

## 前 言

本标准是对 GB/T 7873—1987《森林土壤矿质全量(二氧化硅、铁、铝、钛、锰、钙、镁、磷)分析方法》的修订。在修订中,对不符合国家法定计量单位标准的单位、不符合全国科学名词审定委员会公布的土壤学名词的名词予以修改;在编写上,按 GB/T 1.1—1993 的要求执行。

样品的熔融与提取。采用碳酸钠碱熔-盐酸提取法,以无水碳酸钠熔融样品时,需在 900~920℃ 温度下于铂坩锅中进行,土壤中的铁、铝、锰、钛、钾、钠、钙、镁、磷等矿质元素均成为可溶性盐类,硅则成为可溶状态的硅酸钠,再用盐酸提取,使各种矿质元素成为氯化物盐类,从而被提取到溶液中,作为系统分析的待测液用。

硅的测定。采用质量法和容量法,质量法中应用动物胶脱硅-质量法被公认为经典方法;近年来采用聚环氧乙烷、甲基纤维素等高分子有机化合物凝聚脱硅-质量法,这个方法操作简便、快速,可以与经典方法媲美。

铁的测定。采用邻菲罗啉比色法和原子吸收分光光度计,邻菲罗啉比色法是以盐酸羟胺为还原剂,将三价铁还原为二价铁,在 pH2~9 的范围内,二价铁与邻菲罗啉反应生成橙红色的络合物,进行比色,适用于含铁量较少的测定;用原子吸收分光光度计(AAS)分析铁元素时,1 000  $\mu\text{g/mL}$  的钠、钾、钙、镁、锰、钛、铝、硅和磷对铁无干扰,虽然脱硅后系统分析待测液中含有大量的氯化钠和盐酸,但通过稀释和在标准溶液中加入相应的氯化钠和盐酸时,即能内消其干扰。

铝的测定。采用氟化钾取代 EDTA 容量法,在待测液中加入过量的 EDTA,在 pH6 的条件下与铁、铝、钛等元素络合,用锌盐回滴过量的 EDTA,再加氟化钾溶液将与铝、钛络合的 EDTA 取代出来,再用锌盐滴定释放出来的 EDTA,计算铝、钛含量数,从中减去钛量,即得铝含量。

硅、铁、铝率的计算。硅、铁、铝分子比率,硅、铝分子比率,硅、铁分子比率是用氧化物的分子量 $\times 10$ 除氧化物含量( $\text{g/kg}$ )所得的分子数之间的比例表示。

钛的测定。采用变色酸比色法和二安替比林甲烷比色法,变色酸比色法中变色酸(1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸钠)与钛形成桔红色的络合物,其颜色的深度与溶液的 pH 有关,pH1 时较灵敏,而且干扰较少,高价铁离子、铬和钼离子对比色有干扰,可加抗坏血酸还原剂消除,比色范围 0~5  $\mu\text{g/mL}$  ( $\text{TiO}_2$ );二安替比林甲烷比色法,在 0.5~4 mol/L 盐酸或 1/2 硫酸介质中,二安替比林甲烷与钛离子生成黄色络合物,借此颜色进行比色,大量钠离子无干扰,三价铁、铬及钼的黄色影响比色,用抗坏血酸消除。土壤中钛的含量很不一致,砂质土中有低于 1  $\text{g/kg}$  的,华南红壤有高达 70~80  $\text{g/kg}$  的,一般土壤中钛含量在 5  $\text{g/kg}$  以下。

锰的测定。采用甲醛肟比色法和原子吸收分光光度法,甲醛肟比色法,显色迅速、稳定,且不受氯的影响;原子吸收分光光度法测定锰元素,没有其他元素的干扰。

钙、镁的测定。EDTA 络合滴定法测定钙、镁,对各种类型的土壤都能适用;原子吸收分光光度法测定钙、镁更快速、准确。

磷的测定。采用碱熔-钼锑抗比色法,其优点是分解完全、手续简便、颜色稳定、抗干扰、准确度比较高。

烧失量的测定。采用灼烧减量法,烧失量不包括吸湿水,仅包括有机质和水合水以及极少量的有机硫和氯等物质,石灰性土壤中还包括二氧化碳(由碳酸盐所产生),因此,必须用烘干土样来作烧失量测定。

自本标准实施之日起,原 GB/T 7873—1987 作废。

本标准由中国林业科学研究院林业研究所归口。

本标准起草单位:中国林业科学研究院林业研究所森林土壤研究室。

本标准主要起草人:张万儒、黄钺、杨光澄、屠星南、张萍。

# 中华人民共和国林业行业标准

## 森林土壤矿质全量元素(硅、铁、 铝、钛、锰、钙、镁、磷)烧失量的测定

LY/T 1253—1999

Determination of mineral total elements (silica, iron, aluminium,  
titanium, manganese, calcium, magnesium, phosphorus)  
ignition loss in forest soil

### 1 范围

本标准规定了碳酸钠碱熔-盐酸提取法熔融与提取样品;动物胶脱硅-质量法、聚环氧乙烷(PED)脱硅-质量法、容量法测定硅及制备系统分析待测液;邻菲罗啉比色法和原子吸收分光光度法测定铁;氟化钾取代 EDTA 容量法测定铝;变色酸比色法和二安替比林甲烧比色法测定钛;甲醛肟比色法和原子吸收分光光度法测定锰;EDTA 络合滴定法和原子吸收分光光度法测定钙和镁;钼锡抗比色法测定磷;灼烧减量法测定烧失量等的方法。

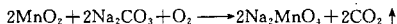
本标准适用于森林土壤与其粘粒矿质全量(硅、铁、铝、钛、锰、钙、镁、磷)烧失量的测定。

### 2 样品的熔融与提取

#### 2.1 方法要点

以无水碳酸钠熔融样品时,土壤中的铁、铝、锰、钛、钾、钠、钙、镁、磷等矿质元素均成为可溶性盐类,硅则成为可溶状态的硅酸钠,再用盐酸提取,使各种矿质元素成为氯化物盐类,从而被提取到溶液中,作为系统分析的待测液用。硅酸钠遇盐酸和动物胶,则脱水成为二氧化硅沉淀,可用质量法进行测定。

熔融需在 900~920℃温度下于铂坩埚中进行,熔块的颜色一般是灰色或浅绿色;呈绿色是由于六价锰的存在。在碱性熔剂中熔融,通常均成绿色的锰酸盐。反应如下:



#### 2.2 试剂

2.2.1 无水碳酸钠:分析纯,用时烘干磨细。

2.2.2 1:1 盐酸溶液:浓盐酸(分析纯)与水等体积混合。

#### 2.3 主要仪器

高温电炉及其控制器;铂坩埚及铂头坩埚钳;分析天平;玛瑙研钵。

#### 2.4 测定步骤

2.4.1 用分析天平称取通过 0.149 mm 筛孔的土壤样品 0.5~1 g(精确到 0.000 1 g),放在铺有磨细碳酸钠的铂坩埚中,另用台秤称取 4~8 g 无水碳酸钠(为样品质量的 8 倍),置于黑色油光纸上。

2.4.2 将碳酸钠的八分之七分数次加入坩埚内,以短小的圆头玻璃棒小心搅拌,与样品充分混合后,再用留下的八分之一碳酸钠擦洗玻璃棒,并平铺在坩埚中混合物表面。若油光纸上有撒失的粉末,一起倒入坩埚内,盖上坩埚盖。

2.4.3 将坩埚放入高温电炉中,900~920℃熔融 30 min,取出趁热观察,如果内熔物成凹形,表里均匀一致,中间无气泡和不溶物,表示熔融完全,若有白色原状碳酸钠粉末或中间有凹凸不平 and 出现小孔时,

说明没有熔好,可继续熔融 15~20 min。

2.4.4 坩埚稍冷后(以不烫手为最佳,否则熔块不易取出),盖好坩埚盖,戴上手套用手轻轻捏动坩埚四周,使熔融物脱离坩埚壁,然后将熔块倒入 250 mL 烧杯(或带把瓷蒸发皿中)。

2.4.5 用塑料洗瓶以少量热蒸馏水和少许 1:1 盐酸洗净坩埚,用带橡皮头玻璃棒擦洗坩埚壁,所有洗液应倒入原烧杯中,同时注意盖上表面皿,以防大量二氧化碳气体发生时使溶液溅出杯外。

2.4.6 向加盖的烧杯中慢慢地加入 20 mL 1:1 盐酸(如用 4 g 碳酸钠熔融时加 1:1 盐酸 20 mL,碳酸钠用量增大,盐酸的用量也要相应增加),使熔块溶解,此时有大量的二氧化碳气冒出,不可随便挪移表面皿,使熔块完全溶解。此烧杯中的内溶物即可测定矿质元素用。

注

- 1 分析土壤胶体样品,一般只测定硅、铁、铝,称样可少于 0.5 g。
- 2 用玻璃棒搅拌时,不能用力过猛,以免坩埚内粉末飞扬造成损失。搅拌时必须注意坩埚四周及中间的视勾,否则熔融不好,熔块不易取出。搅拌的玻璃棒必须圆而细,以防止玻璃棒划伤坩埚。
- 3 当熔块底部发现有黑色斑点时,这不仅是熔融不完全的象征,同时也说明搅拌不均,应重新称样。
- 4 有机质和还原物质含量很高的土壤样品,必须预先在电炉上经 600~700℃ 开盖灼烧进行氧化,否则对铂坩埚有影响。
- 5 用水和稀盐酸洗坩埚前应先加几滴乙醇,以还原高价锰,防止盐酸被氧化成氯气损害铂坩埚。
- 6 如加浓盐酸溶解熔块,往往在熔块表面形成一层二氧化硅薄膜,它阻止熔块继续溶解,故通常加 1:1 或 1:2 盐酸。
- 7 若熔块难以取出时,可向坩埚内加热水放在电炉上煮至微沸,使熔块和坩埚分离,若未取下,可加多量水放置过夜,或者把坩埚四周洗净放入烧杯中加稀盐酸溶解。

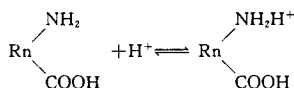
### 3 硅的测定及系统分析待测液的制备

#### 3.1 动物胶脱硅-质量法

##### 3.1.1 方法要点

样品经碳酸钠熔融,盐酸溶解熔块,将溶液蒸发至湿盐状。在浓盐酸介质中,加入动物胶凝聚硅酸,使硅酸脱水成二氧化硅沉淀,然后过滤使与其他元素分离。沉淀经 920℃ 灼烧,称量,即得二氧化硅含量。

动物胶是一种蛋白质,在酸性介质中呈如下反应:



在酸性介质中,硅酸的质点是亲水性很强的胶体,带负电荷。动物胶在酸性介质中由于其质点吸附了氢离子而带正电荷。当温度在 70℃ 时,此二质点彼此中和即产生二氧化硅沉淀。动物胶凝聚硅酸进行脱硅的条件与盐酸酸度、温度以及动物胶的用量有关。盐酸酸度在 8 mol/L 以上,温度控制在 70℃ 左右为宜,如低于 60℃ 或高于 80℃ 时,均不能使硅酸凝聚完全。

##### 3.1.2 试剂

3.1.2.1 10 g/L 动物胶溶液:称 1 g 动物胶溶于 70℃ 的 100 mL 水中(现用现配)。

3.1.2.2 200 g/L 硫氰化钾溶液:称 20 g 硫氰化钾(KCNS,化学纯)溶于水,稀释至 100 mL。

3.1.2.3 盐酸:分析纯,密度 1.19 g/mL。

##### 3.1.3 主要仪器

铂坩埚(30 mL);高温电炉(马福炉);铂头坩埚钳;分析天平;调温水浴;250 mL 烧杯(或 250 mL 带把瓷蒸发皿)。

##### 3.1.4 测定步骤

##### 3.1.4.1 系统分析待测液制备

3.1.4.1.1 按“样品的熔融与提取”测定步骤 2.4.6,待烧杯中的熔块完全溶解后,用少许水冲洗表面皿及烧杯内四周,将烧杯的 1/2~1/3 浸入预先加热的沸水浴锅中,在通风柜中进行蒸发,蒸至湿盐状(糊状)。

3.1.4.1.2 加浓盐酸 20 mL 搅拌后放置过夜;或者在水浴上 80~90℃ 保温 20 min 即可进行下一步测定。

3.1.4.1.3 同时配制 10 g/L 的新鲜动物胶(新配)于烧杯中,同样与待测液一起放入水浴锅中,并使溶液的温度保持 70℃(用温度计插入动物胶溶液中测量),然后在每个待测液中沿烧杯壁加入 10 mL 动物胶,并搅拌数次,在 70℃ 温度下维持 10 min,以便达到脱硅完全的目的。

3.1.4.1.4 将烧杯取出,趁热用倾泻法以快速无灰滤纸过滤,再用热水或 1:20 稀盐酸洗至无高铁离子反应为止(用 200 g/L 硫氰化钾溶液进行检查,如无红色则为无高铁),滤液承接于 250 mL 量瓶中,冷却后用水定容,作为测铁、铝、钛、锰、钙、镁、钾、磷等系统分析的待测液。

3.1.4.2 将漏斗中的沉淀物连同滤纸包好,放入已称至恒定质量的铂坩埚内。然后放在通风橱中电炉上,由低温至高温进行灰化处理。开始时温度不宜太高,赶去水分后待其冒烟,然后揭去盖子,使其充分氧化,赶去二氧化碳,不冒黑烟后再增高温度,使黑色碳末全部转变成白色或灰白色为止。

3.1.4.3 将坩埚外部污物擦净,放入高温电炉中经 900~920℃ 灼烧 30 min,取出稍冷后放入干燥器中平衡 20 min,在分析天平上称至恒定质量,二次称量相差不超过 0.3 mg 即可。同时必须做空白试验,以减去空白质量,得二氧化硅质量。

### 3.1.5 结果计算

$$W_{\text{SiO}_2} = \frac{m_2 - m_1 - m_0}{m} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$W_{\text{Si}} = W_{\text{SiO}_2} \times 0.4674 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:  $W_{\text{SiO}_2}$ ——二氧化硅含量, g/kg;

$W_{\text{Si}}$ ——硅含量, g/kg;

$m_2$ ——灼烧后坩埚加二氧化硅质量, g;

$m_1$ ——空坩埚质量, g;

$m_0$ ——空白质量, g;

$m$ ——烘干土样品质量, g;

0.4674——将二氧化硅换算为硅的系数。

### 3.1.6 允许偏差

按表 1 规定。

表 1 森林土壤及粘粒矿质全量分析结果允许偏差

| 测定值, g/kg | 绝对偏差, g/kg |
|-----------|------------|
| >500      | >2.5       |
| 500~50    | 2.5~1      |
| 50~5      | 1~0.1      |
| 5~2       | 0.1~0.08   |
| <2        | <0.08      |

注

1 在水浴中浓缩时,只能蒸至湿盐状(糊状),切勿蒸干,否则会形成不溶解的铁、铝、锰的碱性盐,使二氧化硅结果偏高。若发生这种情况,可以用王水处理。所谓湿盐状是指烧杯里的盐类呈稀的浆糊状,用玻璃棒搅拌时能搅动,而绝无粉末出现。

2 10 g/L 动物胶必须在 70~75℃ 时新鲜配制,因动物胶在 70℃ 时活动力最强,高于 80℃ 和低于 60℃ 均会降低其活动能力。

3 灰化过程中,不能抽风,避免碳粒的飞失,低温灰化时温度不能太高,以免滤纸着火,致使二氧化硅被带出,造成

损失。

- 4 用铂坩埚灰化必须一气呵成,不能放置时间过长,盖子有黑色碳粒必须烧尽,否则对铂坩埚有影响。
- 5 坩埚放在干燥器中平衡的时间要尽量一致,称量时要越快越好,因为二氧化硅吸湿性很强,称量时切不可用手直接拿取坩埚,可以戴干净手套拿取,也可用铂金包头的坩埚钳拿取。
- 6 绝对偏差=测定值-平均值。

## 3.2 聚环氧乙烷脱硅-质量法

### 3.2.1 方法要点

矿质全量元素分析中硅的测定应用动物胶脱硅-质量法被公认是经典方法,近年来采用聚环氧乙烷、甲基纤维素等高分子有机化合物凝聚脱硅-质量法,这个方法操作简便、快速,可以与经典方法媲美。

#### 3.2.2 试剂

3.2.2.1 1.0 g/L 聚环氧乙烷溶液:称 0.1 g 聚环氧乙烷(PEO)试剂溶于 100 mL 水中(此溶液数月不变)。

3.2.2.2 8 mol/L 盐酸溶液:667 mL 盐酸(分析纯)稀释至 1 L。

3.2.2.3 1:20 盐酸溶液:1 份盐酸(分析纯)与 20 份水混合。

#### 3.2.3 主要仪器

同 3.1.3。

### 3.2.4 测定步骤

#### 3.2.4.1 系统分析待测液制备

3.2.4.1.1 按“样品的熔融与提取”测定步骤 2.4.6,加 8 mol/L 盐酸 40 mL,待烧杯中的熔块完全溶解后,用少许水冲洗表面皿及烧杯内四周,将烧杯的 1/2~1/3 浸入预先加热的沸水浴锅中,在通风柜中进行蒸发,蒸至湿盐状(15 mL 左右)。

3.2.4.1.2 取出冷却,加 PEO 溶液 5 mL,轻轻搅拌后放置 5 min,加 10 mL 水稀释,然后过滤,滤液承接于 250 mL 量瓶中,烧杯和漏斗中的沉淀物用 1:20 盐酸洗涤 5~6 次,并洗至无铁离子反应为止(用硫氰化钾溶液检查),用水定容后摇匀,作为测定铁、铝、钛、锰、钙、镁、钾、磷等系统分析的待测液。

3.2.4.3 步骤操作进行灰化、灼烧、称量。

#### 3.2.5 结果计算

同 3.1.5。

#### 3.2.6 允许偏差

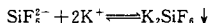
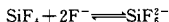
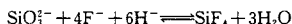
同 3.1.6。

注:熔块溶解后,必须进行浓缩处理,浓缩体积应控制在 20 mL 之内,否则很难过滤。

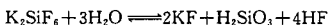
## 3.3 容量法

### 3.3.1 方法要点

样品经氢氧化钾碱熔分解时,在强碱性条件下,二氧化硅即转为可溶性硅酸盐,在硝酸溶液中,可溶性硅酸盐在过量氟离子存在下,生成氟硅酸钾沉淀。反应如下:



氟硅酸钾在水中有较大的溶解度,如果溶液中有过量的钾离子存在,氟硅酸溶解度大大降低,甚至难溶于水,可过滤获得纯净的氟硅酸钾沉淀。氟硅酸钾在水中水解,生成氢氟酸,而硅酸的解离常数极小,对滴定无影响,反应如下:



最后以氢氧化钠滴定所生成的氢氟酸,根据所消耗的氢氧化钠,求得二氧化硅的含量:



## 3.3.2 试剂

3.3.2.1 硝酸:分析纯,密度 1.42g/mL。

3.3.2.2 氯化钾:分析纯(固体)。

3.3.2.3 氢氧化钾:分析纯(固体)。

3.3.2.4 50 g/L 中性氯化钾乙醇溶液:溶解 5 g 氯化钾(分析纯)于 50 mL 水中,用乙醇稀释至 100 mL。

3.3.2.5 150 g/L 氟化钾溶液:将 15 g 氯化钾( $KF \cdot 2H_2O$ )溶于水,稀释至 100 mL,贮存于塑料瓶中备用。

3.3.2.6 10 g/L 酚酞指示剂:乙醇溶液。

3.3.2.7 0.15 mol/L 氢氧化钠标准溶液:称取 6 g 氢氧化钠(化学纯)溶于无二氧化碳水后,再用无二氧化碳水稀释至 1 L。此液必须标定,其方法为:准确称取经 900℃ 灼烧 1 h 的二氧化硅(分析纯)0.050 0 ~ 0.100 0 g,用与样品相同的测定步骤进行熔融、沉淀、过滤,最后用以标定氢氧化钠准确浓度。

## 3.3.3 主要仪器

银(或镍)坩埚;电炉;塑料烧杯;塑料漏斗;塑料筷。

## 3.3.4 测定步骤

3.3.4.1 称取 2 g 氢氧化钾放入银(或镍)坩埚内,在通风橱中的电炉上加热,将水分先蒸发掉,开始低温熔融,使氢氧化钾逐渐熔化,待全部熔化后,逐渐加高温度,至银坩埚内氢氧化钾呈微红色,过 5 min 后取下坩埚。

3.3.4.2 坩埚冷却后,立即准确称取通过孔径 0.1 mm 筛的烘干样 0.15 g(精确到 0.000 1 g)于氢氧化钾熔融物上面,再在样品上面盖二、三粒固体氢氧化钾。然后放在电炉上熔融,由低温逐渐升高温度,至样品全部熔融后,加高温度至坩埚底部达暗红色(700~750℃),并保持 5~10 min,即可取下坩埚。

3.3.4.3 冷却后,加少许水于坩埚内,使坩埚中熔块溶解(切不可用热水,以免发热沸腾),并将坩埚转动几次,然后将样品倒入 250 mL 塑料烧杯内,用少量水洗坩埚,倒入杯内,再盖上表面皿,沿杯边迅速加入 15 mL 浓硝酸。向坩埚内加入几滴硝酸,再用少许水分数次借助带橡皮头的塑料筷擦洗坩埚与盖子,每次用水约 3 mL。

3.3.4.4 向杯内加入 2~3 g 氯化钾,用带橡皮头的塑料筷搅拌至氯化钾全部溶解,并加水使总体积达 30 mL 左右,冷却,加 10 mL 150 g/L 氟化钾溶液,即形成氟硅酸钾沉淀,搅拌后放置 5 min。

3.3.4.5 用快速滤纸在塑料漏斗中过滤,滤液用塑料容器承接,用 50 g/L 中性氯化钾乙醇溶液洗漏斗中沉淀 3 次,每次都须待滤液滤干后再进行。

3.3.4.6 将沉淀物连同滤纸放入原塑料烧杯内,并加入 10 mL 50 g/L 中性氯化钾乙醇溶液(以防止沉淀物水解),加 5 滴酚酞指示剂,用塑料筷将滤纸充分捣碎,再用 0.15 mol/L 氢氧化钠溶液边搅边中和滤纸和沉淀物中未洗净的酸(即滴至微红),此氢氧化钠用量不记。

3.3.4.7 烧杯中加入沸水至 200 mL 体积,然后将烧杯放入盛有沸水的 600 mL 烧杯中,使氟硅酸钾沉淀充分水解,再加入 5 滴酚酞指示剂,用 0.15 mol/L 标准氢氧化钠溶液滴至微红色出现,记下消耗氢氧化钠毫升数(V)。

3.3.4.8 同样上述测定步骤作空白试验,最后记下消耗标准氢氧化钠溶液毫升数( $V_0$ )。

## 3.3.5 结果计算

$$W_{SiO_2} = \frac{c_1(V - V_0) \times 0.01502}{m} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$W_{Si} = W_{SiO_2} \times 0.4674 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:  $W_{SiO_2}$ —— $SiO_2$  含量, g/kg; $W_{Si}$ ——Si 含量, g/kg; $c_1$ ——标准氢氧化钠溶液浓度, mol/L;

$V$ ——样品待测液消耗标准氢氧化钠溶液体积, mL;

$V_0$ ——空白试验消耗标准氢氧化钠溶液体积, mL;

$m$ ——烘干土样品质量, g;

0.015 02—— $1/4$  二氧化硅分子的摩尔质量, g/mmol;

0.467 4——将二氧化硅换算为硅的系数。

### 3.3.6 允许偏差

按表 1 规定。

注

- 1 加氟化钾进行沉淀时, 总体积必须保持在 40 mL 左右, 体积太大其结果易偏低, 太小则钾盐易析出, 使测定结果不稳定。
- 2 应小心将硝酸一次倒入塑料杯中, 以免胶体硅酸析出, 加入硝酸的酸度保持在 3 mol/L 以上, 可以降低其他氟化物沉淀的影响(特别是铝)。
- 3 沉淀氟硅酸钾的温度应低于 30℃, 夏天应在冷水中冷却。氟化钾用量通常夏天用 3 g, 冬天用 2 g, 用量太多易使结果不稳。
- 4 加入氟化钾沉淀剂后, 要迅速过滤、洗涤中和, 以防氟硅酸钾沉淀水解。
- 5 在滴定完毕后, 溶液温度不应低于 70~75℃, 否则终点不易判断, 致使结果误差太大。滴定终点为微红色, 不要过深, 否则引起结果偏高。
- 6 样品称量, 可根据二氧化硅的大致含量而定(见下表)。

样 品 称 量

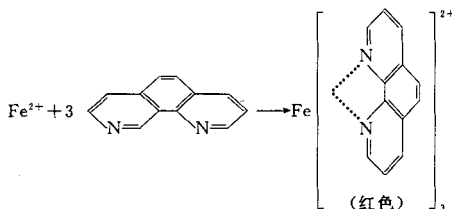
| $\text{SiO}_2$ , g/kg | 称 样 量, g |
|-----------------------|----------|
| >500                  | 0.1~0.15 |
| 500~200               | 0.2      |
| 200~100               | 0.2~0.5  |
| <100                  | 0.5~1    |

## 4 铁的测定

### 4.1 邻菲罗啉比色法

#### 4.1.1 方法要点

以盐酸羟胺为还原剂, 将三价铁还原成二价铁。在 pH2~9 的范围内, 二价铁与邻菲罗啉反应生成橙红色的络合物  $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$ , 借此进行比色。溶液颜色可数日不变。其反应如下:



#### 4.1.2 试剂

4.1.2.1 100 g/L 盐酸羟胺溶液: 称 10 g 固体盐酸羟胺(化学纯), 溶于水, 定容至 100 mL。

4.1.2.2 1 g/L 邻菲罗啉显色剂: 称 0.1 g 固体邻菲罗啉, 溶于 100 mL 水中, 若不溶可少许加热。

4.1.2.3 100 g/L 乙酸钠溶液: 称 10 g 乙酸钠( $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ )固体, 溶于水, 定容至 100 mL。

4.1.2.4 铁标准溶液: 准确称取 0.100 0 g 纯金属铁粉或纯铁丝(先用盐酸洗去表面氧化物), 溶于稀盐酸中, 加热溶之, 冷却后洗入 1 L 量瓶中, 定容后摇匀, 即为 100  $\mu\text{g/mL}$  铁标准溶液。

### 4.1.3 测定步骤

4.1.3.1 测定:吸取 1~5 mL 脱硅后的系统分析待测液,移入 50 mL 量瓶中,加少量水冲洗瓶颈,加入 1 mL 100 g/L 盐酸羟胺溶液,摇匀后加 8 mL 100 g/L 乙酸钠溶液,使溶液的 pH 为 5,再加 10 mL 1 g/L 邻菲罗啉水溶液进行显色,定容摇匀,2 h 后在光电分光光度计上比色,波长先用 530 nm,读取吸收值(A)。

4.1.3.2 工作曲线的绘制:用 100 μg/mL 铁标准溶液 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 mL 注入 50 mL 量瓶中(此液含铁量分别为 0, 1, 2, 3, 4, 5 μg/mL),与待测液同样处理显色,然后进行比色,读取吸收值,在方格纸上绘制铁的工作曲线,再以待测液中 Fe 的吸收值在工作曲线上查得相应的浓度(μg/mL)。

### 4.1.4 结果计算

$$W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{c \times V \times t_s \times 1.43}{m \times 10^4} \times 1000 \quad (5)$$

$$W_{\text{Fe}} = W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times 0.6993 \quad (6)$$

式中:  $W_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铁含量, g/kg;

$W_{\text{Fe}}$ ——铁含量, g/kg;

$c$ ——从铁工作曲线中查得铁的浓度, μg/mL;

$V$ ——显色液体积, 50 mL;

$t_s$ ——分取倍数  $\left[ t_s = \frac{\text{脱硅后系统分析待测液定容体积(mL)}}{\text{测定时吸取待测液体积(mL)}} = \frac{250}{1 \sim 5} \right]$ ;

$m$ ——烘干土样品质量, g;

1.43——由铁换算成三氧化二铁的系数;

0.6993——将三氧化二铁换算成铁的系数。

### 4.1.5 允许偏差

按表 1 规定。

注

- 1 吸取待测液的量应根据含铁量而定,尤其是胶体样品不宜多取(可根据脱硅后的系统待测液的黄色深浅而定)。
- 2 本法的关键是所加的试剂不能颠倒加入,必须是先加还原剂,然后加缓冲剂,最后加显色剂;另外,所加的试剂量应随比色体积的增减而增减。
- 3 干扰物质的限制:五氧化二磷 20 μg/mL,氟化物 500 μg/mL 以下,没有干扰,少量氯化物和硫酸盐没有干扰。如有相当量的高氯酸盐,则生成高氯酸邻位二氮啡,发生干扰。

## 4.2 原子吸收分光光度法

### 4.2.1 方法要点

可用脱硅后的系统分析待测液进行测定。由于原溶液中盐酸的浓度约为 0.75 mol/L,钠离子浓度相当于氯化钠 17.6 g/L,在此情况下,对于一般土壤样品,大量钠离子存在对测定有一定影响,但通过稀释和在标准溶液中加入相应氯化钠和盐酸时,即能消除其干扰。

### 4.2.2 试剂

4.2.2.1 铁标准储备溶液:将 1.000 0 g 金属铁(光谱纯)溶解于 60 mL 1:1 盐酸中,加入少许硝酸氧化后,用去离子水准确地稀释到 1 L(此液盐酸浓度为 0.3 mol/L),即得 1 000 μg/mL 铁的标准储备溶液。

4.2.2.2 100 μg/mL 铁标准溶液:吸取 1 000 μg/mL 铁标准溶液 10 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

4.2.2.3 30 g/L 氯化铯溶液:称取 30 g 氯化铯( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯)加纯去离子水溶解后,再稀释定容至 1 L,摇匀(此液含铯大约为 10 000 μg/mL)。

### 4.2.3 铁的测定溶液的准备

铁的测定溶液,一般吸取 5 mL 脱硅待测液于 50 mL 量瓶中,加 5 mL 30 g/L 氯化铯溶液,用纯去



离子水稀释定容至刻度(使待测液中铈的含量为  $1\,000\ \mu\text{g/mL}$ ), 摇匀后同铁的标准系列溶液同时进行测定。

#### 4.2.4 测定条件

空心阴极灯电流:  $9\ \text{mA}$ ; 测定波长:  $248.3\ \text{nm}$ ; 灯高:  $0.4\ \text{mm}$ ; 单色光器狭缝:  $0.05\ \text{mm}$ ; 光电倍增管电压:  $-720\ \text{V}$ ; 空气流量:  $12\ \text{L/min}$ ; 乙炔流量:  $2.0\ \text{L/min}$ 。

#### 4.2.5 测定步骤

4.2.5.1 测定: 根据选定条件调节仪器各部分, 开动仪器, 预热  $10\sim 30\ \text{min}$ , 然后开动空气压缩机, 并调节空气流量达到规定流量, 再开乙炔气体, 调节乙炔流量计达到规定要求, 立即点火, 再精细调节到选定流量, 待火焰稳定  $10\ \text{min}$  后, 即可在  $248.3\ \text{nm}$  波长处测定脱硅后系统分析待测液中的铁。用试剂空白溶液调吸收值到零, 然后直接测定测读液(脱硅后系统分析待测液)的吸收值。

4.2.5.2 工作曲线的绘制: 分别吸取  $100\ \mu\text{g/mL}$  铁标准溶液  $0, 2.5, 5, 10, 15, 20, 25\ \text{mL}$  于一系列  $100\ \text{mL}$  容量瓶中; 同时分别加入盐酸、氯化钠和氯化铈溶液, 使其浓度分别为  $0.1\ \text{mol/L}$ 、 $1.76\ \text{g/L}$  和  $1\,000\ \mu\text{g/mL}$  (以铈表示), 并保持与待测液的条件相一致, 用去离子水稀释定容即成(此标准系列溶液含铁:  $0, 2.5, 5, 10, 15, 20, 25\ \mu\text{g/mL}$ )。在原子吸收分光光度计上由低到高浓度测定吸收值, 用方格纸绘制工作曲线。

#### 4.2.6 结果计算

$$W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{c \times V \times t_s \times 1.43}{m \times 10^6} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$W_{\text{Fe}} = W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times 0.699\,3 \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:  $W_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铁含量,  $\text{g/kg}$ ;

$W_{\text{Fe}}$ ——铁含量,  $\text{g/kg}$ ;

$c$ ——从工作曲线上查得铁的浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;

$V$ ——测读液体积,  $50\ \text{mL}$ ;

$t_s$ ——分取倍数 ( $t_s = \frac{250}{5}$ );

$m$ ——烘干土样品质量,  $\text{g}$ ;

1.43——由铁换算成三氧化二铁的系数;

0.699 3——将三氧化二铁换算成铁的系数。

#### 4.2.7 允许偏差

按表 1 规定。

注

- 1 如果用  $4\ \text{g}$  碳酸钠熔融, 定容为  $250\ \text{mL}$ , 相当于氯化钠  $17.6\ \text{g/L}$ ,  $8\ \text{g}$  碳酸钠则相当于氯化钠  $35.2\ \text{g/L}$ 。
- 2 根据铁的实际含量, 吸取不同的毫升数分别稀释测定, 但其中氯化钠、盐酸和氯化铈的加入量应尽量与标准系列溶液一致。
- 3 每当测定一个样品后, 必须用大量去离子水喷洗燃烧系统, 以消除测定误差。
- 4 测定同一批样品时, 所选定的测定条件应尽量一致, 测定过程中如若发生变动(漂移), 应随时校正。
- 5 测定前应先开空气压缩机, 待空气稳定后再开乙炔气体; 测定后, 应先关乙炔气体, 后关空气压缩机, 切勿颠倒。
- 6 如果待测液元素浓度较高时, 可以稍稍将燃烧器偏转角度, 以提高测定范围, 标准溶液需在同样情况下测定。
- 7 测定条件由于各种型号的仪器不同略有不同。

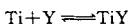
### 5 铝的测定

#### 5.1 方法要点

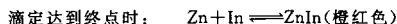
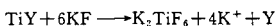
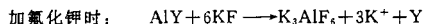
采用氟化钾取代 EDTA 容量法。

待测液中加入过量的 EDTA, 在  $\text{pH}6$  的条件下, 加热煮沸, 使与铁、铝、钛等元素络合, 用锌盐回滴

过量的 EDTA。再加入氟化钾进行煮沸,则氯化钾将与铝、钛络合的 EDTA 取代到溶液中来,再用锌盐滴定释放出来的 EDTA。反应如下:



.....



式中: Y——代表 EDTA;

In——代表二甲酚橙指示剂;

AlY(TiY)——代表 EDTA 与铝(钛)所形成的无色络合物;

ZnIn——代表指示剂与锌所形成的络合物。

由于在 pH6 条件下氟化钾取代络合的选择性很强,只能将与铝、钛络合的 EDTA 取代出来,而不能将与铁、铜、铅、锌等金属络合的 EDTA 取代出来,故它们不干扰测定。因此所测得的铝、钛含量,只需减去钛量即得铝量。

## 5.2 试剂

5.2.1 2 g/L 二甲酚橙指示剂:0.2 g 二甲酚橙( $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_{11}\text{H}_2\text{S} \cdot \text{Na}_4$ , 分析纯)溶于 100 mL 水中。

5.2.2 pH6 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:60 g 乙酸铵和 2 mL 冰乙酸溶于水后,定容到 1 L。必要时可用稀乙酸和稀氨水调节 pH(可用酸度计调测)。

5.2.3 0.015 mol/L 乙酸锌标准溶液:称取 3.3 g 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ,加冰乙酸 1~2 滴,定容到 1 L(必要时过滤),用下述方法进行标定。

5.2.3.1 取 0.015 0 mol/L EDTA 标准溶液 10 mL,加 1 滴二甲酚橙指示剂,用 1:1 氨水调到紫色,再用 1:4 盐酸调到黄色,加 5 mL pH6 缓冲溶液,用待标定乙酸溶液滴定到微紫色,计算其浓度。

5.2.3.2 取含 0.005 g 三氧化二铝标准溶液,用待测液的同样操作步骤(见本法)进行标定,计算出每毫升乙酸锌相当于三氧化二铝克数(即表示滴定度)。

5.2.4 三氧化二铝标准溶液:准确称取 0.250 0 g 经 700℃ 灼烧过的三氧化二铝,放入加有 3 g 无水碳酸钠的铂坩埚中,搅拌均匀,在高温电炉中经 1 000℃ 熔融 1 h,取出稍冷,小心捏动坩埚四壁,使熔块与坩埚分离。然后将熔块移入烧杯中,并加少量水,再加 30 mL 浓盐酸溶解熔块,待溶液清亮后移入 250 mL 量瓶中定容,摇匀,该溶液即为每毫升中含 1 mg 三氧化二铝。

5.2.5 0.015 0 mol/L EDTA 标准溶液:称取 5.580 g EDTA 二钠盐(分析纯),用无二氧化碳水溶解,定容到 1 L,并用钙标准溶液标定之(参考第 9 章,钙、镁的测定)。

5.2.6 0.08 mol/L EDTA 溶液:称取 EDTA 二钠盐 29.78 g,溶于无二氧化碳水中,定容到 1 L。

5.2.7 1 g/L 对硝基酚指示剂。

## 5.3 主要仪器

铂坩埚,锥形瓶,滴定管,高温电炉,可调电炉,水浴锅,滴管,刻度吸管。

## 5.4 测定步骤

5.4.1 吸取 20 mL 脱硅后的系统分析待测液,移入 250 mL 锥形瓶中,煮沸 1~2 min,以破坏动物胶。然后加 25 mL 0.015 0 mol/L EDTA 标准溶液,加 70 mL 水,加热至 80~90℃,再加 3 滴 1 g/L 对硝基酚指示剂,用 1:1 氨水调至黄色,然后再用 1 mol/L 盐酸调到无色,加 12 mL pH6 缓冲液,放入沸水浴中煮 10 min,冷却,再加 6 滴二甲酚橙指示剂,用乙酸锌标准溶液滴定到刚变红紫色(此次滴定不必记用量)。

5.4.2 加 10 mL 200 g/L 氟化钾溶液,摇匀,再在沸水浴加热煮 5 min,冷却至室温,补加 6 滴二甲酚橙

指示剂,再用乙酸锌标准溶液滴定至刚变红紫色,记下乙酸锌溶液的用量毫升数(V)。

## 5.5 结果计算

$$W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \left( \frac{c \times V \times 0.05098}{m} \times 1000 \right) - [W_{\text{Tio}_2} \times 0.6381] \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$W_{\text{Al}} = W_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times 0.529 \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:  $W_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铝含量, g/kg;

$W_{\text{Al}}$ ——铝含量, g/kg;

$c$ ——乙酸锌标准溶液的浓度, mol/L;

$V$ ——滴定时消耗乙酸锌标准溶液的体积, mL;

$m$ ——滴定时吸取待测液体积相当的样品质量, g;

0.05098——三氧化二铝的摩尔质量, g/mmol;

0.6381——将二氧化钛量换算为相当于三氧化二铝量的换算系数;

0.529——将三氧化二铝换算成铝的系数。

## 5.6 允许偏差

按表1规定。

注

- 1 两次锌盐滴定终点的颜色应一致。
- 2 被滴定的溶液在电炉上煮沸时,因容易飞溅,故应放在煮沸的水中加热。
- 3 三氧化二铝试剂在酸溶液中不易溶解,必须用无水碳酸钠熔融,但在熔融时温度低了不易熔好,同时三氧化二铝吸水性能极强,故必须经烧去吸湿水后才能称量。
- 4 用三氧化二铝标准溶液标定乙酸锌溶液的作用,在于校正系统分析中的误差,使分析结果更切合土壤中铝的实际含量。

## 6 硅、铁、铝率的计算

粘粒(<0.002 mm)硅、铁、铝率是用氧化物的分子量 $\times 10$ 除氧化物含量(g/kg)所得的分子数之间的比例。它可以说明土壤矿物的风化程度。

$$\text{硅、铁铝的分子比率: } \frac{\text{SiO}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\text{SiO}_2(\text{g/kg})}{60 \times 10} \bigg/ \left( \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{g/kg})}{159.7 \times 10} + \frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{g/kg})}{102 \times 10} \right) \quad \dots\dots (11)$$

$$\text{硅、铝的分子比率: } \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\text{SiO}_2(\text{g/kg})}{60 \times 10} \bigg/ \frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{g/kg})}{102 \times 10} \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\text{硅、铁的分子比率: } \frac{\text{SiO}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{\text{SiO}_2(\text{g/kg})}{60 \times 10} \bigg/ \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{g/kg})}{159.7 \times 10} \quad \dots\dots\dots (13)$$

## 7 钛的测定

### 7.1 变色酸比色法

#### 7.1.1 方法要点

变色酸  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{Na}_2$  (1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸钠)与钛形成桔红色络合物。络合物的颜色与溶液的pH有关,在pH1时变色酸与钛生成红棕色络合物,借此比色钛。对于高铁离子和铬离子等的干扰,可加抗坏血酸还原剂除干扰;氟离子能降低络合物颜色,应赶除之。比色范围 0~5  $\mu\text{g/mL}$  氧化钛。

#### 7.1.2 试剂

7.1.2.1 50 g/L 变色酸显色剂:称 5 g 变色酸( $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{Na}_2$ , 分析纯)溶于 100 mL 水中,必须现用现配。

7.1.2.2 50 g/L 抗坏血酸溶液:5 g 抗坏血酸(分析纯)溶于 100 mL 水中必须现用现配。

7.1.2.3 2 g/L 2,6-二硝基酚指示剂:称 0.2 g 2,6-二硝基酚(化学纯)溶于 100 mL 水中。

7.1.2.4 二氧化钛标准溶液:准确称取 0.250 0 g 经 500℃ 灼烧的二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )于 100 mL 烧杯中,加 15 g 硫酸铵(分析纯),25 mL 浓硫酸,在通风橱中的电炉上加热至溶液透明,取下冷却,用 100 mL 1:1 硫酸洗入 500 mL 量瓶中,再用 1:9 硫酸定容,即为 500  $\mu\text{g/mL}$  二氧化钛,再稀释 10 倍即配成 50  $\mu\text{g/mL}$  二氧化钛,备用。

### 7.1.3 测定步骤

7.1.3.1 测定吸取 10 mL 脱硅后的系统分析待测液于 50 mL 量瓶中,放入沸水浴中煮 3~5 min,冷却后加 5 mL 50 g/L 抗坏血酸,再加水到 35 mL 左右,滴 2 滴 2,6-二硝基酚指示剂,用 1:1 氨水中和到黄色,再用 1:1 盐酸调到黄色消失,并过量 5 滴,最后加 3 mL 变色酸显色剂,定容摇匀,10 min 后比色(波长 470 nm,1 cm 厚比色槽)。用试剂空白溶液调吸收值到零,然后测定样品显色液的吸收值。

7.1.3.2 工作曲线的绘制:二氧化钛工作曲线配成 1.0,2.0,3.0,4.0,5.0  $\mu\text{g/mL}$  和待测液一样处理显色比色,绘制工作曲线。

### 7.1.4 结果计算

$$W_{\text{TiO}_2} = \frac{c \times V \times t_s}{m \times 10^6} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$W_{\text{Ti}} = W_{\text{TiO}_2} \times 0.7496 \quad \dots\dots\dots (15)$$

式中:  $W_{\text{TiO}_2}$ ——二氧化钛含量, g/kg;

$W_{\text{Ti}}$ ——钛含量, g/kg;

$c$ ——由工作曲线上查得二氧化钛浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;

$V$ ——显色液体积, 50 mL;

$t_s$ ——分取倍数  $\left[ t_s = \frac{\text{脱硅后系统分析待测液定容体积(mL)}}{\text{测定时吸取待测液体积(mL)}} = \frac{250}{10} \right]$ ;

$m$ ——烘干土样品质量, g;

0.7496——将二氧化钛换算成钛的系数。

### 7.1.5 允许偏差

按表 1 规定。

注: 变色酸和抗坏血酸必须随用随配, 不能放置过久。变色酸必须是二钠盐, 新配制的变色酸应无色, 如有颜色则不能用。

## 7.2 二安替比林甲烷比色法

### 7.2.1 方法要点

在 0.5~4 mol/L 盐酸或硫酸介质中, 二安替比林甲烷与钛离子生成黄色络合物, 借此颜色进行比色, 大量钠离子无干扰, 三价铁, 铬及钒的黄色影响比色, 用抗坏血酸消除。

### 7.2.2 试剂

7.2.2.1 10 g/L 二安替比林甲烷溶液: 称取 1.0 g 二安替比林甲烷( $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ , 化学纯)溶于 100 mL 2 mol/L 盐酸中。

7.2.2.2 20 g/L 抗坏血酸溶液: 称取 20 g 抗坏血酸(分析纯)溶于 100 mL 水中(随配随用)。

### 7.2.3 测定步骤

7.2.3.1 测定: 吸取 5 mL 脱硅的系统分析待测液于 25 mL 量瓶中, 加 20 g/L 抗坏血酸溶液 2.5 mL, 摇匀后放置几分钟, 加入与 10 g/L 二安替比林甲烷溶液 10 mL, 用水定容后摇匀, 30 min 后在分光光度计上比色, 波长 450 nm(1 cm 比色皿)。

7.2.3.2 工作曲线的绘制: 二氧化钛标准系列工作溶液配成 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0  $\mu\text{g/mL}$ , 分别加入待测液等量的空白溶液, 同待测液一样进行显色比色, 并绘制成二氧化钛工作曲线。

### 7.2.4 结果计算

同 7.1.4。

## 7.2.5 允许偏差

同 7.1.5。

注：氟离子和过氧化氢有干扰，高氯酸可与试剂生成沉淀。

## 8 锰的测定

## 8.1 甲醛肟比色法

## 8.1.1 方法要点

在 pH10~14 的条件下，二价锰与甲醛肟反应生成红褐色的甲醛肟-锰络合物，在波长 455 nm 处有最大吸收。加入显色剂后，显色迅速，数分钟后即达完全，颜色稳定最少在 16 h 以上。铁与甲醛肟能形成褐色的甲醛肟-铁络合物，影响锰的测定，可加入盐酸羟胺和 EDTA 消除。此方法不受氯的影响，故可不除氯离子。

## 8.1.2 试剂

8.1.2.1 20 mL/L 甲醛肟溶液：称取 4 g 盐酸羟胺（分析纯）溶于水，加 2 mL 浓甲醛，用水稀释至 100 mL，贮于棕色瓶中，冷藏可用一个月。

8.1.2.2 pH10 氯化铵-氨水缓冲液：称取 6.8 g 氯化铵（分析纯）溶于 30 mL 水中，加 57 mL 浓氨水（分析纯），用水稀释至 100 mL。

8.1.2.3 1:1 氨水：浓氨水（分析纯）与水等体积混合。

8.1.2.4 100 g/L 盐酸羟胺：10 g 盐酸羟胺加水至 100 mL 溶解，现用现配。

8.1.2.5 0.1 mol/L EDTA 溶液：3.7 g EDTA 二钠盐，溶于 100 mL 水中。

8.1.2.6 100 μg/mL 锰标准溶液：0.2749 g 无水硫酸锰（ $\text{MnSO}_4$ ）溶于水，加 10 mL 浓盐酸，用水定容至 1 L。无水硫酸锰（ $\text{MnSO}_4$ ）按下法制得：将  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  于 150℃ 烘干，移入高温电炉中于 400℃ 灼烧 2 h。

8.1.2.7 10 μg/mL 锰标准溶液：将 100 μg/mL 锰标准溶液用水稀释 10 倍，成为 10 μg/mL 锰标准溶液。

## 8.1.3 主要仪器

分光光度计，容量瓶（50 mL）。

## 8.1.4 测定步骤

8.1.4.1 测定：吸取 5 mL 脱硅后系统分析待测液于 50 mL 量瓶中，加水到 20 mL，用 1:1 氨水调 pH 到 10（可用酚酞试纸刚变红色），加 2 mL pH10 缓冲液，摇匀，加 2 mL 甲醛肟溶液，摇匀。显色 3 min 后，加 2 mL 100 g/L 盐酸羟胺溶液，摇动 1 min 后加 1 mL 0.1 mol/L EDTA 二钠溶液，用水定容到标度，放置半小时，使甲醛肟-铁络合物分解。在分光光度计上用 3 cm 比色皿，选 455 nm 波长，以试剂空白溶液调吸收值到零，然后测显色液的吸收值。

8.1.4.2 工作曲线的绘制：吸取 10 μg/mL 锰标准溶液 0.5, 10, 15, 20, 25, 30 mL，分别置于 50 mL 容量瓶中，其工作条件与测定时完全一样，配成 0.1, 2, 3, 4, 5, 6 μg/mL 锰标准系列溶液。以 0 μg/mL 标准系列溶液作参比，调吸收值到零，然后从稀到浓测定标准系列溶液的吸收值，绘制工作曲线。

## 8.1.5 结果计算

$$W_{\text{MnO}} = \frac{c \times V \times t_1 \times 1.2912}{m \times 10^6} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$W_{\text{Mn}} = W_{\text{MnO}} \times 0.7744 \quad \dots\dots\dots (17)$$

式中： $W_{\text{MnO}}$ ——氧化锰含量，g/kg； $W_{\text{Mn}}$ ——锰含量，g/kg； $c$ ——从工作曲线上查得锰的浓度，μg/mL； $V$ ——显色液体积，50 mL；

$t_s$ ——分取倍数  $\left[ t_s = \frac{\text{脱硅后系统分析待测液定容体积(mL)}}{\text{测定时吸取待测液体积(mL)}} = \frac{250}{5} \right]$ ;

$m$ ——烘干土样品质量, g;

0.774 4——将氧化锰换算成锰的系数。

### 8.1.6 允许偏差

按表 1 规定。

注

1 甲醛肟-锰络合物显色酸度在 pH10 最为适宜, 酸度 pH9 以下时, 甲醛肟-锰络合物吸收光度降低, 在 pH10 以上时, 形成甲醛肟-铁络合物又较难分解, 易导致结果偏高, 故在用氨水中和待测液时, 不宜过量。

2 铜、镍、钴对此测定有影响, 若含量较高, 可加氰化钾掩蔽。

3 锰在土壤中普遍存在, 一般都在 1 g/kg 以下, 很少超过 6 g/kg 的。

## 8.2 原子吸收分光光度法

### 8.2.1 方法要点

用脱硅定容后的系统分析待测液进行测定, 由于原溶液中盐酸的浓度约为 0.75 mol/L, 钠离子浓度相当氯化钠 17.6 g/kg, 在此条件下, 对于一般土壤样品, 对测定锰无干扰, 只须在标准溶液中加入相应含量的氯化钠和盐酸, 即能消除干扰。

### 8.2.2 试剂

8.2.2.1 100  $\mu\text{g/mL}$  锰标准溶液: 溶解 0.274 9 g 无水硫酸锰并定容至 1 L。无水硫酸锰 ( $\text{MnSO}_4$ ) 按下法制得: 将  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  于 150℃ 烘干, 移入高温电炉中于 400℃ 灼烧 2 h。

8.2.2.2 25  $\mu\text{g/mL}$  锰标准溶液: 吸取 25 mL 100  $\mu\text{g/mL}$  锰标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度。

### 8.2.3 测定溶液的准备

由于锰在土壤中的含量一般甚少, 可直接取脱硅定容后的待测液, 在原子吸收分光光度计上进行测定。

### 8.2.4 测定条件

空心阴极灯电流: 10 mA; 测定波长: 279.5 nm; 灯高: 0.4 mm; 单色光器狭缝: 0.05 mm; 光电倍增管电压: -720 V; 空气流量: 12 L/min; 乙炔流量: 1.5 L/min。

### 8.2.5 测定步骤

8.2.5.1 测定: 根据选定条件调节仪器各部分, 开动仪器, 预热 10~30 min, 然后开动空气压缩机, 并调节空气流量达到规定流量, 再开乙炔气体, 调节乙炔流量达到规定要求, 立即点火, 再精细调节到选定的流量, 待火焰稳定 10 min 后即可在 279.5 nm 波长处直接测定锰。用试剂空白溶液调吸收值到零, 然后直接测定测读液 (脱硅后系统分析待测液) 的吸收值。

8.2.5.2 工作曲线的绘制: 吸取 25  $\mu\text{g/mL}$  锰标准溶液 0, 2, 4, 8, 12, 16, 20 mL 于一系列 50 mL 容量瓶中, 加水到刻度, 配成 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10  $\mu\text{g/mL}$  锰标准系列溶液, 并在其中加入氯化钠和盐酸, 使其浓度分别为 17.6 g/kg 和 0.75 mol/L, 以便与待测液条件相同, 用去离子水稀释定容即成; 然后在原子吸收分光光度计上, 以 0  $\mu\text{g/mL}$  锰标准系列溶液调吸收值到零, 由低到高浓度分别测定锰的吸收值, 绘制工作曲线。

### 8.2.6 结果计算

$$W_{\text{MnO}} = \frac{c \times V \times t_s \times 1.2912}{m \times 10^5} \times 1000 \quad (18)$$

$$W_{\text{Mn}} = W_{\text{MnO}} \times 0.7744 \quad (19)$$

式中:  $W_{\text{MnO}}$ ——氧化锰含量, g/kg;

$W_{\text{Mn}}$ ——锰含量, g/kg;

$c$ ——从工作曲线上查得锰的浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;

$V$ ——测读液体积, 250 mL;

$t_s$ ——分取倍数( $t_s=250/250$ );

$m$ ——烘干土样品质量, g;

1.291 2——由锰换算成氧化锰的系数;

0.774 4——将氧化锰换算成锰的系数。

## 8.2.7 允许偏差

按表 1 规定。

注

1 根据锰的含量, 吸取不同的毫升数, 分别稀释测定, 但其中氯化钠、盐酸的加入量应尽量与标准系列溶液一致。测定同一批样品时, 所选定的测定条件应尽量一致; 测定过程中如发生漂移, 应随时校正。

2 每当测定一个样品后, 必须用大量去离子水喷洗燃烧系统, 以消除测定误差。

3 测定前, 应先开空气压缩机, 待空气稳定后再开乙炔气体, 测定后, 应先关乙炔气体, 后关空气压缩机, 切勿颠倒。

## 9 钙、镁的测定

### 9.1 EDTA 络合滴定法

#### 9.1.1 方法要点

EDTA 即乙二胺四乙酸, 一般采用它的二钠盐, 能与多种金属阳离子在不同条件下形成稳定的络合物, 而且反应与金属阳离子的价数无关。它是以 1 个分子 EDTA 与 1 个金属离子相络合形成的络合物。

用 EDTA 滴定钙、镁时, 应首先调节待测液的适宜酸度, 然后加钙、镁指示剂进行滴定。滴定钙、镁的指示剂很多, 如采用酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂, 它既适用于滴钙、镁总量, 也适用于单独滴定钙量。

#### 9.1.2 试剂

9.1.2.1 pH10 氨水-氯化铵缓冲溶液: 称取 33.75 g 氯化铵溶于 150 mL 无二氧化碳水中, 加 285 mL 浓氨水(密度 0.90 g/mL)混合, 然后加水稀释至 500 mL, 此溶液 pH 为 10。

9.1.2.2 0.01 mol/L EDTA 标准溶液: 称取 3.720 g EDTA 二钠盐溶于无二氧化碳的水中, 微热溶解, 冷却后定容到 1 L, 再用钙标定, 方法同滴定钙。EDTA 标准溶液应在装有苏打石灰管的滴定装置的试剂瓶中贮存。

无二氧化碳水的制备方法: 将蒸馏水放入 2~3 L 平底烧瓶中, 加热煮沸 15 min 左右, 以赶走二氧化碳气体, 冷却后即带苏打石灰管的橡皮塞塞紧瓶口, 保存备用。

9.1.2.3 钙标准溶液: 准确称取 0.500 0 g 经 105℃烘过 3~4 h 的碳酸钙(分析纯), 溶于 25 mL 0.5 mol/L 盐酸中, 煮沸除去二氧化碳, 用去二氧化碳蒸馏水洗净 500 mL 量瓶中, 并稀释至刻度, 此液每毫升含钙 0.400 0 mg, 即为 0.010 0 mol/L 钙的标准溶液。

9.1.2.4 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂: 先称取 50 g 无水硫酸钾放在玛瑙研钵中研细, 然后分别称取 0.5 g 酸性铬蓝 K、1 g 萘酚绿 B, 放于玛瑙研钵中, 继续进行研磨, 混合均匀, 贮于棕色瓶或小塑料瓶中备用, 不用时放入干燥器中保存。

9.1.2.5 4 mol/L 氢氧化钠溶液: 称取 160 g 氢氧化钠(分析纯)溶于无二氧化碳水中, 并稀释至 1 L, 贮于塑料瓶中保存。

9.1.2.6 200 g/L 酒石酸钾钠溶液: 称取 20 g 酒石酸钾钠溶于水, 并稀释至 100 mL。

9.1.2.7 1:1 三乙醇胺溶液。

9.1.2.8 1:2 盐酸溶液。

9.1.2.9 50 g/L 盐酸羟胺溶液: 称取 5 g 盐酸羟胺溶于水, 并稀释至 100 mL。

9.1.2.10 pH1~14 试纸。

## 9.1.3 测定步骤

9.1.3.1 吸取 20 mL 脱硅后的系统分析待测液 2 份,分别放于两个 150 mL 锥形瓶中,于电炉上加热煮沸 3~5 min,以破坏动物胶。冷却后用无二氧化碳水洗瓶壁,并使溶液增加到 70 mL 左右。

9.1.3.2 取 1 份上述待测液测定钙、镁总量。加 10 mL 200 g/L 酒石酸钾钠溶液,用 4 mol/L 氢氧化钠溶液中和至酒石酸铁的黄色突然变淡或无色(不可多加,此时可用 pH 试纸检查,其 pH 为 8~9,超过此范围应重新酸化调节),然后加 10 mL 1:1 三乙醇胺、10 mL pH10 的缓冲溶液(锰高时加 4 mL 50 g/L 盐酸羟胺),使溶液 pH 达 10,再加 0.2 g 左右酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂,用 0.01 mol/L EDTA 标准溶液滴定,由红色滴至纯蓝色即达终点,记下滴定样品所消耗的 EDTA 毫升数( $V$ )和滴定空白所消耗的 EDTA 毫升数( $V_0$ )。

9.1.3.3 取另 1 份上述待测液测定钙。如果溶液中酸量不能估计,则用 4 mol/L 氢氧化钠中和至有沉淀出现,再用 1:2 盐酸将沉淀溶解,并过量 1 mL,充分摇动至氢氧化铁沉淀完全溶解,然后依次加入 8 mL 1:1 三乙醇胺及 3 mL 4 mol/L 氢氧化钠溶液,使溶液 pH 达 12 以上。注意不能在加盐酸后使沉淀刚溶解立即加三乙醇胺,否则将有氢氧化铁棕色沉淀析出而不能溶解,使终点难以辨别。

空白试剂可用 4 mol/L 氢氧化钠调到中性,依次加入 8 mL 1:1 三乙醇胺、2~3 mL 4 mol/L 氢氧化钠溶液。此时溶液 pH 在 12 以上。

加入酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂 0.2 g 左右,立即用 0.01 mol/L EDTA 标准溶液滴定,终点由红到蓝。记下滴定样品时消耗的 EDTA 毫升数( $V_1$ )和滴定空白时所消耗的 EDTA 毫升数( $V_2$ )。

## 9.1.4 结果计算

$$W_{CaO} = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times t_s \times 56.08}{m \times 1000} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$W_{Ca} = W_{CaO} \times 0.715 \quad \dots\dots\dots (21)$$

$$W_{MgO} = \frac{[(V - V_0) - (V_1 - V_2)] \times c \times t_s \times 40.31}{m \times 1000} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (22)$$

$$W_{Mg} = W_{MgO} \times 0.603 \quad \dots\dots\dots (23)$$

式中:  $W_{CaO}$ ——氧化钙含量, g/kg;

$W_{Ca}$ ——钙含量, g/kg;

$W_{MgO}$ ——氧化镁含量, g/kg;

$W_{Mg}$ ——镁含量, g/kg;

$c$ ——EDTA 标准溶液浓度, mol/L;

$t_s$ ——分取倍数;

$V$ ——滴定钙、镁总量时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

$V_0$ ——滴定钙、镁总量的空白时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

$V_1$ ——滴定钙时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

$V_2$ ——滴定钙的空白时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

$m$ ——烘干土样品质量, g;

56.08——氧化钙分子的摩尔质量, mg/mmol;

40.31——氧化镁分子的摩尔质量, mg/mmol;

0.715——将氧化钙换算成钙的系数;

0.603——将氧化镁换算成镁的系数。

## 9.1.5 允许偏差

按表 1 规定。



## 9.2 原子吸收分光光度法

### 9.2.1 方法要点

用脱硅定容后的系统分析待测液测定钙、镁。由于原溶液中盐酸的浓度约为 0.75 mol/L, 钠离子浓度相当氯化钠 17.6 g/kg, 在此条件下, 对一般土壤样品, 仅铝、磷和高含量的钛、硫对钙、镁测定有干扰, 当加入 1 000  $\mu\text{g/mL}$  浓度的锶, 即能消除干扰。大量钠离子对本测定也有一定影响, 但通过稀释和在标准溶液中加入相当量的氧化钠后, 即能排除影响。一般认为盐酸对本测定影响极小, 但当盐酸浓度在 0.3 mol/L 以上时, 则有较为明显的影响, 因此必须控制待测液的盐酸和钠离子浓度, 并和标准溶液相一致, 便于消除干扰。

### 9.2.2 试剂

9.2.2.1 钙标准溶液: 准确称取 2.497 g 在 110℃ 干燥过的碳酸钙(优级纯), 溶解于盐酸(1:1)中, 赶走二氧化碳后, 用去离子水准确地稀释到 1 L。钙标准溶液浓度为 1 000  $\mu\text{g/mL}$ 。

9.2.2.2 镁标准溶液: 准确称取 1.000 g 金属镁(光谱纯), 溶解于少量盐酸(1:1)中, 用去离子水准确地稀释至 1 L。镁标准溶液浓度为 1 000  $\mu\text{g/mL}$ 。

### 9.2.3 待测溶液的准备

一般吸取 5 mL 脱硅定容后的系统分析待测液于 50 mL 量瓶中, 加 5 mL 30 g/L 氯化锶, 用去离子水稀释定容(此时锶实际含量 1 000  $\mu\text{g/mL}$ ), 摇匀后与钙、镁混合标准系列溶液同时比色测定。

### 9.2.4 测定条件

测钙: 空心阴极灯光源: 4 mA; 测定波长: 422.7 nm; 灯高: 0.4 mm; 单色光器狭缝: 0.05 mm; 光电倍增管电压: -650 V; 空气流量: 12 L/min; 乙炔流量: 1.8 L/min。

测镁: 空心阴极灯电流: 3.5 mA; 测定波长: 285.2 nm; 光电倍增管电压: -720 V; 空气流量: 12 L/min; 乙炔流量: 1.5 L/min。

### 9.2.5 测定步骤

9.2.5.1 测定: 根据选定条件调节仪器部分, 开动仪器, 预热 10~30 min, 然后开动空气压缩机至调节空气流量达到规定流量, 再开乙炔气体, 调节乙炔流量计达到规定要求, 立即点火, 再精细调节到选定流量, 待火焰稳定后 10 min, 即可在 422.7 nm(钙)、285.2 nm(镁)波长处测定脱硅后系统分析待测液中的钙和镁。用试剂空白溶液调吸收值到零, 然后直接测定测液(脱硅后系统分析待测液)的吸收值。

9.2.5.2 钙、镁混合工作曲线的绘制: 分别吸取 1 000  $\mu\text{g/mL}$  钙和镁的标准溶液, 准确稀释配制含钙 0~30  $\mu\text{g/mL}$  和含镁 0~7.0  $\mu\text{g/mL}$  的混合标准系列溶液。并在此标准系列溶液中分别加入盐酸、氯化钠和氯化锶, 分别相当于 0.1 mol/L、0.176% 和 1 000  $\mu\text{g/mL}$  锶的浓度, 用去离子水稀释定容即成。在原子吸收分光光度计上, 以 0  $\mu\text{g/mL}$  钙、镁混合标准系列溶液调吸收值到零, 由低到高浓度分别测定钙与镁的吸收值, 绘制工作曲线。

### 9.2.6 结果计算

$$W_{\text{CaO}} = \frac{c(\text{Ca}) \times V \times t_s \times 1.399}{m \times 10^6} \times 1\,000 \quad (24)$$

$$W_{\text{Ca}} = W_{\text{CaO}} \times 0.715 \quad (25)$$

$$W_{\text{MgO}} = \frac{c(\text{Mg}) \times V \times t_s \times 1.659}{m \times 10^6} \times 1\,000 \quad (26)$$

$$W_{\text{Mg}} = W_{\text{MgO}} \times 0.603 \quad (27)$$

式中:  $W_{\text{CaO}}$ ——氧化钙含量, g/kg;

$W_{\text{Ca}}$ ——钙含量, g/kg;

$W_{\text{MgO}}$ ——氧化镁含量, g/kg;

$W_{\text{Mg}}$ ——镁含量, g/kg;

$c$ ——在工作曲线中查得待测液元素(Ca 或 Mg)的浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;

1.399——由钙换算成氧化钙的换算系数；

1.659——由镁换算成氧化镁的换算系数；

$V$ ——测读液体积，50 mL；

$t_s$ ——分取倍数( $t_s=250/5$ )；

$m$ ——烘干土样质量，g；

0.715——将氧化钙换算成钙的系数；

0.603——将氧化镁换算成镁的系数。

## 9.2.7 允许偏差

按表1规定。

注

- 1 根据钙、镁含量，吸取不同的毫升数分别稀释测定，但其中氯化钠、盐酸和氯化钾的加入量与标准系列溶液一致。测定同一批样品时，所选定的测定条件应尽量一致，测定过程中如发生漂移，应随时校正。
- 2 每当测定一个样品后，必须用大量去离子水喷洗燃烧系统，以消除测定误差。
- 3 测定前应先开空气压缩机，待空气稳定后再开乙炔气体，测定后应先关乙炔气体，后关空气压缩机，切勿颠倒。
- 4 测定条件由于各种型号的仪器不同而有所不同。

## 10 磷的测定

### 10.1 方法要点

吸取脱硅后的系统分析待测液，调pH后，用钼锑抗混合显色液显色，进行比色。

### 10.2 试剂

10.2.1 3.25 mol/L 硫酸的钼锑贮存液：取180.6 mL浓硫酸(分析纯)，缓缓加入到400 mL水中，不断搅拌，冷却。另称取20 g钼酸铵(分析纯)溶于约60℃的300 mL水中，冷却。然后将硫酸溶液缓缓倒入钼酸铵溶液中，不断搅拌。再加100 mL 5 g/L酒石酸锑钾溶液，冷却后用水稀释至1 L，摇匀，贮于棕色瓶中。

10.2.2 钼锑抗混合显色剂：于100 mL钼锑贮存液中，加入1.5 g左旋(旋光度+21°~+22°)抗坏血酸，此试剂有效期24 h，用前配制。

10.2.3 100 g/L 碳酸钠溶液：10 g无水碳酸钠溶解于水中，稀释至100 mL。

10.2.4 50 g/L 硫酸溶液：取5.0 mL浓硫酸，缓缓加入到95 mL水中。

10.2.5 2,4-二硝基酚(或2,6-二硝基酚)指示剂：称0.2 g指示剂，溶于100 mL水中。

10.2.6 五氧化二磷标准溶液：准确称取1.9174 g经45℃烘4~8 h的磷酸二氢钾(分析纯)，用水溶解后加入5 mL浓硫酸，加水稀释至1 L摇匀，即含五氧化二磷1000 μg/mL，从中吸取50 mL于1 L量瓶中，加入30 mL 1:5的硫酸，加水稀释至刻度，摇匀，则为50 μg/mL五氧化二磷溶液(因有硫酸存在可保存数年)。再由其中吸取100 mL，稀释至1 L，即为5 μg/mL五氧化二磷标准溶液(此液只能保存半年左右)。

### 10.3 主要仪器

分光光度计或光电比色计。

### 10.4 测定步骤

10.4.1 吸取5 mL脱硅后的系统分析待测液于50 mL量瓶中，加水至约20 mL，加2滴2,4-二硝基酚指示剂，用100 g/L碳酸钠和50 g/L硫酸调pH至溶液呈微黄色。准确加入5 mL 3.25 mol/L硫酸的钼锑抗混合显色剂，充分摇匀排出二氧化碳，定容再摇匀(其酸度为0.325 mol/L)。

10.4.2 放置30 min(室温低于25℃时放置1 h)，在分光光度计上用660 nm波长进行比色，颜色稳定时间24 h，用空白试验的溶液调整吸收值到零，以消除杂质的影响。

10.4.3 工作曲线的绘制：分别吸取5 μg/mL的五氧化二磷标准液0, 2, 6, 10, 14, 18 mL于50 mL容

量瓶中,准确地加入 5 mL 硫酸铝锡抗混合显色剂,定容摇匀,即得 0.0.2,0.6,1.0,1.4,1.8  $\mu\text{g/mL}$  五氧化二磷标准系列溶液,放置 30 min 后与待测液同样进行比色,读吸收值,绘制工作曲线。

## 10.5 结果计算

$$W_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{c \times V \times t_s}{m \times 10^6} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (28)$$

$$W_{\text{P}} = W_{\text{P}_2\text{O}_5} \times 0.437 \quad \dots\dots\dots (29)$$

式中:  $W_{\text{P}_2\text{O}_5}$ ——五氧化二磷含量, g/kg;

$W_{\text{P}}$ ——磷含量, g/kg;

$c$ ——从工作曲线上查得五氧化二磷的浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;

$V$ ——显色液体积, 50 mL;

$t_s$ ——分取倍数  $\left[ t_s = \frac{\text{脱硅后系统分析待测液定容体积(mL)}}{\text{测定时吸取待测液体积(mL)}} = \frac{250}{5} \right]$ ;

$m$ ——烘干土样品质量, g;

0.437——将五氧化二磷换算成磷的系数。

## 10.6 允许偏差

按表 1 规定。

注

- 1 比色时在下述离子含量范围内无干扰作用(以  $\mu\text{g/mL}$  为单位): 铁 400~800, 氯 130 000, 钾 16 000, 钠 10 000, 钙 8 000, 镁 16 000, 钡 10 000, 硅 200, 钒 500, 硝酸根 100, 高氯酸根 55 000, 氟化铵+硼酸 800, 氟化物 100。
- 2 钼酸铵-酒石酸锑钾-抗坏血酸显色剂测定范围及其酸度条件, 服从比尔定律范围 0~1.4  $\mu\text{g/mL}$  ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 测定范围 0.1~1.4  $\mu\text{g/mL}$ , 显色时间 30~60 min, 显色适宜温度 20~60  $^{\circ}\text{C}$ , 稳定性 24 h, 最后显色酸度 0.325 mol/L。
- 3 钼锡抗混合剂的加入量要基本准确, 特别是钼酸铵量的多少对显色的深浅和稳定性都有影响。标准溶液和待测液的比色酸度应保持基本一致, 它的加入量应随比色时定容体积的大小按比例增减。
- 4 在全磷的测定过程中, 比色时最后酸度高一些为好, 它可防止硅钼蓝的生成, 因此, 当待测液加入到 50 mL 量瓶时, 先不要用水把其中的溶液体积稀释太大, 一般在 15~20 mL 为宜。加指示剂后再用碱或酸调节即可加入钼锡抗混合剂, 这时其中酸度可以达到 0.8~1.1 mol/L, 使硅失去形成硅钼蓝的条件。然后加水至刻度, 使最后的酸度为 0.325 mol/L。
- 5 室温低于 20  $^{\circ}\text{C}$  时, 显色后的磷钼蓝则有蓝色沉淀发生(0.8  $\mu\text{g/mL}$   $\text{P}_2\text{O}_5$  以上), 此时可将量瓶放在 40~50  $^{\circ}\text{C}$  的烘箱或热水中加热 20 min, 稍冷却后比色。

## 11 烧失量的测定

### 11.1 方法要点

烧失量不包括吸湿水, 仅包括有机质和水合水以及极少量的有机硫和氯等物质, 石灰性土壤中还包括二氧化碳(由碳酸盐所产生), 因此必须用烘干土作烧失量测定。一般酸性土壤、中性土壤或石灰性土壤中的碳酸钙、镁须经 950  $^{\circ}\text{C}$  高温灼烧才能分解成氧化物和二氧化碳, 其中二氧化碳逸出。本标准采用灼烧减量法。

### 11.2 仪器

高温电炉; 分析天平; 干燥器; 瓷坩埚或铂坩埚; 坩埚钳。

### 11.3 测定步骤

11.3.1 先将空坩埚置于高温电炉中, 经 950  $^{\circ}\text{C}$  高温电炉灼烧 30 min, 取出后在干燥器中冷却 20~30 min, 称取质量。然后再在同样温度下灼烧 30 min, 同样冷却称量, 直至两次质量相差不超过 0.5 mg (即恒定质量), 此为灼烧的空坩埚质量。

11.3.2 称取 1.000 0~2.000 0 g (0.149 mm) 预先烘干处理的土壤样品于已知质量的坩埚中。把坩埚置于高温电炉中, 从低温开始灼烧, 至 950  $^{\circ}\text{C}$  保持 1 h, 取出稍冷, 放于干燥器 20~30 min 后称量, 然后

再放入高温电炉中 950℃ 灼烧 30 min, 冷却后称量, 直至前后二次质量相差不超过 0.5 mg, 即达恒定质量。

#### 11.4 结果计算

$$\text{烧失量(g/kg)} = \frac{m_3 - m_2}{m_3 - m_1} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (30)$$

式中:  $m_1$ ——灼烧后空坩埚质量, g;

$m_2$ ——灼烧后样品加坩埚质量, g;

$m_3$ ——灼烧前坩埚加烘干土样品质量, g。

若要计算水合水(g/kg)(均用烘干土壤品为基数), 则:

$$\text{水合水(g/kg)} = \text{烧失量(g/kg)} - \text{有机质(g/kg)} \quad \dots\dots\dots (31)$$

$$\text{水合水(含石灰的土壤)(g/kg)} = \text{烧失量(g/kg)} - \text{有机质(g/kg)} - \text{二氧化碳(g/kg)} \quad \dots\dots\dots (32)$$

#### 11.5 允许偏差

按表 1 的规定。

注

1 有机质含量高的样品, 可预先放在四孔小电炉上碳化后, 再放入高温电炉中灼烧。

2 坩埚放入干燥器中平衡时间, 要尽量一致, 称量时应越快越好, 以免样品吸湿。称量时切不能用手直接拿取坩埚, 可戴上干净的白手套拿取, 也可用坩埚钳夹取。