



中华人民共和国农业行业标准

NY/T 3242—2018

土壤水溶性钙和水溶性镁的测定

Method for determination of water-soluble calcium and water-soluble
magnesium in soil

2018-07-27 发布

2018-12-01 实施



中华人民共和国农业农村部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 和 GB/T 20001.4 给出的规则起草。

本标准由农业农村部种植业管理司提出并归口。

本标准起草单位:农业农村部耕地质量监测保护中心、农业农村部肥料质量监督检验测试中心(南宁)、农业农村部肥料质量监督检验测试中心(沈阳)、云南省土壤肥料工作站、农业农村部肥料质量监督检验测试中心(武汉)。

本标准主要起草人:李荣、郑磊、余焘、明亮、樊亚东、胡劲红、刘小娟、阮坤良、王永欢、杨雪兰、王巍。

土壤水溶性钙和水溶性镁的测定

1 范围

本标准规定了土壤中水溶性钙含量和水溶性镁含量测定的原子吸收分光光度法及 EDTA 络合滴定法的原理、试剂、主要仪器和设备、分析步骤。

本标准适用于土壤中水溶性钙和水溶性镁含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- NY/T 1121.1 土壤检测 第1部分:土壤样品的采集、处理和贮存

第一法 原子吸收分光光度法

3 原理

试样经水提取后,通过原子吸收分光光度计使试液中的钙、镁原子化,在火焰中形成的基态原子对特征谱线产生选择性吸收。测得吸光度和标准曲线的吸光度进行比较,确定样品中被测元素的浓度。

4 试剂

- 4.1 本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的二级水;所述溶液如未指明溶剂均系水溶液。试验中所需制剂及制品,在没有注明其他要求时均按 GB/T 603 的规定制备。
- 4.2 除 CO₂ 的水:将水注入烧瓶中(水量不超过烧瓶体积的 2/3),煮沸 10 min,放置冷却。
- 4.3 铜溶液,ρ=30 g/L:称取 80.2 g 氯化铜溶于水,定容至 1 L。
- 4.4 钠溶液,ρ=10 g/L:称取 25.4 g 氯化钠(优级纯)溶于水,定容至 1 L。
- 4.5 钙标准储备液,ρ=1 000 mg/L:称取经 110℃ 烘干 4 h 的碳酸钙(优级纯)2.497 2 g,加水 10 mL,边搅拌边滴加 6 mol/L 盐酸溶液,直至碳酸钙全部溶解,煮沸除去 CO₂,冷却后转入 1 L 容量瓶中,用水定容。或使用国家有证标准物质。
- 4.6 钙标准溶液,ρ=100 mg/L:吸取标准储备液(4.5)25.00 mL 放入 250 mL 容量瓶中,用水定容即为 100 μg/mL 钙标准溶液。
- 4.7 镁标准储备液,ρ=500 mg/L:称取 0.500 0 g 金属镁(光谱纯)溶于 1:3 盐酸(优级纯)溶液,加水定容至 1 L。或使用国家有证标准物质。
- 4.8 镁标准溶液,ρ=50 mg/L:吸取镁标准储备液(4.7)25.00 mL,放入 250 mL 容量瓶中,用水定容即为 50 mg/L 镁标准溶液。

5 主要仪器和设备

- 5.1 电子天平:感量 0.01 g。

NY/T 3242—2018

5.2 往复式(或旋转式)振荡机,满足 (180 ± 20) r/min 的振荡频率或达到相同效果。

5.3 真空泵。

5.4 布氏漏斗,配 $0.8 \mu\text{m}$ 水系微孔滤膜。

5.5 离心机,转速满足 $(4\,000 \pm 200)$ r/min。

5.6 原子吸收分光光度计,含钙镁空心阴极灯。

6 分析步骤

6.1 样品制备

按 NY/T 1121.1 的规定制备实验室样品。

6.2 试液制备

称取通过 2 mm 孔径筛的风干试样 20 g,精确到 0.01 g,置于 250 mL 具塞塑料瓶中,用量筒加入去除 CO_2 的水(4.2)100.0 mL,盖紧瓶口,摇匀后在振荡机上以 (180 ± 20) r/min 频率振荡 3 min,立即用布氏漏斗过 $0.8 \mu\text{m}$ 水系微孔滤膜抽滤于具塞三角瓶中,开始滤出的 10 mL 滤液弃去;或转移到离心管中,以 $(4\,000 \pm 200)$ r/min 的转速离心 10 min,取上层清亮的滤液,如上层滤液仍浑浊,可用 $0.8 \mu\text{m}$ 水系微孔针头过滤器过滤。除不加试样外,按相同的步骤进行空白试验。

6.3 测定

用大肚移液管准确吸取试液 20 mL 放入 50 mL 容量瓶中,加入 5.0 mL 镧溶液(4.3)、2.5 mL 钠溶液(4.4),用水定容后,在原子吸收分光光度计 422.7 nm(钙)及 285.2 nm(镁)波长处,分别测定试液和样品空白中钙、镁离子的吸收值,从校准曲线上查得该测定液中钙、镁离子的浓度。若测定浓度超出标准曲线范围,应减少试液吸取体积。

校准曲线的绘制:吸取钙标准溶液(4.6)0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.50 mL、4.00 mL、5.00 mL、7.50 mL,分别置于 50 mL 容量瓶中,各加 5 mL 镧(4.3)溶液和 2.5 mL 钠(4.4)溶液,用水定容,即为 0 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、8.0 mg/L、10.0 mg/L、15.0 mg/L 钙标准系列溶液。

吸取镁标准溶液(4.8)0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.20 mL、1.50 mL、1.80 mL、2.00 mL 分别置于 50 mL 容量瓶中,各加 5 mL 镧溶液(4.3)和 2.5 mL 钠溶液(4.4),用水定容,即为 0 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、1.2 mg/L、1.5 mg/L、1.8 mg/L、2.0 mg/L 镁标准系列溶液。

将钙和镁标准系列溶液分别在原子吸收分光光度计上测得吸收值,列出回归方程或绘制校准曲线。

按照式(1)、式(2)计算:

$$c_{\text{钙离子}} = \frac{(\rho - \rho_0) \times 50 \times D}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$c_{\text{钙离子}}$ ——土壤水溶性钙的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ ——从校准曲线上查得的测定液质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——从校准曲线上查得的样品空白质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

50 ——试液定容体积,单位为毫升(mL);

D ——分取倍数;

m ——称取试样质量,单位为克(g)。

$$c_{\text{镁离子}} = \frac{(\rho - \rho_0) \times 50 \times D}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$c_{\text{镁离子}}$ ——土壤水溶性镁的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg)。

平行测定结果以算术平均值表示,保留三位有效数字。平行测定结果允许相对相差 $\leq 5\%$,实验室间结果允许相对相差 $\leq 15\%$ 。

第二法 EDTA 络合滴定法

7 原理

在 $\text{pH} > 12$ 的溶液中, Mg^{2+} 沉淀为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 再用 EDTA 标准溶液直接滴定 Ca^{2+} 。以钙-羧酸为指示剂, 终点由酒红色变为纯蓝色, 由 EDTA 标准溶液所消耗的量, 计算 Ca^{2+} 量。在 $\text{pH} 10$ 的溶液中, 可用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量, 以铬黑 T 为指示剂, 终点由酒红色变为纯蓝色。由 EDTA 标准溶液所消耗的量计算 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量, 再减去 Ca^{2+} 量, 即得 Mg^{2+} 量。

8 试剂

8.1 本标准所用试剂和水, 在没有注明其他要求时均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的二级水; 所述溶液如未指明溶剂均系水溶液。试验中所需试剂及制品, 在没有注明其他要求时均按 GB/T 603 的规定制备。

8.2 氧化锌: 基准试剂。

8.3 盐酸溶液(1:1): 一份浓盐酸与等量水混合。

8.4 氢氧化钠溶液, $c = 2 \text{ mol/L}$: 称取 8.0 g 氢氧化钠溶于 100 mL 无 CO_2 水中。

8.5 pH 10 氨缓冲液: 称取 67.5 g 氯化铵(NH_4Cl), 用无 CO_2 水溶解, 加入 570 mL 新开瓶的浓氨水, 用水定容至 1 L, 储于塑料瓶中, 注意防止吸收空气中的 CO_2 。

8.6 EDTA 标准溶液, $c = 0.01 \text{ mol/L}$: 称取 EDTA 二钠盐($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 3.72 g, 溶于无 CO_2 水中, 定容至 1 L, 用氧化锌(8.2)按 GB/T 601 的规定标定。此液储于塑料瓶中备用。

8.7 铬黑 T 指示剂: 称取 0.5 g 铬黑 T 与 100 g 于 $500^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 烘干 1.5 h 的氯化钠一起在玛瑙研钵中研磨至极细, 储于棕色瓶中。

8.8 钙-羧酸指示剂: 称取 0.5 g 钙指示剂[2-羟基-1-(2-羟基-4-磺酸-1-萘偶氮基)-3-萘甲酸, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$], 与 50 g 于 $500^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 烘干 1.5 h 的氯化钠研细混匀, 储于棕色瓶中。

9 主要仪器和设备

9.1 电子天平: 感量 0.01 g。

9.2 往复式(或旋转式)振荡机, 满足 $(180 \pm 20) \text{ r/min}$ 的振荡频率或达到相同效果。

9.3 真空泵。

9.4 离心机, 转速满足 $(4\,000 \pm 200) \text{ r/min}$ 。

10 分析步骤

10.1 样品制备

同 6.1。

10.2 水溶性钙和水溶性镁的提取

同 6.2。

10.3 测定

10.3.1 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量的测定

用大肚移液管准确吸取试液 25 mL 于 150 mL 三角瓶中, 加 1:1 盐酸溶液(8.3)2 滴、煮沸 1 min 去除 CO_2 , 冷却后, 加 pH 10 氨缓冲液(8.5)4 mL, 加铬黑 T 指示剂(8.7)1 小勺(约 0.1 g), 摇匀, 用 EDTA 标准溶液(8.6)滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色为终点。记录消耗 EDTA 标准溶液的体积。

NY/T 3242—2018

10.3.2 Ca^{2+} 的测定

另吸取试液 25.00 mL 于 150 mL 三角瓶中,加 1:1 盐酸溶液(8.3)2 滴、煮沸 1 min 去除 CO_2 ,冷却后,加 2 mol/L 氢氧化钠溶液(8.4)2 mL,摇匀,放置 1 min,加钙指示剂(8.8)1 小勺(约 0.1 g),用 EDTA 标准溶液(8.6)滴定,接近终点时须逐滴加入,充分摇动,直到溶液由酒红色变为纯蓝色为终点。记录所耗 EDTA 标准溶液的体积。

10.3.3 结果计算

按照式(3)、式(4)计算:

$$C_{\text{钙离子}} = \frac{c \times V_1 \times 2 \times D}{m} \times 10^3 \times 20 \quad (3)$$

式中:

V_1 —— 滴定 Ca^{2+} 所消耗的 EDTA 标准溶液体积,单位为毫升(mL);

20 —— $\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$ 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

$$C_{\text{镁离子}} = \frac{c \times (V_2 - V_1) \times 2 \times D}{m} \times 10^3 \times 24.4 \quad (4)$$

式中:

V_2 —— 滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 所消耗的 EDTA 标准溶液体积,单位为毫升(mL);

24.4 —— $\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$ 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

平行测定结果用算术平均值表示,保留 3 位有效数字。平行测定结果允许相对相差 $\leq 10\%$,实验室间结果允许相对相差 $\leq 20\%$ 。

注:土壤水浸出液中除 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 外,能与 EDTA 配合的其他金属离子的数量极少,不必使用掩蔽剂。如待测液中 Mn、Fe、Al 等金属含量多时,可加三乙醇胺掩蔽。1:5 的三乙醇胺溶液 2 mL 能掩蔽 5 mg~10 mg Fe、10 mg Al、4 mg Mn。已与 Mg^{2+} 络合的金属指示剂与 EDTA 的反应在室温下不能瞬间完成,滴定接近终点时须缓慢。如将溶液加热至 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$,反应加速,可用常速进行滴定。待测液中若 Mg^{2+} 含量高,用氢氧化钠调 pH 时,生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀会吸附一部分 Ca^{2+} ,造成 Ca^{2+} 的测定结果偏低,应减少待测液吸取量并对其进行稀释。

中 华 人 民 共 和 国
农 业 行 业 标 准
土壤水溶性钙和水溶性镁的测定
NY/T 3242—2018

* * *

中 国 农 业 出 版 社 出 版
(北京市朝阳区麦子店街 18 号楼)
(邮政编码:100125 网址:www.ccap.com.cn)
北京印刷一厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

* * *

开本 880mm×1230mm 1/16 印张 0.75 字数 15 千字

2018 年 11 月第 1 版 2018 年 11 月北京第 1 次印刷

书号: 16109·4576

定价: 18.00 元



NY/T 3242—2018

版权专有 侵权必究

举报电话: (010) 59194261