

前　　言

本标准是对 GB/T 7887—1987《森林植物与森林枯枝落叶层全硅、全铁、全铝、全钙、全镁、全钾、全钠、全磷、全硫、全锰、全铜、全锌的测定(硝酸-高氯酸消煮法)》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。

本标准待测液采用湿灰化法(硝酸-高氯酸消煮法),该法硝酸沸点低,与有机质作用后,不致使元素损失,高氯酸是强氧化剂,可加速消煮速度及使硅脱水,消煮后待测液可同时测定 12 种元素,并适应于比色法、火焰光度法和原子吸收分光光度法的测定。

硅的测定采用灼烧-质量法。铁的测定采用邻菲啰啉比色法和原子吸收分光光度法。邻菲啰啉比色法反应在弱酸性条件下进行,显色液颜色稳定、鲜明;原子吸收分光光度法可直接用待测液在仪器上测定,操作简便、快速。铝的测定采用铝试剂比色法,不用加热,显色液颜色鲜明,操作简便。钙、镁的测定采用 EDTA 络合滴定法和原子吸收分光光度法。EDTA 络合滴定法准确度较高,手续简便、快速,不需要特殊仪器设备,适用于一般实验室中大批样品测定;原子吸收分光光度法干扰少、灵敏度高、简便快速。钾、钠的测定采用火焰光度法,待测液可不作任何处理,直接在仪器上测定,操作简便、快速。磷的测定采用钼锑抗比色法,颜色稳定,操作简便。硫的测定采用硫酸钡比浊法,其优点是操作简便,但必须严格遵守操作条件,测定结果才能稳定可靠。锰的测定采用甲醛污比色法和原子吸收分光光度法。甲醛污比色法可对待测液直接显色,不必除去氯离子,操作简便;原子吸收分光光度法,待测液不必作任何处理可直接上仪器测定,操作简便、准确。铜的测定采用原子吸收分光光度法,待测液不必作任何处理,可直接上仪器测定,简便且快速,是一种较理想的测铜方法。锌的测定采用原子吸收分光光度法,灵敏度与准确度较高,极为简便、快速,是一种满意的测锌方法。

自本标准实施之日起,原 GB/T 7887—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、杨光淮、屠星南、张萍。

中华人民共和国林业行业标准

森林植物与森林枯枝落叶层 全硅、铁、铝、钙、镁、钾、钠、磷、 硫、锰、铜、锌的测定

Determination of total silica, iron,
aluminum, calcium, magnesium,
potassium, sodium, phosphorus,
sulphur, manganese, copper and
zinc in forest plant and forest floor

LY/T 1270—1999

1 范围

本标准规定了采用湿灰化法测定森林植物及森林枯枝落叶层硅、铁、铝、钙、镁、钾、钠、磷、硫、锰、铜、锌的方法。

本标准适用于森林植物及森林枯枝落叶层硅、铁、铝、钙、镁、钾、钠、磷、硫、锰、铜、锌的测定。

2 待测液的制备

采用硝酸-高氯酸消煮法。

2.1 方法要点

样品用硝酸-高氯酸混合液消煮，分离二氧化硅定容后的同一待测液，可供全铁、铝、钙、镁、钾、钠、磷、硫、锰、铜、锌的测定。

硝酸是强酸同时又是强氧化剂，沸点86℃，当混合酸加入样品后，硝酸与有机质作用，产生无色二氧化碳及棕色二氧化氮气体，使样品膨胀，起泡，加热时作用更强。高氯酸也是强酸，沸点130℃，高氯酸与有机质作用，使有机质分解，高氯酸又可使二氧化硅脱水。当样品中的碳全部被酸氧化后，过剩的硝酸与混合液中大量的氢离子生成铵离子及无色一氧化氮，故在消化空白样品时几乎无棕色气体发生。

2.2 试剂

2.2.1 混合酸：浓硝酸（分析纯）：浓高氯酸（分析纯）为5:1，混匀。

2.2.2 50 g/L 盐酸溶液：135 mL 浓盐酸（分析纯）用水稀释至1 L。

2.2.3 10 g/L 盐酸溶液：1体积50 g/L 盐酸与4体积水混合。

2.2.4 100 g/L 硫氰化钾溶液：2.5 g 硫氰化钾(KCNS)加水25 mL。

2.3 主要仪器

调温电热板或调温电炉；高形锥形瓶(150 mL)；容量瓶(250 mL)；快速漏斗；小漏斗。

2.4 测定步骤

2.4.1 称样：用台秤称取风干磨碎样品1~5 g（枯枝落叶层1 g，树叶、树皮、树枝、根及草本2 g，木材5 g）于小烧杯中，在65℃烘24 h，移入干燥器内，放置20 min，用减量法把样品称入150 mL高形锥形瓶中（精确至0.0001 g）。

2.4.2 消煮：加混合酸30 mL于盛样锥形瓶中，不要摇动锥形瓶，瓶口放一小漏斗，漏斗中放入比漏斗

硕大的玻璃珠一粒，消煮时可以减少蒸发，放置在烟柜内过夜。把盛样锥形瓶放在调温电热板或调温电炉上消煮，控制温度，使消煮液保持微沸，此时发生大量二氧化氮棕色气体。当棕色气体不再发生，可升高炉温让硅脱水同时防止烧干，当液体透明没有糊状时证明硅脱水已完毕。同时做两个试剂空白试验，以校正试剂误差。

2.4.3 分离二氧化硅及定容:在250 mL容量瓶口放一直径7 cm的快速漏斗及蓝带(中孔)定量滤纸。向消煮液内加20 mL水,摇匀,将消煮液连同残渣一起倒入滤纸中,用滴管吸热的1 mL 10 g/L盐酸于锥形瓶中,用橡皮头玻璃棒把锥形瓶内壁的残渣擦洗下来,并一起倒入漏斗中,这样多次操作,直到锥形瓶不再留有残渣为止。用滴管吸热的50 g/L盐酸洗沉淀,直到滤液中无三价铁反应为止,然后再用温水洗数次。消煮待测滤液用水定容到标度(250 mL)移入塑料瓶中备用,作为测定铁、铝、钙、镁、钾、钠、磷、硫、锰、铜、锌系统分析的消煮待测液。残渣为二氧化硅。

注

- 半分解或已分解的森林枯枝落叶层样品中常混有腐殖质土，含铁较多，可先用 100 g/L 盐酸洗沉淀，以免滤液体积过大。
 - 检查三价铁：于白瓷比色板凹槽中，接一滴滤液，加一滴 100 g/L 硫氰化钾，溶液呈红色表示有三价铁存在，无色表示已洗净。
 - 整个二氧化硅分离过程要连续操作，不可加热煮沸，要保持漏斗处于温热状态，并防止滤纸穿孔。
 - 若不测二氧化硅，可直接洗入 250 mL 容量瓶中定容，滤去硅，滤液作为测定铁、铝、钙、镁、钾、钠、磷、硫系统的消煮待测液。
 - 水是指去离子水或重蒸馏水。

3 硅的测定

采用质量法。

3.1 方法要点

从消煮液中分离出的二氧化硅，在 800°C 灼烧后，用质量法计算硅含量。

3.2 主要仪器

调温电炉，高温电炉，瓷坩埚(30 mL)。

3.3 测定步骤

3.3.1 称坩埚质量：将空坩埚置于高温电炉中，于 800℃ 烧半小時，冷却称量。再用同样温度灼烧半小時，与前述步骤一样冷却移量，前后两次质量差小于 0.000 5 g 为恒定质量。

3.3.2 测二氧化硅质量：将滤纸上的二氧化硅连同滤纸折叠后移入 30 mL 已知质量的瓷坩埚中，在烘箱中于 105℃ 烘干，然后放在调温电炉上，稍开坩埚盖，使其充分氧化，把温度控制在只有少量黑烟从坩埚中冒出，等黑烟冒完后，把坩埚移入高温炉中，从室温开始升温，保温 800℃，灼烧 2 h，与称空坩埚质量同样步骤冷却称量。再在 800℃ 灼烧半小时，冷却称至恒定质量。同时做空白试验。

3.4 结果计算

式中: W_s —硅含量,g/kg;

m_1 —坩埚加二氧化硅(SiO_2)质量, g;

m_0 —空坩埚质量, g.

m_2 —空白质量, g;

m—烘干样质量, g;

0.4674——将二氧化硅换算为硅的系数。

3.5 允许偏差

按表 1 规定。

表 1 允许偏差

测定值 g/kg	绝对偏差 g/kg
>100	>5
100~50	5~2.5
50~10	2.5~1.0
10~1.0	1.0~0.1
1.0~0.1	0.1~0.01
0.1~0.01	0.01~0.001

注

1 植物硅(Si)含量小于 2.5 g/kg 为低量, 5.0 g/kg 为中量, 大于 5.0 g/kg 为高量。

2 水是指去离子水或重蒸馏水。

4 铁的测定

采用邻菲啰啉比色法和原子吸收分光光度法。

4.1 邻菲啰啉比色法

4.1.1 方法要点

待测液中的铁用盐酸羟胺使三价铁还原成二价铁，在微酸性条件下，二价铁与邻菲啰啉生成橙红色络合物，在波长 530 nm 处比色测定。

4.1.2 试剂

4. 1. 2. 1 100 g/L 盐酸羟胺溶液: 10 g 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 分析纯) 溶于 100 mL 水中。

4.1.2.2 1 g/L 邻菲啰啉溶液：0.1 g 邻菲啰啉加水 100 mL，稍加热使溶解，置于棕色瓶中。

4.1.2.3 100 μg/mL 铁(Fe)标准溶液: 0.1430 g 三氧化二铁(Fe_2O_3 , 分析纯), 加 10 mL 1:3 盐酸, 微热使溶解, 加 200 mL 水, 移入 1 L 容量瓶中, 加水至刻度。

4.1.2.4 10 μg/mL 铁(Fe)标准溶液:吸取 100 μg/mL 铁标准溶液 10 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

4.1.2.5 100 g/L Zn^{2+} 酸性溶液: 10 g ZnO ($\text{CH}_3\text{COO}\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 加 100 mL 水

4.1.3 主要仪器

分光光度法·容量瓶(50 mL)

4.1.4 测量步骤

4.1.4.1 测定：吸取 10 mL 待测液于 50 mL 容量瓶中，加水至 20 mL，加 2 mL 100 g/L 盐酸羟胺溶液，充分摇匀，放置 5 min 加 5 mL 100 g/L 乙酸钠溶液，摇匀，用 2 mol/L 氢氧化钠调溶液的 pH 到 5（外用 pH 试纸），用吸管加 2 mL 1 g/L 邻菲啰啉显色剂，摇匀，加水稀释至标度，摇匀，显红色，半小时后在分光光度计上用 2 cm 光径比色皿，选 530 nm 波长，用试剂空白溶液调吸收值到零，然后测样品显色液的吸收值。

4.1.4.2 工作曲线的绘制：分别吸取 $10 \mu\text{g/mL}$ 铁(Fe)标准溶液 $0, 1, 2, 4, 6, 8, 10 \text{ mL}$ 于一系列 50 mL 容量瓶中，与待测液同样步骤先行显色，得 $0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 \mu\text{g/mL}$ 铁(Fe)标准系列溶液，以 $0 \mu\text{g/mL}$ 铁(Fe)标准系列溶液作参比液调吸收值到零，进行比色，绘制工作曲线。

4.1.5 结果计算

式中: W_2 —— 铁含量, g/kg;

c ——从工作曲线上查得铁(Fe)的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

V—悬液液体积, 50 mL.

t_s ——分取倍数 $\left[t_s = \frac{\text{消煮待测液定容体积(mL)}}{\text{测定时吸取待测液体积(mL)}} \right]$;
 m ——烘干样质量, g。

4.1.6 允许偏差

按表 1 规定。

注

- 1 吸取显色用待测液的体积,根据样品含铁量而定,如森林植物样品钙、镁含量较多,铁的含量较少,枯枝落叶层样品铁的含量都较多。
 - 2 加100 g/L盐酸羟胺溶液的体积,森林植物样品加2 mL,但森林枯枝落叶层则要加5 mL。
 - 3 待测液的吸收值如超过工作曲线范围,必须减少待测液的体积后重做。
 - 4 植物铁(Fe)含量0.05 g/kg为低量,0.5 g/kg为中量,大于1.0 g/kg为高量。

4.2 原子吸收分光光度法

4.2.1 方法要点

用乙炔空气火焰的原子吸收分光光度计直接测定植物消煮液中的铁,没有任何干扰,而且可以同时测定锌、铜和锰。对铁的最灵敏线的波长是 248.3 nm, 测定下限可达 0.01 μg/mL 铁, 最佳测定范围为 2 ~ 20 μg/mL 铁。

4.2.2 试剂

10 μg/mL 铁标准溶液；同 4.1.2.4。

4.2.3 主要仪器

原子吸收分光光度计;容量瓶(50 mL)。

4.2.4 测定步骤

4.2.4.1 测定：按照仪器工作条件及用铁空心阴极灯，用原子吸收分光光度计，在 248.3 nm 波长处直接测定植物消煮待测液中的铁[用试剂空白溶液调吸收值到零，然后直接测定测读液(即消煮待测液)的吸收值]。

4.2.4.2 工作曲线的绘制：吸取 $10 \mu\text{g/mL}$ 铁标准溶液 $0, 2, 5, 10, 15, 20, 25 \text{ mL}$ 分别放入一系列 50 mL 容量瓶中，加水到标度，配成 $0, 0.4, 1, 2, 3, 4, 5 \mu\text{g/mL}$ 铁标准系列溶液，在原子吸收分光光度计上由稀到浓测定吸收值，用方格纸绘制工作曲线，其工作条件与待测液测定时完全相同。

4.2.5 结果计算

$$W_{Fe} = \frac{c \times V \times t_s}{m \times 10^6} \times 1\,000 \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

式中: W_{Fe} —铁含量,g/kg;

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

V—测读液体积(等于消煮待测液定容体积,250 mL);

t_s ——分取倍数 $(t_s = \frac{250}{250})$;

m—供试样质量, g.

4.2.6 允许偏差

按表 1 调定

注

- 1 水是指去离子水或重蒸馏水。
 - 2 测铁植物样品的粉碎，切不可用钢铁制的粉碎机。
 - 3 植物叶片含铁量一般在10~25 mg/kg之间。植物种类不同，含铁量有很大差别。

5 铝的测定

采用铝试剂比色法。

5.1 方法要点

待测液中的三价铁，用盐酸羟胺掩蔽，在 pH4.5 条件下，铝与铝试剂作用得红色络合物，于 520 nm 波长处比色测定。

5.2 试剂

5.2.1 pH4.5缓冲溶液:4 g乙酸铵,加15 mL乙酸,用水定容到100 mL。

5.2.2 1 g/L 铝试剂:0.1 g 铝试剂(玫瑰红三羟酸铵)容于 100 mL 水中。

5.2.3 2 g/L 对硝基酚指示剂:0.1 g 对硝基酚,容于 50 mL 乙醇中,变色范围在 pH5.6~7.4,由无色到黄色。

5.2.4 100 μg/mL 铝(Al)标准溶液:1.234 g 硫酸铝 $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$, 分析纯]加适量水溶解, 移入1 L 容量瓶中, 加浓盐酸10 mL, 用水定容到刻度。

5.2.5 5 μg/mL 铝(Al)标准溶液:吸取 10 mL 100 μg/mL 铝标准溶液于 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

5.2.6 2 mol/L 氢氧化钠溶液：80 g 氢氧化钠(分析纯)溶于水，用水稀释至 1 L。

5.2.7 0.5 mol/L 硫酸溶液·28 mL 浓硫酸(分析纯)用水稀释至1 L

5.2.8 100 g/L 盐酸羟胺溶液·图 4.1.2-1

5.3 主要仪器

分光光度计;容量瓶(50 mL)

5.4 测定步骤

5.4.1 测定：吸取 5~10 mL 待测液于 50 mL 容量瓶中，加水至 20 mL，加 1 滴对硝基酚指示剂，用 2 mol/L 氢氧化钠溶液调到黄色，然后用 0.5 mol/L 硫酸溶液调到无色，加 2 mL 100 g/L 盐酸羟胺溶液，摇匀，5 min 后加 1 mL pH4.5 缓冲液，摇匀，用吸管加 2 mL 1 g/L 铝试剂，用水稀释至标度，摇匀，溶液呈红色。半小时后在分光光度计上，用 2 cm 光径比色皿，选 520 nm 波长，以试剂空白溶液调吸收值到零，测显色液的吸收值。

5.4.2 工作曲线的绘制:吸取 $5 \mu\text{g/mL}$ 铝标准溶液 $0, 1, 2, 3, 4, 5 \text{ mL}$, 分别置于一系列 50 mL 容量瓶中, 加水到刻度, 其工作条件与待测液定时完全相同, 配制成 $0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 \mu\text{g/mL}$ 铝标准系列溶液, 以 $0 \mu\text{g/mL}$ 铝标准系列溶液调吸收值到零, 然后由稀到浓测标准系列溶液的吸收值。用方格纸绘制工作曲线。

5.5 结果计算

$$W_{\text{Al}} = \frac{c \times V \times t_s}{m \times 10^6} \times 1000 \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

式中: W_A —铝含量, g/kg;

c —从工作曲线上查得铝的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

V—显色液体积, 50 mL;

t_1 ——分取倍数 $\left[t_1 = \frac{\text{消煮待测液定容体积(mL)}}{\text{测定时吸取待测液体积(mL)}} \right]$;

m—烘干样质量, g.

5.6 允许偏差

按表 1 规定。

注

- 1 测定铅时应根据样品中铁的含量多少决定吸取待测液的毫升数,铁含量高的要减少待测液的吸取量及增加盐酸羟胺溶液的加入量。
 - 2 如待测液浓度超出工作曲线的范围,必须减少待测液吸取量,重做。
 - 3 植物铅(Al)含量小于0.05 g/kg为低量,0.05~0.5 g/kg为中量,大于0.5 g/kg为高量。

6 钙、镁的测定

采用EDTA络合滴定法和原子吸收分光光度法。

6.1 EDTA络合滴定法

6.1.1 方法要点

待测液中的铁、铝用三乙醇胺掩蔽，在pH 10的条件下，用K-B指示剂，以EDTA二钠溶液滴定钙、镁总量，在pH 12条件下，用钙黄绿素指示剂，以EDTA二钠滴定钙量。钙、镁总量减去钙量得镁量。

6.1.2 试剂

6.1.2.1 1:2三乙醇胺溶液：2体积水中加1体积浓三乙醇胺[N(C₂H₅OH)₃]，分析纯。

6.1.2.2 100 g/L 氢氧化钠溶液：10 g 氢氧化钠（分析纯）加100 mL水。

6.1.2.3 浓氨水（密度0.90 g/mL，分析纯）。

6.1.2.4 pH 10缓冲溶液：6.8 g 氯化铵(NH₄Cl，分析纯），溶于30 mL水中，加57 mL浓氨水，混匀，用水定容至100 mL。

6.1.2.5 K-B指示剂：0.1 g 酸性络蓝K，0.2 g 萘酚绿B及30 g 硫酸钠，混匀，于玛瑙研钵中磨细，置于棕色瓶中。

6.1.2.6 1 g/L 孔雀绿指示剂：0.05 g 孔雀绿溶于50 mL水，置于棕色瓶中（该指示剂有两个变色范围，当pH 0.13~2时，由草黄经绿到蓝色，pH 2~11.5时都是蓝色，pH 11.5~13.2时由蓝到无色，该指示剂不能反滴，即再加酸时仍无色）。

6.1.2.7 钙黄绿素指示剂：0.1 g 钙黄绿素与10 g 硫酸钠混匀，于玛瑙研钵中研至极细，置于棕色瓶中。

6.1.2.8 0.020 0 mol/L EDTA二钠标准溶液：7.444 8 g EDTA二钠（分析纯），加水100 mL，微沸使溶解，冷后用水定容至1 L。

6.1.3 主要仪器

滴定管(25 mL)；锥形瓶(100 mL)。

6.1.4 测定步骤

6.1.4.1 吸取待测液25 mL两份，分别置于100 mL锥形瓶中。

6.1.4.2 钙、镁总量的测定：取一份待测液，加入10 mL 1:2三乙醇胺溶液，摇匀，用浓氨水和到pH 10（可用pH试纸检查），然后加3 mL pH 10缓冲溶液，摇匀加0.1 g K-B指示剂，溶液呈红色，用0.020 0 mol/L EDTA二钠溶液滴定到蓝色为终点。记录待测液用去EDTA二钠溶液的毫升数(V₁)及试剂空白试验用去EDTA二钠溶液的毫升数(V₀)。

6.1.4.3 钙的测定：另一份待测液加入10 mL 1:2三乙醇胺溶液，摇匀，加1滴孔雀绿指示剂，溶液变绿，一滴一滴地加入100 g/L 氢氧化钠溶液，并不断摇匀，待溶液由绿经蓝到无色时，再加1 mL 100 g/L 氢氧化钠溶液，摇匀，加0.1 g 钙黄绿素指示剂，溶液呈荧光绿色，用0.020 0 mol/L EDTA二钠溶液滴至淡荧光橙色为终点。记录待测液用去EDTA二钠溶液的毫升数(V₁)及试剂空白试验用去EDTA二钠溶液的毫升数(V₀)。

6.1.5 结果计算

$$W_{Ca} = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times t_i \times 0.040\ 08}{m} \times 1\ 000 \quad (5)$$

$$W_{Mg} = \frac{[(V_2 - V'_0) - (V_1 - V_0)] \times c \times t_i \times 0.024\ 31}{m} \times 1\ 000 \quad (6)$$

式中：
W_{Ca}——钙含量，g/kg；

W_{Mg}——镁含量，g/kg；

V₁——滴定待测液中钙用去EDTA二钠溶液的体积，mL；

V_0 ——滴定试剂空白溶液中钙用去 EDTA 二钠溶液的体积, mL;

c ——EDTA 二钠溶液的浓度, mol/L;

V_2 ——滴定待测液中钙、镁用去 EDTA 二钠溶液的体积, mL;

V'_0 ——滴定试剂空白溶液中钙、镁用去 EDTA 二钠溶液的体积, mL;

t , ——分取倍数 $[t = \frac{\text{消煮待测液定容体积(mL)}}{\text{测定时吸取待测液体积(mL)}}]$;

m ——烘干样质量, g。

0.040 08——钙原子的摩尔质量, g/mmol;

0.024 31——镁原子的摩尔质量, g/mmol。

6.1.6 允许偏差

按表 1 规定。

注

1 所用的蒸馏水要煮沸 5 min, 以除去水中的二氧化碳, 冷却后使用。

2 应先滴定试剂空白试验, 以其滴定终点颜色作为待测液的滴定终点标准。

3 植物钙(Ca)含量 5 g/kg 为低量, 10 g/kg 为中量, 大于 20 g/kg 为高量。植物镁(Mg)含量由小于 0.5 g/kg 到大于 10 g/kg。

6.2 原子吸收分光光度法

6.2.1 方法要点

原子吸收分光光度计是由被测元素的空心阴极灯发射出该元素的谱线, 同时雾化溶液喷入火焰, 溶液中的各元素在火焰中热离解而原子化即基态原子, 被测元素的基态原子能吸收由阴极灯产生而通过的该元素的谱线而产生共振线。各种谱线通过单色器和狭缝分离出共振线。经检测器由光信号转变成电讯号, 经放大得吸收值, 共振线与被测元素的浓度成正比。

在测钙的待测液中加一定量的镧, 以消除干扰, 然后在原子吸收分光光度计上波长 422.7 nm 处测定钙。待测液中的镁不必作处理, 稀释后可直接用原子吸收分光光度计在波长 285.2 nm 处测定镁。

6.2.2 试剂

6.2.2.1 50 g/L 镨溶液: 13.4 g 氯化镧($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 光谱纯)溶于 100 mL 水中。

6.2.2.2 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钙(Ca)标准溶液: 0.249 7 g 在 105℃ 烘干的碳酸钙(CaCO_3 , 光谱纯), 用 0.2 mol/L 盐酸溶解, 加 100 mL 水及 10 mL 浓盐酸, 用水定容到 1 L。

6.2.2.3 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 镁(Mg)标准溶液: 0.165 8 g 于 105℃ 烘干的氧化镁(MgO , 光谱纯), 用 1:3 盐酸溶解后加 200 mL 水及 10 mL 浓盐酸, 用水定容到 1 L。

6.2.2.4 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 镁标准溶液: 10 mL 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 镁用水定容到 100 mL。

6.2.3 主要仪器

原子吸收分光光度计; 容量瓶(50 及 100 mL)。

6.2.4 测定步骤

6.2.4.1 钙的测定: 吸取待测液 5~10 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加 1 mL 50 g/L 镨溶液用水稀释至标度, 摆匀。根据原子吸收分光光度计的工作条件, 用钙空心阴极灯以试剂空白溶液调吸收值到零, 然后测定待测液的吸收值, 在工作曲线上查得钙的浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

6.2.4.2 钙工作曲线的绘制: 分别吸取 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钙标准溶液 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10 mL 于一系列 50 mL 容量瓶中, 各加 1 mL 50 g/L 镨溶液, 加水到标度, 得 0, 2, 4, 8, 12, 16, 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钙(Ca)标准系列溶液。与测定时相同的工作条件下在原子吸收分光光度计上, 以 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钙标准系列溶液调吸收值到零, 由稀到浓测定钙标准系列溶液的吸收值, 在方格纸上绘制工作曲线。

6.2.4.3 镁的测定: 吸取待测液 1~2 mL 于 100 mL 容量瓶中, 加水至标度, 根据原子吸收分光光度计的工作条件, 用镁空心阴极灯, 调试剂空白溶液吸收值到零, 然后测定待测液的吸收值, 在工作曲线上查得镁的浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

6.2.4.4 镁工作曲线的绘制：分别吸取 10 μg/mL 镁标准溶液 0.1, 2, 4, 6, 8, 10 mL 于一系列 100 mL 容量瓶中，加水到标度，摇匀，得 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 μg/mL 镁(Mg)标准系列溶液，与测定时相同的工作条件下，在原子吸收分光光度计上，以 0 μg/mL 镁标准系列溶液调吸收值到零，由稀到浓测定镁标准系列溶液的吸收值，绘制工作曲线。

6.2.5 结果计算

$$W_{Cs} = \frac{c \times V \times t}{m \times 10^6} \times 1\,000 \quad \dots \dots \dots (7)$$

$$W_{Mg} = \frac{c \times V \times t_s}{m \times 10^6} \times 1\,000 \quad \dots \dots \dots (8)$$

式中: W_C —钙含量, g/kg;

W_{Mg} —镁含量, g/kg;

c—从钙(或镁)工作曲线上查得钙(或镁)的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V——测读液体积,50 mL(钙);100 mL(镁);

t ,——分取倍数 $\left[t = \frac{\text{消煮待测液定容体积(mL)}}{\text{吸取待测液体积(mL)}} \right]$;

m——烘干样质量, g。

6.2.6 允许偏差

按表 1 规定。

注：水是指去离子水或重蒸馏水。

7 钾的测定

采用火焰光度法。

7.1 方法要点

待测液经火焰光度计中的压缩空气，使溶液喷成雾状，与乙炔混合燃烧，溶液中钾、钠离子被激发后发射出特征谱线，用单色器或干涉型滤光片把它从其余的辐射中分离出来，直接照射到光电池上，把光能转变为光电流，由检流计量出光电流的强度，当激发的条件一定时，则光电流的强度与被测元素的浓度成正比。把待测液的检流计读数与标准系列溶液的检流计读数比较，查出待测液中钾、钠的浓度($\mu\text{g/mL}$)。

7.2 试剂

100 μg/mL 钾(K)标准溶液:0.1907 g 经 105℃ 烘干的氯化钾(KCl, 分析纯)溶于水, 加 10 mL 浓盐酸, 并用水定容到 1 L。

7.3 主要仪器

火焰光度计;容量瓶(50 mL)。

7.4 测定步骤

7.4.1 测定：根据火焰光度计的工作条件，用钾滤色片，以试剂空白溶液为参比调检流计读数到零，然后直接用消煮待测液在火焰光度计上测得钾的检流计读数（待测液浓度大时可稀释后测定）。

7.4.2 工作曲线的绘制：吸取 $100 \mu\text{g/mL}$ 钾标准溶液， $0, 1, 2.5, 5, 10, 20, 30 \text{ mL}$ 分别放入 50 mL 容量瓶中，加水到标度，配成 $0, 2, 5, 10, 20, 40, 60 \mu\text{g/mL}$ 钾标准系列溶液。其工作条件与待测液测定时完全相同。以 $0 \mu\text{g/mL}$ 钾标准系列溶液为参比，调检流计读数到零，然后由稀到浓测定钾标准系列溶液的检流计读数，用方格纸绘制工作曲线。

7.5 结果计算

$$W_K = \frac{c \times V \times t_s}{m \times 10^6} \times 1\,000 \quad \dots \dots \dots (9)$$

式中: W_k —钾含量, g/kg;

9.2.1 2 g/L 2,4-二硝基酚指示剂: 0.2 g 2,4-二硝基酚溶于 100 mL 水中。

9.2.2 2 mol/L 氢氧化钠溶液: 80 g 氢氧化钠(分析纯)溶于水, 用水稀释至 1 L。

9.2.3 0.5 mol/L 硫酸溶液: 28 mL 浓硫酸(分析纯)用水稀释至 1 L。

9.4.2 铅锑贮存液: 153 mL 浓硫酸(分析纯)缓缓倒入 400 mL 水中, 搅拌, 冷却。10 g 磨细的钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯]溶解于约 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, 再加入 100 mL 5 g/L 酒石酸锑钾 $(\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)溶液, 最后用水定容至 1 L, 置于棕色瓶中。此储存液中含 10 g/L 钼酸铵及 2.8 mol/L 硫酸。

9.2.5 铜锑抗显色剂：于 100 mL 铜锑储存液中，加 1.5 g 抗坏血酸。现用现配。

9.2.6 100 μg/mL 磷(P)标准溶液:称取 0.4394 g 于 50 ℃烘干的磷酸二氢钾(KH_2PO_4 ,分析纯)于烧杯中,加水 100 mL 溶解,加 10 mL 浓盐酸,用水定容到 1 L。

9.2.7 5 μg/mL 磷(P)标准溶液:吸取 10 mL 100 μg/mL 磷标准溶液于 200 mL 容量瓶中用水稀释至标度。

9.3 主要仪器

分光光度计；容量瓶(50 mL)。

9.4 测定步骤

9.4.1 测定：吸取待测液 2~5 mL 于 50 mL 容量瓶中，加水到 15~20 mL，加 1 滴 2,4-二硝基酚指示剂，用 2 mol/L 氢氧化钠溶液调到黄色，然后用 0.5 mol/L 硫酸溶液调到淡黄色，摇匀，用吸管加 5 mL 铬锑抗试剂，摇匀，用水稀释至标度，摇匀，30 min 后在分光光度计上，用 2 cm 光径比色皿，选 700 nm 波长，以试剂空白溶液调仪器吸收值到零，然后测定各待测显色液的吸收值。

9.4.2 工作曲线的绘制：分别吸取 5 μg/mL 磷(P)标准溶液 0,1,2,3,4,5,6 mL 于一系列 50 mL 容量瓶中，其他工作条件与待测液测定完全相同，得 0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6 μg/mL 磷标准系列溶液，以 0 μg/mL 磷系列溶液为参比调吸收值到零，然后测定各标准系列溶液的吸收值，用方格纸绘制工作曲线。

9.5 结果计算

式中: W_p —磷含量, g/kg;

c ——从工作曲线上查得显色液磷(P)的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V——显色液体积, 50 mL.

t_1 ——分取倍数 $\left[t_1 = \frac{\text{消煮待测液定容体积(mL)}}{\text{测定时吸取待测液体积(mL)}} = \frac{250}{2\sim 10} \right]$;

m——烘干样质量, g。

9.6 允许偏差

按表 1 规定。

注

1 要求吸取待测液中含磷 $5\sim 25 \mu\text{g}$ 。事先可以吸取一定量的待测液，显色后用目测法观察颜色深度，然后估算出应该吸取待测液的毫升数。

2 铬锑抗法要求显色液中硫酸浓度为 $0.23\sim 0.33\text{ mol/L}$ 。如果酸度小于 0.23 mol/L , 虽然显色加快, 但稳定时间较短; 如果酸度大于 0.33 mol/L , 则显色变慢。

3 铝锑抗法要求显色温度为 15℃以上,如果室温低于 15℃,可放置在 30~40℃恒温箱中保持 30 min,取出冷却后比色。

4. 植物磷(P)含量 0.5~1% 为低量 1.0~2.0% 为中量 大于 2.0% 为高量

10 硫的測定

采用硫酸钡比浊法。

10.1 方法要点

植物中的有机硫，经硝酸-高氯酸消煮后氧化成 SO_4^{2-} ，加入氯化钡，使结合成硫酸钡，用比浊法测定含量。

10.2 试剂

10.2.1 缓冲盐溶液: 40 g 氯化镁($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 分析纯), 4.1 g 乙酸钠($NaOAc$, 分析纯) (或 6.8 g $NaOAc \cdot 3H_2O$, 分析纯), 0.8 g 硝酸钾(KNO_3 , 分析纯) 和 28 mL 无水乙醇(分析纯), 用水溶解后稀释至 1 L.

10.2.2 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 磨细过 25 mm 筛孔。

10.2.3 50 μg/mL 硫(S)标准溶液:0.2718 g 硫酸钾(K_2SO_4 ,分析纯),溶于水,加浓盐酸 10 mL,用水定容至 1 L。

10.2.4 1:1 盐酸。

10.3 主要仪器

分光光度计；电磁搅拌器；容量瓶(50 mL)。

10.4 测定步骤

10.4.1 测定：取 10 mL 待测液于 50 mL 容量瓶中，加 20 mL 水和 10 mL 缓冲盐溶液及 1 mL 1 : 1 盐酸溶液，用水定容到标度，摇匀。倒入 150 mL 烧杯中，加 0.30 g 氯化钡晶粒，立即于电磁搅拌器上搅拌 1 min，1 min 后，在分光光度计上用波长 440 nm, 2 cm 比色皿，以试剂空白溶液调吸收值到零，测定待测比浊液的吸收值。

10.4.2 工作曲线的绘制：分别吸取 50 μg/mL 硫(S)标准溶液：0, 2, 4, 6, 8, 10 mL 于 50 mL 容量瓶中，其工作条件与测定完全相同，得 0, 2, 4, 6, 8, 10 μg/mL 硫(S)标准系列溶液，以 0 μg/mL 硫(S)标准系列溶液调吸收值到零，进行比浊，绘制工作曲线。

10.5 结果计算

式中: W_s —硫含量, g/kg;

c —从工作曲线上查得硫的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V——比浊液体积,50 mL;

t_1 ——分取倍数 $t_1 = \frac{\text{消煮待测液定容体积(mL)}}{\text{滴定时吸取待测液体积(mL)}};$

m—烘干样质量, g。

10.6 允许偏差

按表 1 规定。

注

- 1 电磁搅拌机搅拌速度应前后一致;搅拌时间应严格掌握在1 min,取下静止1 min后比浊。
 2 植物硫(S)含量小于1 g/kg为低量,1.0~5.0 g/kg为中量,大于5.0 g/kg为高量。如禾本科植物含硫较低为1.2~2.0 g/kg,豆科植物2.3~3.7 g/kg,十字花科植物含硫最高,为3.5~9.2 g/kg。

11 镍的测定

采用甲醛肟比色法和原子吸收分光光度法。

11.1 甲醛肟比色法

11.1.1 方法要点

在 pH10~14 的溶液中,二价锰与甲醛肟反应生成红褐色甲醛肟-锰络合物。在波长 450~460 nm 处达到最大吸收值,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,可加入盐酸羟胺与 EDTA 消除。

11.1.2 ·试剂

11.1.2.1 甲醛肟溶液: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,冷藏一个月内可使用。

11.1.2.2 1:1 氨水。

11.1.2.3 0.1 mol/L EDTA 二钠溶液:3.7 g EDTA 二钠溶于 100 mL 水中。

11.1.2.4 100 μg/mL 锰标准溶液:0.274 9 g 无水硫酸锰(MnSO₄)溶于水,加 10 mL 浓盐酸,用水定容至 1 L。无水硫酸锰(MnSO₄)按下法制得:将 MnSO₄ · 7H₂O 于 150 °C 烘干,移入高温电炉中于 400 °C 灼烧 2 h。

11.1.2.5 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。

11.1.2.6 其他试剂同 6.1.2.4,4.1.2.1。

11.1.3 主要仪器

分光光度计:容量瓶(50 mL)。

11.1.4 测定步骤

11.1.4.1 测定:吸取 5~10 mL 待测液(含锰 10~50 μg)于 50 mL 容量瓶中,加水到 20 mL,用 1:1 氨水调 pH 到 10,外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,摇匀。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。

11.1.4.2 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。

11.1.5 结果计算

$$W_{\text{Mn}} = \frac{c \times V \times t_s}{m} \quad \dots \dots \dots \quad (13)$$

式中: W_{Mn} —— 锰含量, mg/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 [$t_s = \frac{\text{消煮待测液定容体积(mL)}}{\text{测定时吸取待测液体积(mL)}} = \frac{250}{5 \sim 10}$];

m —— 烘干样质量, g。

11.1.6 允许偏差

按表 1 规定。

注

1 显色的酸度在 pH10 最为适宜,酸度 pH9 以下时,甲醛肟-锰络合物吸收度降低,而在 pH10 以上时,所形成的甲醛肟-铁络合物又较难分解,易导致偏高的结果,故在操作时用氨水中和待测液时,氨水不宜过量。

2 植物锰(Mn)含量 50 mg/kg 为低量,100 mg/kg 为中量,大于 300 mg/kg 为高量。

11.2 原子吸收分光光度法

11.2.1 方法要点

用原子吸收分光光度计测定森林植物和森林枯枝落叶层中的锰,一般没有杂质干扰,可用消煮待测液直接测定,选用波长为 279.5 nm。

11.2.2 试剂

25 μg/mL 锰(Mn)标准溶液:吸取 25 mL 100 μg/mL 锰(Mn)标准溶液(同 11.1.2.4)于 100 mL 容量瓶中,用水定容至标度。

11.2.3 主要仪器

原子吸收分光光度计，容量瓶(50 mL)。

11.2.4 测定步骤

11.2.4.1 测定：按照原子吸收分光光度计工作条件，用锰空心阴极灯，在 279.5 nm 处直接测定消煮待测液的镁（用试剂空白溶液调吸收值到零，然后测定待测液即消煮待测液的吸收值）。

11.2.4.2 工作曲线的绘制：吸取 25 μg/mL 锰(Mn)标准溶液 0,1,2,4,6,8,10 mL 于一系列 50 mL 容量瓶中，加水到标度，配成 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 μg/mL 锰标准系列溶液。其工作条件与待测液测定时完全相同。用 0 μg/mL 锰标准系列溶液调吸收值到零，然后测定锰标准系列溶液的吸收值，绘制工作曲线。

11.2.5 累积计算

式中: W_{Mn} —锰含量, mg/kg;

c —从工作曲线上查得锰的浓度, $\mu\text{g/mL}$:

V——测读液体积，即消费者待测液定容体积，250 mL。

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

m—烘干样质量, g。

11.2.6 允许偏差

按表 1 规定。

注：水是指去离子水或重蒸馏水。

12 铜的测定

采用原子吸收分光光度法

12.1 方法要点

在乙炔-空气火焰中,用原子吸收分光光度法测定铜并无干扰,且不受火焰和灯电流强弱的影响,常被用作校验仪器工作情况和测定步骤的标准。铜的共振线很多,都可以用作分析线。可以按照铜的浓度范围选择适当的铜线。溶液中铜的浓度较高时,可选择灵敏度较低的共振线而不必稀释。常用的铜线和灵敏度如表2。

表 2 铜线灵敏度

铜线, nm	灵敏度(1%吸收), mg(Cu)/kg
324.7	0.1
327.4	0.3
222.6	2
249.2	10
444.2	55

12.2 试剂

12.2.1 100 μg/mL 铜(Cu)标准溶液:0.100 0 g 铜片(高纯)加1:1 硝酸2 mL,使溶解,用水定容至1 L,或0.251 2 g 硫酸铜(CuSO₄,分析纯),加100 mL水后加10 mL浓盐酸,用水定容至1 L。

12.2.2 10 μg/mL 铜(Cu)标准溶液:吸取 25 mL 100 μg/mL 铜标准溶液于 250 mL 容量瓶中,用水定容到刻度。

12.3 主要仪器

原子吸收分光光度计;容量瓶(50 mL)。

12.4 测定步骤

12.4.1 测定：按照原子吸收分光光度计的测定条件使用仪器，用铜空心阴极灯，在选定的波长处直接测定植物消煮待测液中的铜（用试剂空白溶液调吸收值到零，然后测定测读液即消煮待测液的吸收值）。

12.4.2 工作曲线的绘制：吸取 $10 \mu\text{g/mL}$ 铜标准溶液 $0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 \text{ mL}$ 于一系列 50 mL 容量瓶中，用水定容到标度，得 $0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 \mu\text{g/mL}$ 铜(Cu)标准系列溶液。其工作条件与测读液测定时完全相同。用 $0 \mu\text{g/mL}$ 铜标准系列溶液调吸收值到零，然后测铜标准系列溶液的吸收值，绘制工作曲线。

12.5 结果计算

式中: W_{Cu} —铜含量, mg/kg;

c——从工作曲线上查得铜(Cu)的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V——测读液体积,即消煮待测液定容体积,250 mL;

t_s ——分取倍数 ($t_s = \frac{250}{250}$);

m —烘干样质量, g。

12.6 允许偏差

按表 3 规定。

表 3 允许偏差

测定值,mg/kg	绝对偏差,mg/kg
300~100	15~10
100~50	10~5
50~10	5~1
<10	<1

注

1 水是指去离子水或重蒸馏水。

2 植物叶片正常含铜(Cu)5~10 mg/kg, 视植物种类而异。

13 锌的测定

采用原子吸收分光光度法。

13.1 方法要点

原子吸收分光光度法测定锌的灵敏度很高,使用乙炔-空气火焰时,用 213.8 nm 的共振线测定,检出下限是 0.001 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 锌,植物中锌可以用消煮待测液直接测定。

13.2 试剂

13.2.1 100 μg/mL 锌(Zn)标准溶液:0.100 0 g 锌片(高纯)加 50 mL 水及 10 mL 浓盐酸,加热溶解,用水定容至 1 L。

13.2.2 5 μg/mL 锌(Zn)标准溶液:吸取 100 μg/mL 锌标准溶液 10 mL 于 200 mL 容量瓶中,用水定容到刻度。

13.3 主要仪器

原子吸收分光光度计；容量瓶(50 mL)。

13.4 测定步骤

13.4.1 测定：按照原子吸收分光光度计的使用条件使用仪器，用锌空心阴极灯，在 213.8 nm 处直接测定植物消煮待测液中的锌（用试剂空白溶液调吸收值到零，然后测定测读液的吸收值）。

13.4.2 工作曲线的绘制:吸取 5 μg/mL 锌标准溶液 0,1,2,4,6,8,10,20,30,40 mL 于一系列 50 mL 容量瓶中,用水定容到标度,得 0,0.1,0.2,0.4,0.6,0.8,1.0,2.0,3.0,4.0 μg/mL 锌标准系列溶液。其工作条件与测读液测定时完全相同。用 0 μg/mL 锌标准系列溶液调吸收值到零,然后测锌标准系列溶液的吸收值,绘制工作曲线。

13.5 结果计算

$$W_{Zn} = \frac{c \times V \times t_s}{m} \quad \dots \dots \dots \quad (16)$$

式中： W_{Zn} ——锌含量，mg/kg；

c——从工作曲线上查得锌的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V—测读液体积,即消煮待测液定容体积,250 mL;

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

m——烘干样质量, g。

13.6 允许偏差

按表 3 规定。

注

1 水是指去离子水或重蒸馏水。

2 植物叶片正常含锌(Zn)25~100 mg/kg,少于20 mg/kg时常会发生缺锌症状。