

F-HZ-DZ-TR-0096

土壤—矿质全量元素（钙、镁）的测定—容量法

1 范围

本方法适用于土壤与其粘粒矿质全量元素（钙、镁）的测定。

2 原理

取一份碱熔脱硅后的溶液，煮沸破坏动物胶或聚环氧乙烷，调节 pH 至 10，以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 为混合指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定钙、镁含量。另取一份碱熔脱硅后的溶液，同样煮沸，调节 pH>12 使镁成氢氧化镁沉淀，以同样混合指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定钙量。由钙、镁含量中减去钙量即为镁量。

3 试剂

3.1 氢氧化钠溶液：4mol/L，称取 160g 氢氧化钠，溶于无二氧化碳的水中，并稀释至 1000mL，贮于塑料瓶中。

3.2 三乙醇胺，1+1。

3.3 盐酸溶液，1+2。

3.4 盐酸羟胺溶液：称取 5g 盐酸羟胺溶于水中，再加水稀释至 100mL。

3.5 酒石酸钾钠溶液：称取 20g 酒石酸钾钠溶于水中，再加水稀释至 100mL。

3.6 缓冲溶液：pH10，称取 33.75g 氯化铵溶于 150mL 无二氧化碳的水中，加入 285mL 氢氧化铵(ρ 0.90g/mL)，再加水稀释至 500mL。

3.7 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂：先称取 50g 无水硫酸钾置于研钵中研细，再称取 0.5g 酸性铬蓝 K 和 1g 萘酚绿 B 放入研钵中，研磨混匀，贮于棕色瓶中，放入干燥器中保存。

3.8 EDTA 标准溶液：0.01mol/L，称取 3.72g EDTA(乙二胺四乙酸二钠, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，用无二氧化碳的水溶解，再稀释至 1000mL。

标定：称取经 105℃ 烘 2h 的碳酸钙 0.5004g(CaCO_3)，精确至 0.0001g，置于 250mL 烧杯中，用少许水湿润，加入 25mL 0.5mol/L 盐酸溶液溶解，再加热煮沸除去二氧化碳，用无二氧化碳的水移入 500mL 容量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，此溶液浓度为 0.0100mol/L。吸取 20.00mL 钙标准溶液置于 150mL 锥形瓶中，加入 8mL 三乙醇胺溶液和 3mL 4mol/L 氢氧化钠溶液使溶液 pH 达 12 以上，再加入 0.2g 左右酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂，立即用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由红色变成纯蓝色为终点。同时做空白试验。按下式计算 EDTA 标准溶液的浓度：

$$C = \frac{C_1 \times V_1}{V - V_0}$$

式中：

C——EDTA 标准溶液浓度，mol/L；

C_1 ——钙标准溶液浓度，mol/L；

V——EDTA 标准溶液用量，mL；

V_1 ——钙标准溶液体积，mL；

V_0 ——空白试验消耗 EDTA 标准溶液体积，mL。

3.9 碳酸钙。

3.10 盐酸溶液：0.5mol/L，量取 42mL 盐酸(ρ 1.19g/mL)，加水稀释至 1000mL。

3.11 pH1~14 试纸。

4 仪器

4.1 锥形瓶，150mL，250mL。

5 操作步骤

5.1 吸取 20.00mL 碱熔脱硅后的系统分析待测液两份[F-HZ-DZ-TR-0085 土壤矿质全量元素（硅）的测定（动物胶凝聚质量法）6.4 或 F-HZ-DZ-TR-0086 土壤矿质全量元素（硅）的测定（聚环氧乙烷凝聚质量法）6.3]，分别置于 250mL 锥形瓶中，加热煮沸 3min~5min 破坏动物胶（或聚环氧乙烷）。冷却后，用无二氧化碳的水洗涤瓶壁，并稀释溶液至 70mL 左右。同时做空白试验。

5.2 取一份溶液测定钙、镁含量。加入 10mL 酒石酸钾钠溶液，用 4mol/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，可用 pH 试纸检查 pH 为 8~9，超过此范围应重新酸化调节）。然后加入 10mL 三乙醇胺和 10mL 缓冲溶液（锰高时再加 4mL 盐酸羟胺溶液）使溶液 pH 达到 10，再加入 0.2g 左右酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由红色变至纯蓝色为终点。

5.3 取另一份溶液测定钙。用 4mol/L 氢氧化钠溶液中和至有沉淀出现，再用盐酸溶液（1+2）使沉淀溶解，并过量 1mL，充分摇动至氢氧化铁沉淀完全溶解。然后依次加入 8mL 三乙醇胺和 3mL 4mol/L 氢氧化钠溶液，使溶液 pH 达 12 以上（注意不能在加盐酸后沉淀刚溶解立即加入三乙醇胺，否则将有氢氧化铁棕色沉淀析出而不能溶解，使滴定终点难以辨别）。加入 0.2g 左右酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂，立即用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由红色变至纯蓝色为终点。空白试验溶液可用 4mol/L 氢氧化钠溶液调节至中性，再依次加入 8mL 三乙醇胺和 3mL 4mol/L 氢氧化钠溶液，此时溶液 pH 在 12 以上。

6 结果计算

土壤矿质全量元素（钙）量按（1）式或（2）式计算，土壤矿质全量元素（镁）量按（3）式或（4）式计算：

$$w_{\text{CaO}}(\text{g/kg}) = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times t \times 0.56008}{m \times K} \times 1000 \dots\dots(1)$$

$$w_{\text{Ca}}(\text{g/kg}) = w_{\text{CaO}}(\text{g/kg}) \times 0.7147 \dots\dots(2)$$

$$w_{\text{MgO}}(\text{g/kg}) = \frac{[(V_3 - V_4) - (V_1 - V_2)] \times c \times t \times 0.04031}{m \times K} \times 1000 \dots\dots(3)$$

$$w_{\text{Mg}}(\text{g/kg}) = w_{\text{MgO}}(\text{g/kg}) \times 0.6030 \dots\dots(4)$$

式中：

C ——EDTA 标准溶液浓度，mol/L；

t ——分取倍数（脱硅后系统分析待测液体积 250mL/吸取溶液体积 mL）；

V_1 ——滴定钙时消耗 EDTA 标准溶液体积，mL；

V_2 ——钙空白试验消耗 EDTA 标准溶液体积，mL；

V_3 ——滴定钙、镁含量时消耗 EDTA 标准溶液体积，mL；

V_4 ——钙、镁含量空白试验消耗 EDTA 标准溶液体积，mL；

m ——风干土样质量，g；

K ——风干土样换算成烘干土样的水分换算系数；

0.05608——氧化钙的毫摩尔质量，g/mmol；

0.7147——氧化钙换算成钙的系数；

0.04031——氧化镁的毫摩尔质量，g/mmol；

0.6030——氧化镁换算成镁的系数。

7 允许差

试样进行两份平行测定，取其算术平均值，取两位小数（大于 5g/kg 取一位小数）。两份平行测定结果允许差按表 1 规定。

表 1 土壤及粘粒矿质全量元素（钙、镁）测定允许差

钙、镁量 (g/kg)	允许差 (g/kg)
>500	>2.5
50~500	1~2.5
5~50	0.1~1
2~5	0.08~0.1
<2	<0.08

8 参考文献

- [1] LY/T1253-1999. 森林土壤矿质全量元素（硅、铁、铝、钛、锰、钙、镁、磷、烧失量）的测定.
- [2] 孙鸿烈, 刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述. 北京: 中国标准出版社. 1996, 52.