

土壤全量钙、镁、钠的测定

1 主题内容与适用范围

本标准规定了土壤全量钙、镁、钠测定的原理、试剂、仪器设备、样品制备、分析步骤和结果表述。
本标准适用于测定土壤中全量钙、镁、钠。

2 引用标准

GB 7121 土壤中水分的测定方法

3 原理

土壤试样采用氢氟酸-高氯酸消解法,或碳酸锂-硼酸、石墨粉坩埚熔融法[见附录 A(补充件)]制备待测液,用原子吸收分光光度法测定其中的钙(波长 422.7 nm)、镁(波长 285.2 nm)含量;用火焰光度法测定钠(波长 589 nm)含量。测定钙、镁时,需加入释放剂(氯化锶或氯化镧),以克服磷、铝及高含量钛、硫的干扰。

4 试剂

所有试剂除注明者外,皆为分析纯;水均指去离子水。

4.1 硝酸(GB 626, $\rho_{20}=1.42$ g/mL)。

4.2 高氯酸(GB 623, $\rho_{20}=1.67$ g/mL)。

4.3 氢氟酸(GB 620, 不少于 40%)。

4.4 3 mol/L 盐酸溶液:一份盐酸(GB 622, $\rho_{20}=1.19$ g/mL)与三份水混合。

4.5 20 g/L 硼酸溶液:20.0 g 硼酸(GB 628)溶于水,稀释至 1 L。

4.6 2 mol/L 硝酸溶液:一份硝酸(GB 626)与七份水混合。

4.7 90 g/L 氯化锶溶液:称取 90 g 氯化锶,加水溶解后,再稀释定容至 1 L,摇匀(此液含锶约 30 000 mg/L)。

4.8 钙标准贮备溶液:1 000 mg/L,准确称取 2.497 0 g 在 110℃干燥 4~6 h 的碳酸钙(SZ 3—046,高纯),溶于少量盐酸(1:1)中,待二氧化碳释放完全,用水定容至 1 L,贮于塑料瓶中。

4.9 镁标准贮备溶液:1 000 mg/L,准确称取金属镁(光谱纯)1.000 0 g,溶于少量盐酸(1:1)中,用水定容至 1 L,贮于塑料瓶中。

4.10 钠标准贮备溶液:1 000 mg/L,准确称取 2.542 1 g 预先在 105℃烘过 4~6 h 的氯化钠(基准试剂),溶于水中,定容至 1 L,贮于塑料瓶中。

5 仪器设备

5.1 土壤筛:孔径 1 mm 和 0.149 mm。

5.2 玛瑙研钵:直径 8~12 cm。

5.3 聚四氟乙烯坩埚:容积不小于 30 mL。

5.4 电热沙浴或铺有石棉布的电热板;温度可调。

5.5 分析天平;感量 0.000 1 g。

5.6 原子吸收分光光度计。

5.7 火焰光度计。

6 样品

取通过 1 mm 筛孔(5.1)的风干土样(约 500~1 000 g),在牛皮纸上铺成薄层,划分成许多小方格,用小勺在每个方格中取出等量土样(总量不少于 20 g),在玛瑙研钵(5.2)中进一步研磨,使其全部通过 0.149 mm 孔径筛。混匀后装入磨口瓶中备用。

7 分析步骤

7.1 样品消解

称取通过 0.149 mm 孔径筛风干土 0.500 0 g,精确到 0.000 1 g,小心放入聚四氟乙烯坩埚(5.3)中,加硝酸(4.1)15 mL,高氯酸(4.2)2.5 mL,置于电热沙浴或铺有石棉布的电热板(5.4)上,在通风橱中消煮至微沸,待硝酸被赶尽、部分高氯酸分解出大量的白烟、样品成糊状时,取下冷却。用移液管加氢氟酸(4.3)5 mL,再加高氯酸(4.2)0.5 mL,置于 200~225℃沙浴(5.4)上加热,待硅酸盐分解后,继续加热至剩余的氢氟酸和高氯酸被赶尽,停止冒白烟时,取下冷却。加 3 mol/L 盐酸溶液(4.4)10 mL,继续加热至残渣溶解(如残渣溶解不完全,应将溶液蒸干,再加氢氟酸 3~5 mL,高氯酸 0.5 mL,继续消解),取下冷却,加 20 g/L 硼酸溶液(4.5)2 mL,用水定量转入 250 mL 容量瓶中,定容,此为土壤消解液。同时按上述方法制备试剂空白溶液。

7.2 工作曲线绘制

准确吸取 1 000 mg/L 钙、镁、钠标准贮备溶液(4.8、4.9、4.10)各 10 mL,分别移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释定容,此为 100 mg/L 钙、镁、钠标准工作溶液。根据所用仪器对钙、镁、钠的线性检测范围,将 100 mg/L 钙、镁、钠标准工作液用水分别稀释成下列标准系列液。

分取 100 mg/L 钙标准工作溶液 0.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶中,分别加入 2 mol/L 硝酸溶液(4.6)和 90 g/L 氯化锶溶液(4.7)各 10 mL,用水定容。此标准系列溶液含钙 0.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10 mg/L。

分取 100 mg/L 镁标准工作溶液 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶中,分别加入 2 mol/L 硝酸溶液(4.6)和 90 g/L 氯化锶溶液(4.7)各 10 mL,用水定容。此标准系列溶液含镁 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 mg/L。

分取 100 mg/L 钠标准工作溶液 0, 5, 10, 20, 30 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶中,分别加入 2 mol/L 硝酸溶液(4.6)10 mL,用水定容。此标准系列溶液含钠 0, 5, 10, 20, 30 mg/L。

用原子吸收分光光度法测定钙、镁,用火焰光度法测定钠。根据测定值分别绘制钙、镁、钠工作曲线。

7.3 钙、镁的测定

取一定量的土壤消解液,用水稀释至使钙、镁离子浓度相当于钙、镁标准系列溶液的浓度范围,此为土壤待测液。定容前在钙、镁待测液中加入 2 mol/L 硝酸溶液(4.6)和 90 g/L 氯化锶溶液(4.7)各 10 mL,使土壤待测液的酸度达到 0.126%~0.200%,锶浓度为 3 000 mg/mL,然后按仪器说明书进行测定。用标准系列溶液中的钙、镁浓度为零的溶液调仪器零点,分别测定钙、镁待测液及空白试验溶液的吸光度。减去空白试验值后,由工作曲线查出待测液钙、镁的相应浓度。

7.4 钠的测定

取一定量的土壤消解液,用水稀释至钠离子浓度相当于钠标准系列溶液的浓度范围,此为土壤待测液。定容前在钠待测液中加入 2 mol/L 硝酸溶液(4.6)10 mL,使土壤待测液的酸度达到 0.126%~0.200%,然后按仪器说明书进行测定。用标准系列溶液中的钠浓度为零的溶液调仪器零点,测定钠待测

液及空白试验溶液的火焰光度显示值。减去空白试验值后,由工作曲线查出待测液钠的相应浓度。

7.5 另外称取土样按 GB 7121 测定土壤水分含量。

7.6 每份土样作不少于两次的平行测定。

8 分析结果的表述

8.1 计算方法和公式

土壤全钙(镁、钠)含量以 g/kg 表示,按烘干土重计算由下式给出:

$$\text{全钙(镁、钠)} = c \times \frac{V_1}{m(1-H)} \times \frac{V_3}{V_2} \times 10^{-3}$$

式中: c ——由工作曲线查得土壤待测液的钙(镁、钠)浓度, mg/L;

V_1 ——消解液定容体积, mL;

V_2 ——消解液吸取量, mL;

V_3 ——待测液定容体积, mL;

m ——称样质量, g;

10^{-3} ——由 mg/L 浓度单位换算为 g/kg 的换算因数;

$1-H$ ——将风干土变换为烘干土的转换因数;

H ——风干土中水分含量百分率。

用平行测定结果的算术平均值表示,小数点后保留一位。

8.2 重复性

当测定值大于 30 g/kg 时,相对相差不大于 3%;为 10~30 g/kg 时,相对相差不大于 5%;小于 10 g/kg 时,相对相差不大于 10%。

附录 A
碳酸锂-硼酸、石墨粉坩埚熔融法
(补充件)

A1 适用范围

本法适用于不具备氢氟酸-高氯酸消解法条件时土壤试样中全量钙、镁、钠的测定。

A2 原理

土壤中的有机物和各种矿物在高温及碳酸锂-硼酸或偏硼酸锂熔剂的作用下被氧化和分解,转变成氧化物和盐类,用硝酸溶液溶解熔块,使钙、镁、钠转化为离子态。经过适当稀释后用原子吸收分光光度计测定溶液中的钙、镁的离子浓度,用火焰光度法测定钠的离子浓度,再换算为土壤全钙、全镁、全钠的含量。

A3 试剂

所有试剂除注明者外,均为分析纯,水均指去离子水。

A3.1 石墨粉(光谱纯)。

A3.2 碳酸锂-硼酸混合熔剂(1:2):称取 50 g 碳酸锂(QB 2280)和 100 g 硼酸(GB 628),置于玛瑙研钵内,研磨成粉状,贮于塑料瓶中备用。

A3.3 4%(V/V)硝酸溶液:吸取 40 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42$ g/mL)于 1 000 mL 容量瓶中,用水定容。

A3.4 50 mg/L 锂溶液:称取 1.395 0 g 偏硼酸锂(Q/HG 10—1373)于 1 000 mL 容量瓶中,用水定容。

A3.5 氯化锶溶液:见 4.7。

A3.6 钙标准贮备溶液:见 4.8。

A3.7 镁标准贮备溶液:见 4.9。

A3.8 钠标准贮备溶液:见 4.10。

A4 仪器设备

A4.1 土壤筛:见 5.1。

A4.2 玛瑙研钵:见 5.2。

A4.3 瓷坩埚:容积大于 30 mL。

A4.4 马福炉:室温至 1 200 ℃可调。

A4.5 磁力加热搅拌器。

A4.6 分析天平:见 5.5。

A4.7 原子吸收分光光度计。

A4.8 火焰光度计。

A5 样品

样品制备见第 6 章。

A6 分析步骤

A6.1 样品熔融

置石墨粉(A3.1)于瓷坩埚(A4.3)内,装满后移入 900 ℃高温马福炉(A4.4)内,烧灼 30 min,然后

取出冷却,用平头玻棒压一空穴。

称取通过 0.149 mm 孔径的风干土 0.500 0 g(精确到 0.000 1 g)。置于直径为 9 cm 的定量滤纸上,与 3.75 g 碳酸锂-硼酸混合熔剂(A3.2)或 3.75 g 无水偏硼酸锂充分混匀,捏成小团。放入已烧灼过的瓷坩埚(A4.3)内衬石墨粉的空穴中,移入马福炉(A4.4)内,逐渐升温至 950℃,保持 20 min 后关闭电源,然后取出坩埚,趁热将熔块投入盛有 100 mL 4%硝酸溶液的烧杯中,在磁力加热搅拌器(A4.5)上搅拌到完全溶解为止。将溶液过滤到 250 mL 容量瓶中,用 4%硝酸溶液(A3.3)分次洗烧杯和滤器,洗液收入容量瓶中,再加 4%硝酸溶液定容,此为土壤熔融液。

同时按上述方法制备试剂空白溶液。

A6.2 工作曲线绘制

准确吸取 1 000 mg/L 钙、镁、钠标准贮备溶液(A3.6、A3.7、A3.8)各 10 mL,分别移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释定容,此为 100 mg/L 钙、镁、钠标准工作溶液。根据所用仪器对钙、镁、钠的线性检测范围,将 100 mg/L 钙、镁、钠标准工作溶液用 4%硝酸溶液(A3.3)分别稀释成不少于三种浓度的标准系列液。

分取 100 mg/L 钙标准工作溶液 0.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶中,分别加 50 mg/L 锂溶液(A3.4)10 mL,使标准系列溶液含锂 5 mg/L;再加 90 g/L 氯化锶(A3.5)10 mL,用 4%硝酸溶液(A3.3)定容,此标准系列溶液含钙 0.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10 mg/L。

分取 100 mg/L 镁标准工作溶液 0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶中,分别加 50 mg/L 锂溶液(A3.4)10 mL,使标准系列溶液含锂 5 mg/L;再加 90 g/L 氯化锶(A3.5)10 mL,用 4%硝酸溶液(A3.3)定容,此标准系列溶液含镁 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 mg/L。

分取 100 mg/L 钠标准工作溶液 0.5, 10, 20, 30 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶中,加 50 mg/L 锂溶液(A3.4)10 mL,使标准系列溶液含锂 5 mg/L,用 4%硝酸溶液(A3.3)定容,此标准系列溶液含钠 0.5, 10, 20, 30 mg/L。

用原子吸收分光光度法测定钙、镁,用火焰光度法测定钠。根据测定值分别绘制钙、镁、钠工作曲线。

A6.3 钙、镁的测定

取一定量的土壤熔融液,加 90 g/L 氯化锶(A3.5)10 mL,用 4%硝酸溶液(A3.3)稀释并定容至钙、镁离子浓度相当于钙、镁标准系列溶液的浓度范围,此为土壤待测液。然后按仪器说明书进行测定。用标准系列溶液中的钙、镁浓度为零的溶液调节仪器零点,分别测定钙、镁待测液及空白试验溶液的吸光度。减去空白试验值后,由工作曲线查出待测液钙、镁的相应浓度。

A6.4 钠的测定

见 7.4。

A6.5 另外称取土样,按 GB 7121 测定土壤水分含量。

A6.6 每份土样作不少于两次的平行测定。

A7 分析结果的表述

A7.1 计算方法和公式

见 8.1。用熔融液代替消解液。

A7.2 重复性

见 8.2。

附加说明：

本标准由中华人民共和国农业部提出。

本标准由全国农业分析标准化技术委员会归口。

本标准由陕西省农科院黄土高原农业测试中心负责起草。

本标准主要起草人李鸿恩、关勤农、彭玉奎。