УДК 631.4:546.4.06:006.354 Группа С09

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ПОЧВЫ

Методы определения кальция и магния в водной вытяжке

Soils. Methods for determination of calcium and magnesium in water extract

ГОСТ 26428—85

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 8 февраля 1985 г. № 283 срок действия установлен

с 01.01.86

до 01.01.96

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает методы определения кальция и магния в водной вытяжке из засоленных почв при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного обследования угодий, контроля за состоянием солевого режима почв, а также при других изыскательских и исследовательских работах.

Суммарная относительная погрешность, выраженная коэффициентом вариации, составляет:

для комплексонометрического метода

12,5% — для количества эквивалентов кальция и магния св. 0,5 до 2 ммоль в 100 г почвы; 10% — св. 2 до 6 ммоль в 100 г почвы; 5% — св. 6 ммоль в 100 г почвы;

для атомно-абсорбционного метода

12,5% — для количества эквивалентов кальция св. 0,5 до 2 ммоль в 100 г почвы; 10% — св. 2 до 6 ммоль в 100 г почвы; 6% — св. 6 ммоль в 100 г почвы;

10% — для количества эквивалентов магния св. 0,3 до 2 ммоль в 100 г почвы; 8% — св. 2 ммоль в 100 г почвы.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Сущность метода заключается в последовательном комплексонометрическом титровании в одной пробе ионов кальция при pH 12,5—13 и ионов магния при pH около 10 с использованием в качестве металлоиндикатора хрома кислотного темно-синего.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

gost.e-ecolog.ru

1.1. Метод отбора проб

1.1.1. Метод отбора проб — по ГОСТ 26423—85.

1.2. Аппаратура, материалы и реактивы

1.2.1. Для проведения анализа применяют:

весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104—80;

мешалку магнитную;

дозаторы с погрешностью дозирования не более 1% или пипетки и бюретки 2-го класса точности по ГОСТ 20292—74;

стаканы химические вместимостью 150 $см^3$ или колбы конические вместимостью 250 $см^3$ по ГОСТ 25336—82;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77, х. ч. или ч. д. а., разбавленную дистиллированной водой 1 : 1 и 1 : 4;

натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, х. ч. или ч. д. а., раствор концентрации $c(NaOH) = 2$ моль/$дм^3$ (2 н.);

гидроксиламин гидрохлорид по ГОСТ 5456—79, ч. д. а., раствор с массовой долей 5%;

диэтилдитиокарбамат натрия по ГОСТ 8864—71, ч. д. а.;

магний сернокислый, стандарт-титр, $c(1/2\ MgSO_4) = 0{,}1$ мол/$дм^3$ (0,1 н.);

хром кислотный темно-синий, индикатор;

соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, ч. д. а. или стандарт-титр, $c(1/2\ Na_2$ ЭДТА$) = 0{,}1$ моль/$дм^3$ (0,1 н.);

спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72, разбавленный дистиллированной водой 1 : 5;

аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72, ч. д. а.;

аммиак водный по ГОСТ 3760—79, ч. д. а.;

воду дистиллированную по ГОСТ 6709—72.

1.3. Подготовка к анализу

1.3.1. *Приготовление хлоридно-аммиачного буферного раствора*

20 г хлористого аммония, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют примерно в 100 $см^3$ дистиллированной воды, приливают 100 $см^3$ водного аммиака и доводят объем раствора до 1000 $см^3$ дистиллированной водой. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 2 мес.

1.3.2. *Приготовление раствора индикатора*

0,5 г хрома кислотного темно-синего, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и растворяют в этиловом спирте, разбавленном дистиллированной водой 1 : 5, доводя объем раствора до метки. Раствор хранят в склянке оранжевого стекла с притертой пробкой не более 2 мес.

1.3.3. *Приготовление раствора сернокислого магния концентрации* $c(^1/_2\,MgSO_4)=0{,}1$ *моль/дм*^{3} *(0,1 н.)*

Готовят из стандарт-титра. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. В случае помутнения, образования хлопьев, осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

1.3.4. *Приготовление раствора трилона Б концентрации,* $c(^1/_2\,Na_2\,ЭДТА)=0{,}05$ *моль/дм*^{3} *(0,05 н.)*

9,3 г трилона Б, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем раствора до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 мес.

Точную концентрацию раствора трилона Б устанавливают титрованием по раствору сернокислого магния, приготовленному по п. 1.3.3. Для этого 5 см^3 раствора сернокислого магния концентрации $c(^1/_2MgSO_4)=0{,}1$ моль/дм^3 отбирают пипеткой в химический стакан. Стакан помещают на магнитную мешалку и при перемешивании приливают 50 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 хлоридно-аммиачного буферного раствора, 5 капель раствора хрома кислотного темно-синего и титруют раствором трилона Б до перехода окраски от розовой к синей. Титрование проводят три раза и для расчета точной концентрации используют среднее арифметическое результатов трех титрований.

Точную концентрацию трилона Б (X), моль/дм^3, вычисляют по формуле

$$X=\frac{0{,}1\cdot 5}{V},$$

где 0,1 — концентрация раствора сернокислого магния, моль/дм^3;

5 — объем раствора сернокислого магния, взятый для титрования, см^3;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см^3.

Допускается приготовление раствора трилона Б из стандарт-титра.

1.4. Проведение анализа

1.4.1. *Приготовление вытяжки из почвы*

Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26423—85.

1.4.2. *Определение кальция и магния*

Отбирают дозатором или пипеткой 10 см^3 анализируемой вытяжки в химический стакан или в коническую колбу. Стакан или колбу помещают на магнитную мешалку и при перемешивании приливают 50 см^3 дистиллированной воды, 0,5 см^3 раствора гидроксиламина гидрохлорида с массовой долей 5%, 2 см^3 раствора

гидроокиси натрия концентрации 2 моль/дм³, несколько кристаллов диэтилдитиокарбамата натрия и 5 капель раствора хрома кислотного темно-синего с массовой долей 0,5%. Титруют кальций раствором трилона Б до перехода окраски от розовой к сиреневой и регистрируют расход титранта по бюретке. Затем нейтрализуют оттитрованный раствор соляной кислотой, разбавленной 1 : 4, до перехода окраски в исходную (розовую) так, чтобы избыток кислоты не превышал 1—2 капель. Прибавляют 5 см³ хлоридно-аммиачного буферного раствора и титруют магний раствором трилона Б до перехода окраски от розовой к синей. По окончании титрования регистрируют расход титранта. Таким же образом титруют холостую пробу.

Допускается увеличение или уменьшение объема пробы для анализа в зависимости от предполагаемого содержания кальция и магния в анализируемой почве.

Для темно-окрашенных вытяжек допускается увеличение до 100 см³ объема дистиллированной воды, добавляемой к титруемой пробе.

1.5. Обработка результатов

1.5.1. Количество эквивалентов кальция или магния в анализируемой почве (X), ммоль в 100 г, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot c \cdot 500}{V_2},$$

где V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция или магния, см³;

V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция или магния в холостой пробе, см³;

c — концентрация раствора трилона Б с($^1/_2$ Na_2 ЭДТА), ммоль/см³;

500 — коэффициент пересчета на 100 г почвы;

V_2 — объем пробы анализируемой вытяжки, см³.

Массовую долю кальция в почве (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = C \cdot 0{,}020,$$

где C — количество эквивалентов кальция в анализируемой почве, ммоль в 100 г;

0,020 — коэффициент пересчета в проценты.

Массовую долю магния в анализируемой почве (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = C \cdot 0{,}0122,$$

где C — количество эквивалентов магния в анализируемой почве, ммоль в 100 г;

0,0122 — коэффициент пересчета в проценты.

1.5.2. Допускаемые относительные отклонения при доверительной вероятности $P=0,95$ от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле составляют:

18% — для количества эквивалентов кальция и магния св. 1 до 2 ммоль в 100 г почвы; 14% — св. 2 до 6 ммоль в 100 г почвы; 7% — св. 6 ммоль в 100 г почвы.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Сущность метода заключается в измерении селективного поглощения свободными атомами кальция или магния резонансного излучения, испускаемого лампой с полым катодом, содержащим определяемый элемент. Для атомизации используют пламя ацетилен — воздух или пропан — бутан — воздух.

Для предотвращения образования в пламени труднодиссоциируемых соединений кальция или магния с сопутствующими элементами в анализируемый раствор вводят избыток стронция. Для определения кальция используют аналитическую линию 422,7 нм, магния — 285,2 нм.

2.1. Метод отбора проб

2.1.1. Метод отбора проб — по ГОСТ 26423—85.

2.2. Аппаратура, материалы и реактивы

2.2.1. Для проведения анализа применяют:

атомно-абсорбционный спектрофотометр с лампами полого катода для определения кальция и магния (допускается использование газовой смеси состава ацетилен — воздух или пропан — бутан — воздух);

весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104—80;

дозаторы с погрешностью дозирования не более 1% или пипетки и бюретки 2-го класса точности по ГОСТ 20292—74;

посуду мерную лабораторную 2-го класса точности по ГОСТ 1770—74;

пробирки вместимостью 25 см^3 по ГОСТ 25336—82 или другие емкости, устойчивые к действию применяемых реактивов;

стаканы химические вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 25336—82;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77, х. ч. или ч. д. а., концентрированную и раствор с массовой долей 25%;

кальций углекислый по ГОСТ 4530—76, х. ч.;

магния окись по ГОСТ 4526—75, х. ч. или ч. д. а.;

стронций хлористый 6-водный по ГОСТ 4140—74 , х. ч. или ч. д. а.;

воду дистиллированную по ГОСТ 6709—72.

2.3. Подготовка к анализу

2.3.1. *Приготовление раствора хлористого кальция концентрации* $c(^1/_2\ CaCl) = 0{,}05$ *моль/дм*^{3} *(0,05 н.)*

2,497 г углекислого кальция, высушенного до постоянной массы при температуре 105°С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г и помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3. Приливают 10 см^3 раствора соляной кислоты с массовой долей 25% и после растворения навески доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. В случае помутнения, образования хлопьев, осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

2.3.2. *Приготовление раствора хлористого магния концентрации* $c(^1/_2\ MgCl_2) = 0{,}025$ *моль/дм*^{3} *(0,025 н.)*

0,504 г окиси магния, прокаленной до постоянной массы при температуре 500°С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г и помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3. Приливают 10 см^3 раствора соляной кислоты с массовой долей 25% и после растворения навески доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Условия хранения по п. 2.3.1.

2.3.3. *Приготовление запасного раствора хлористого стронция*

91,2 г хлористого 6-водного стронция, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 500 см^3 дистиллированной воды, приливают 400 см^3 концентрированной соляной кислоты, охлаждают и доводят объем раствора до 1000 см^3. Приготовленный раствор тщательно перемешивают.

Раствор содержит 30 мг стронция в 1 см^3. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

2.3.4. *Приготовление рабочего раствора хлористого стронция*

500 см^3 запасного раствора хлористого стронция смешивают с 4500 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

2.3.5. *Приготовление растворов сравнения для определения кальция и магния*

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают указанные в таблице объемы раствора хлористого кальция и хлористого магния, приготовленные по пп. 2.3.1 и 2.3.2. Объемы растворов доводят до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Растворы хранят в склянках с притертыми пробками не более 1 мес.

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора хлористого кальция, приготовленного по п. 2.3.1, см³	0	5,0	10	20	30	40	50	60
Объем раствора хлористого магния, приготовленного по п. 2.3.2, см³	0	4	8	16	24	32	40	48
Концентрация кальция $c(^1/_2\,Ca^{2+})$:								
в растворе сравнения, моль/дм³	0	0,0025	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
в пересчете на 100 г почвы, ммоль	0	1,25	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0
Концентрация магния $c(^1/_2\,Mg^{2+})$:								
в растворе сравнения, моль/дм³	0	0,001	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010	0,012
в пересчете на 100 г почвы, ммоль	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0

Растворы сравнения используют для градуировки атомно-абсорбционного спектрофотометра в день проведения анализа.

2.4. Проведение анализа

2.4.1. *Приготовление вытяжки из почвы*

Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26423—85.

2.4.2. *Проведение анализа с использованием газовой смеси состава ацетилен— воздух*

Отбирают дозатором или пипеткой по 0,5 см³ анализируемых вытяжек и растворов сравнения в химические стаканы. К пробам прибавляют дозатором или цилиндром по 40 см³ рабочего раствора хлористого стронция. Растворы перемешивают, вводят в пламя и регистрируют показания прибора.

Кальций определяют по поглощению линии 422,7 нм, магний — 285,2 нм.

2.4.3. *Проведение анализа с использованием газовой смеси состава пропан — бутан — воздух*

Отбирают дозатором или пипеткой по 1 см³ анализируемых вытяжек и растворов сравнения в пробирки. К пробам прибавляют дозатором или из бюретки по 10 см³ рабочего раствора хлористого стронция. Растворы перемешивают, вводят в пламя и регистрируют показания прибора.

При определении магния наконечник горелки ставят под углом 30° к лучу от лампы полого катода, чтобы снизить поглощение и войти в рабочий диапазон прибора.

Допускается пропорциональное изменение объемов пробы вы-

тяжки, растворов сравнения и раствора хлористого стронция при погрешности дозирования не более 1%.

2.5. Обработка результатов

2.5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации кальция или магния в растворах сравнения в пересчете в миллимоли в 100 г почвы, а по оси ординат — соответствующие им показания атомно-абсорбционного спектрофотометра.

Количество эквивалентов кальция или магния в анализируемых почвах находят непосредственно по градуировочному графику.

Если результат измерений выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив вытяжку дистиллированной водой. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько была разбавлена вытяжка.

Массовую долю кальция в почве (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = C \cdot 0{,}020,$$

где C — количество эквивалентов кальция в почве, ммоль в 100 г;

0,020 — коэффициент пересчета в проценты.

Массовую долю магния в почве (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = C_1 \cdot 0{,}0122,$$

где C_1 — количество эквивалентов магния в почве, ммоль в 100 г;

0,0122 — коэффициент пересчета в проценты.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора по растворам сравнения в день проведения анализа.

Результаты анализа выражают в миллимолях в 100 г почвы и в процентах с округлением до трех значащих цифр.

2.5.2. Допускаемые относительные отклонения при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле составляют:

18% — для количества эквивалентов кальция св. 1 до 2 ммоль в 100 почвы; 14% — св. 2 до 6 ммоль в 100 г почвы; 8,5% — св. 6 ммоль в 100 г почвы;

14% — для количества эквивалентов магния св. 0,5 до 2 ммоль в 100 г почвы; 11% — св. 2 ммоль в 100 г почвы.

gost.e-ecolog.ru