вода в сверхкритическом состоянии – при  $t=250^{\circ}\text{C}$  и  $p=50$  атм.**
- **Этот способ пробоподготовки требует минимального количества времени (15-20 мин), прост, дешев и позволяет извлекать загрязнители на 80-85%.**

Для субкритической экстракции при равновесном давлении использована специальная установка (рис. 1.29-А) на базе жидкостного хроматографа.

Почву помещают в патрон (6) и удерживают ее слоем кварцевой ваты (12) и стальной сеткой (13). Колонку (1) заполняют водой, нагревают (18) ее до нужной температуры, отключают кран (16), и вода из колонки (1) проходит через слой почвы (6), а экстракт собирают в колбе (20) и анализируют методом ГХ/МС.

Степень извлечения из почв низких содержаний диоксинов экстракцией субкритической водой может достигать 96% [192, 193].

Для извлечения из почв диоксинов к 20 г почвы добавляют 80 мл воды и экстрагируют в течение 1 ч в проточном экстракторе при 250°C и равновесном давлении (примерно 50 атм). При этом собственно экстракция занимает 15–20 мин, а остальное время (около 45 мин) требуется для «разогрева» экстрактора. Полученный экстракт снова экстрагируют дихлорметаном и очищают от сопутствующих примесей органических соединений на многослойной колонке и колонке с оксидом алюминия (далее та же процедура, что и при экстракции органическими растворителями —

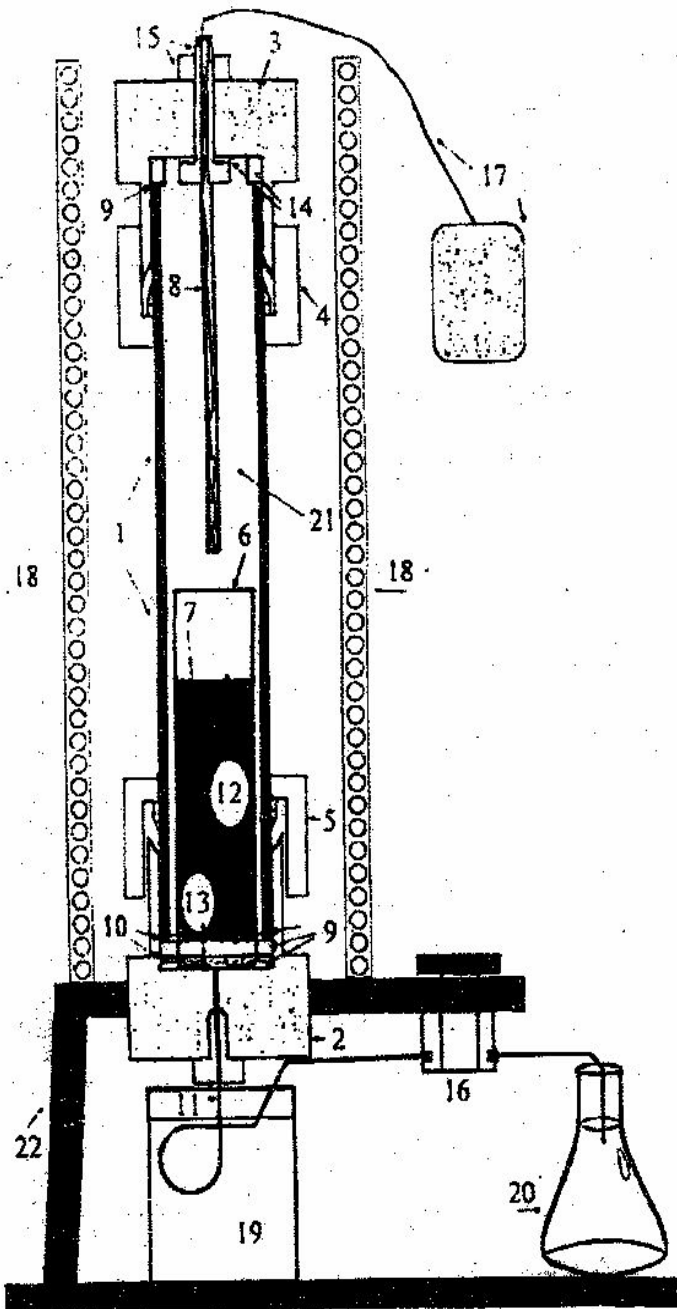


Рис. 1.29-А. Установка для экстракции в субкритических условиях при равновесном давлении [193].

1 — колонка,  $l = 25$  см,  
 $d = 21$  мм

2 — нижняя крышка

3 — верхняя крышка

4 — верхняя гайка

5 — нижняя гайка

6 — патрон для образца

7 — образец

8 — трубка для термопары

9 — тефлоновые прокладки

10 — металлические кольца

11 — охлаждаемый капилляр

12 — фильтры из кварцевого  
волокна

13 — сетка

14 — алюминиевые прокладки

15 — устройство закрепления и  
герметизации трубки для

термопары

16 — кран

17 — термопара

18 — нагреватель

19 — стакан с водой

20 — приемник

21 — растворитель

22 — штатив

# Экстракция в микроволновом поле



Высокочастотное излучение (микроволновое поле) ускоряет извлечение загрязнителей из матрицы. По эффективности МВ-нагрев в комбинации с ЖЭ не уступает СФЭ.



# Парофазный анализ

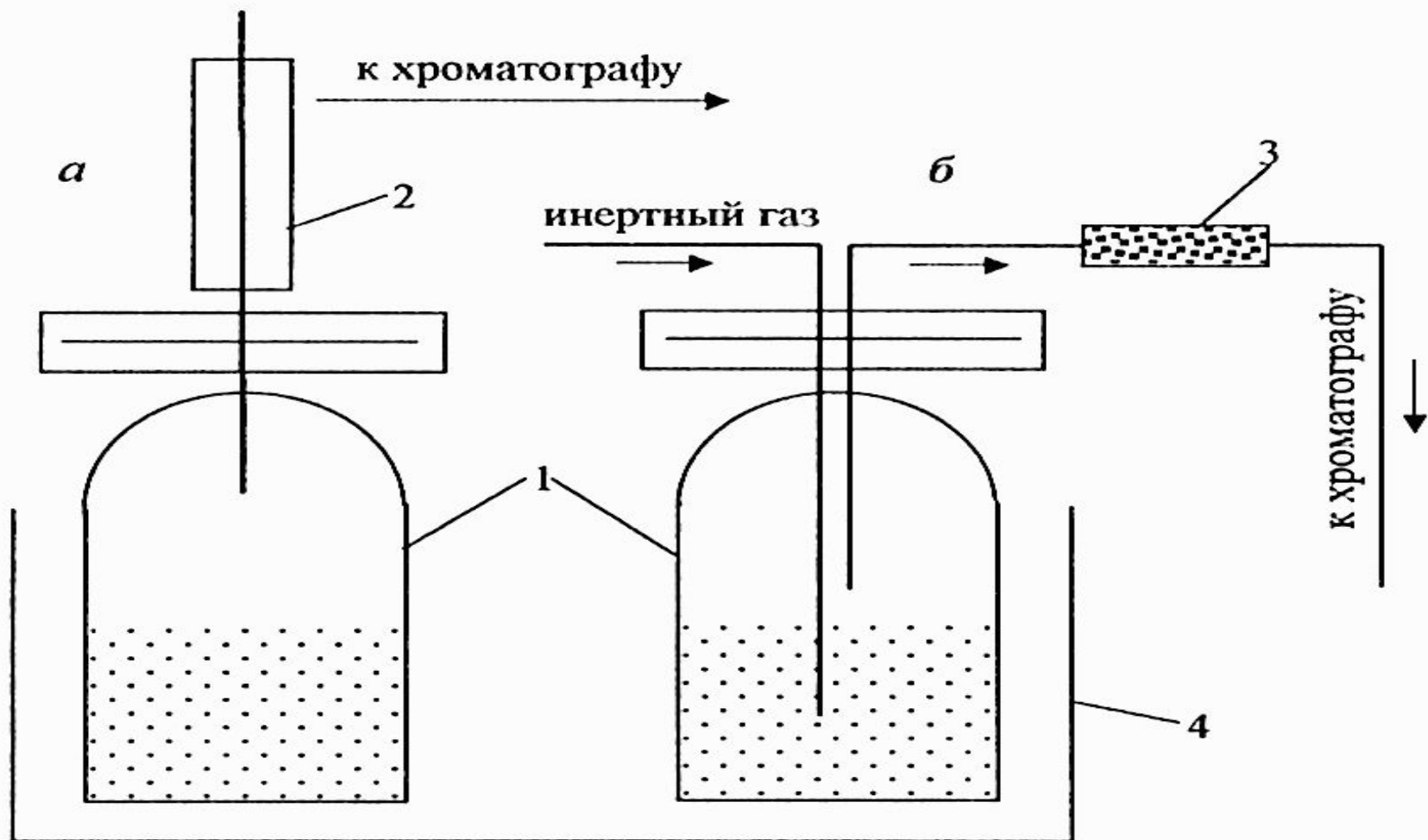


Рис. 6.8. Схемы устройств для статического (а) и динамического (б) парофазного анализа:

1 – сосуды с образцами; 2 – шприц; 3 – концентратор; 4 - термостат

Этот способ пробоподготовки применяли в случае определения в почве и твердых отходах  $\text{CO}_2$  [177], летучих растворителей [178], алкилюензолов и галогенуглеводородов [179], МОС [180, 321], оловоорганические соединения [181], люизита и продуктов его разложения [182]. В воде и донных осадках определяли аналогичным методом летучие амины [22, 319], органические соединения олова [320], свинца, ртути и кадмия [321], а также ПХБ [21] и углеводороды бензина [21].

Для сокращения времени анализа при определении  $\text{CO}_2$  в почве [177] использовали криогенную ловушку, поглощающую из образца воду. Почву смешивали с персульфатом калия, фосфорной кислотой и деионизованной водой, продували 10 мин кислородом и помещали в автоклав ( $120^\circ\text{C}$ ) на 4 ч. Выделяющийся при нагревании  $\text{CO}_2$  поглощали в ловушке (медный змеевик), помещенный в баню, охлаждаемую смесью льда и спирта ( $-72^\circ\text{C}$ ). После десорбции из ловушки  $\text{CO}_2$  определяли в равновесном паре на колонке (3 м  $\times$  4,6 мм) с Порапаком QS с катарометром в качестве детектора. Методика позволяет на 5 ч сократить это трудоемкое определение по сравнению с традиционными способами.

# Твердофазная микроэкстракция

Метод ТФМЭ не требует сложного оборудования; необходим микрошприц, в игле которого передвигается стерженек (кварцевое волокно), покрытый раствором жидким полимером (полидиметилсилоксан, полиакрилат, карбовакс и др.), на котором сорбируются (растворяются) целевые соединения. ТФМЭ как метод пробоподготовки можно использовать в сочетании с газовой хроматографией или ВЭЖХ, часто (особенно в анализе загрязненных почв с термодесорбционным выделением токсикантов) — в комбинации ПФА/ТФМЭ/ГХ [203].

Пробоподготовка на основе ТФМЭ очень удобна в полевых условиях из-за ее простоты и быстроты, а сорбированные на полимере микропримеси целевых компонентов хорошо сохраняются непосредственно в шприце, помещенном в холодильник [194, 197].

При экстракционном извлечении загрязнений почвы органическими растворителями (ЖЭ) полученный экстракт помещают в герметически закрытую емкость (рис. 1.44), как и в случае извлечения с помощью ПФА/ТФМЭ (см. выше), в которую вводят иглу шприца для ТФМЭ, погружая его непосредственно в анализируемый экстракт (позиция 1 на рис. 1.44). Затем волокно, покрытое раствором полимера, выдвигается плунжером из иглы и погружается в экстракт при периодическом встряхивании емкости (позиция 2). Время экспозиции примерно то же, что и в случае варианта ПФА/ТФМЭ (см. выше), и зависит от состава и концентрации токсикантов.

После экспозиции волокно убирают в иглу шприца и вынимают шприц из сосуда с экстрактом (позиция 3). Далее процедура повторяется, но уже при вводе пробы в хроматограф (позиция 4, 5 и 6 на рис. 1.44). Шприцем прокалывают прокладку испарителя газового хроматографа (позиция 4, вверху) и выдвигают волокно из иглы на 3–5 с (позиция 5, вверху). При этом сконцентрированные (сорбированные) на волокне примеси загрязнений десорбируют из предварительно нагретого до температуры 200–250°C испарителя током газа-носителя в хроматографическую колонку, а иглу шприца вынимают из испарителя (позиция 6, вверху).

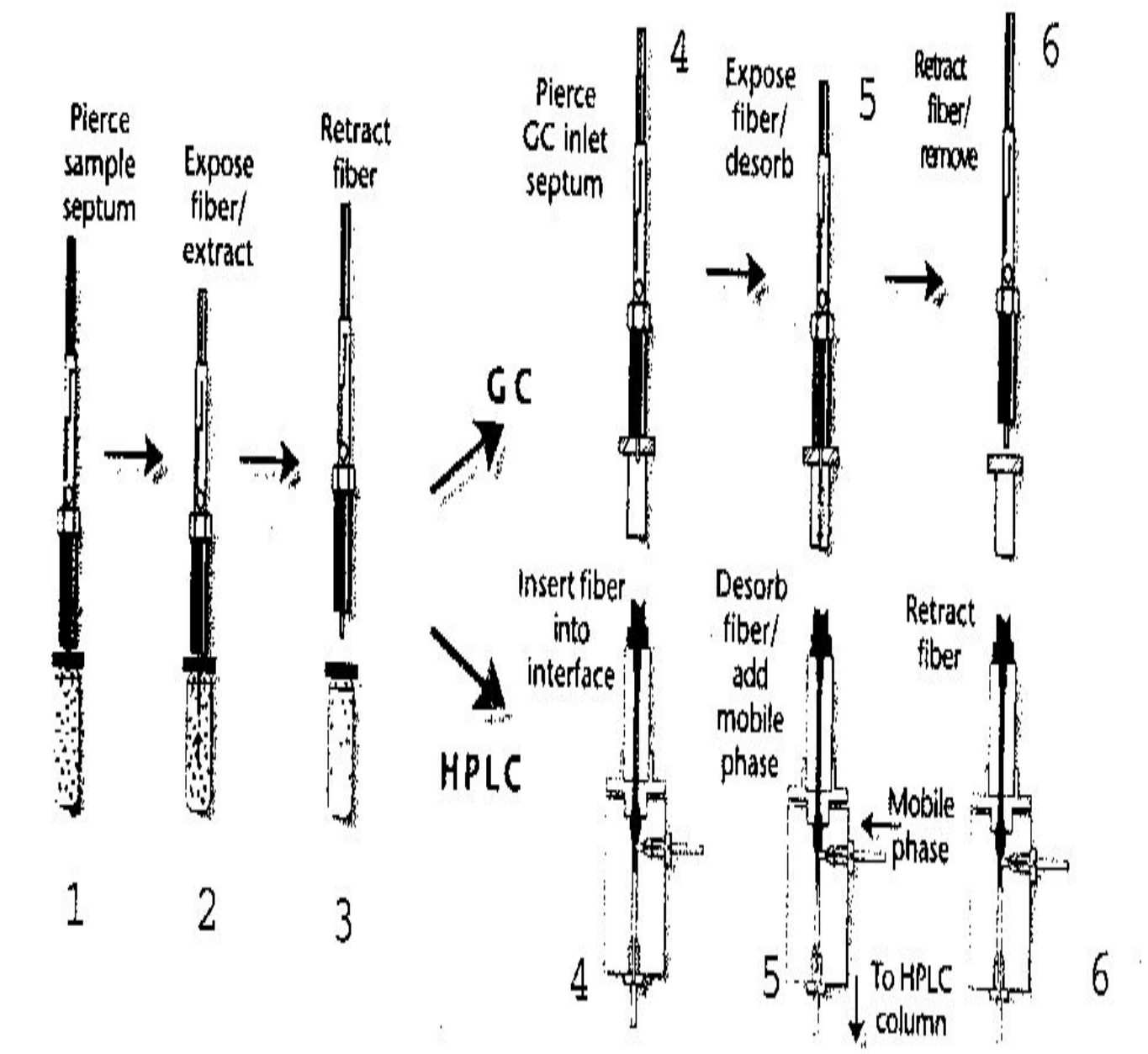
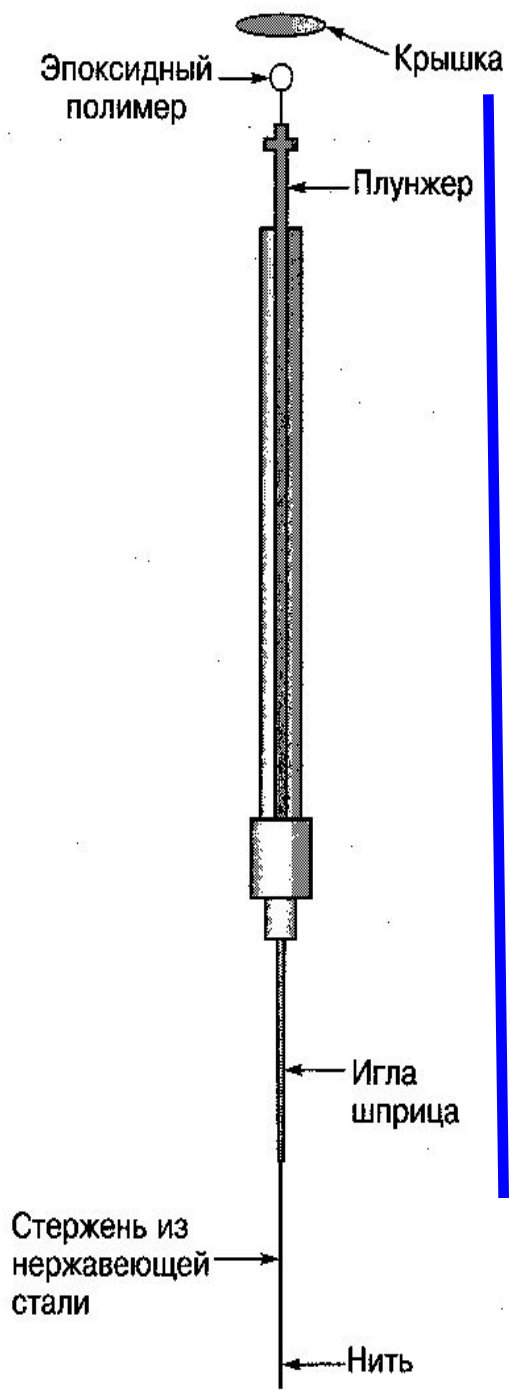


Рис. 1.44. Пробоподготовка в анализе загрязненной почвы с помощью ЖЭ/ТФМЭ [21].