

ГРУНТЫ ТЕПЛИЧНЫЕ

Методы определения водорастворимых
кальция и магния

Greenhouse grounds.
Methods for determination
of water-soluble
calcium and magnesium

ГОСТ

27753.9—88

ОКСТУ 0017

Срок действия с 01.01.90
до 01.01.95

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на тепличные грунты и устанавливает комплексонометрический и атомно-абсорбционный методы определения кальция и магния, а также фотометрический метод определения магния в водной вытяжке из тепличных грунтов при проведении агрохимического обследования с целью оценки обеспеченности растений элементами питания и контроля за соевым режимом грунтов.

Предельные значения суммарной относительной погрешности результатов анализа при доверительной вероятности $P=0,95$ составляют:

для комплексонометрического метода:

20% — при определении кальция;

25% — при определении магния;

для атомно-абсорбционного метода:

22% — в диапазоне концентраций кальция до 500 млн⁻¹ (мг/кг) для грунтов с массовой долей органического вещества до 30% и до 1000 млн⁻¹ (мг/кг) для грунтов с массовой долей органического вещества свыше 30%;

10% — свыше 500 млн⁻¹ (мг/кг) для грунтов с массовой долей органического вещества до 30% и свыше 1000 млн⁻¹ (мг/кг) для грунтов с массовой долей органического вещества свыше 30%;

30% — в диапазоне концентрации магния до 40 млн⁻¹ (мг/кг) для грунтов с массовой долей органического вещества до 30% и до 80 млн⁻¹ (мг/кг) для грунтов с массовой долей органического вещества свыше 30%;



21% — свыше 40 млн⁻¹ (мг/кг) для грунтов с массовой долей органического вещества до 30% и свыше 80 млн⁻¹ (мг/кг) для грунтов с массовой долей органического вещества свыше 30%.

Для фотометрического метода определения магния — 24%.
Общие требования к выполнению анализов — по ГОСТ 27753.0.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Метод отбора проб — по ГОСТ 27753.1.

2. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Сущность метода заключается в последовательном комплекснонометрическом титровании в одной пробе ионов кальция при рН 12,5—13,0 и ионов магния при рН около 10,0 с использованием в качестве металлоиндикатора хрома кислотного темно-синего.

2.1. Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104 и весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104.

Дозаторы или пипетки и бюретки для отмеривания 0,5; 2,0; 5,0; 20,0 и 50,0 см³ раствора, исполнение 1 по ГОСТ 20292.

Колбы мерные вместимостью 1000 см³, исполнение 1 по ГОСТ 1770.

Бюретка вместимостью 10 см³, исполнение 1 по ГОСТ 20292.

Стаканы химические или колбы конические вместимостью не менее 100 см³, исполнение 1 по ГОСТ 25336.

Мешалка магнитная лабораторная.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная водой 1:4.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор молярной концентрации $c(\text{NaOH}) = 2$ моль/дм³ (2 н.).

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³.

Натрия N, N'-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864.

Магний сернокислый, стандарт-титр для приготовления раствора молярной концентрации $c(1/2 \text{MgSO}_4) = 0,1$ моль/дм³ (0,1 н.).

Хром кислотный темно-синий, металлоиндикатор.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N', N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652 или стандарт-титр.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300, разбавленный водой 1:4.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Аммиак водный, раствор с массовой долей 25 % по ГОСТ 3760.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

2.2. Подготовка к анализу

2.2.1. Приготовление аммиачного буферного раствора

($20,0 \pm 0,1$) г хлористого аммония помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют примерно в 500 см³ воды, приливают 100 см³ водного аммиака и доводят объем раствора до метки водой.

Раствор хранят не более 2 мес.

2.2.2. Приготовление раствора индикатора

($0,50 \pm 0,01$) г хрома кислотного темно-синего помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и растворяют в этиловом спирте, разбавленном 1:4 водой, доводя объем раствора до метки.

Раствор хранят в склянке из темного стекла не более 2 мес.

2.2.3. Приготовление раствора сернокислого магния молярной концентрации $c(1/2 \text{ MgSO}_4) = 0,1$ моль/дм³ (0,1 н)

Готовят из стандарт-титра. Раствор хранят не более 1 года.

2.2.4. Приготовление раствора трилона Б молярной концентрации $c(1/2 \text{ Na}_2\text{ЭДТА}) = 0,02$ моль/дм³ (0,02 н)

($3,72 \pm 0,01$) г трилона Б помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в воде, доводя объем раствора до метки. Точную концентрацию раствора трилона Б устанавливают титрованием по раствору сернокислого магния. Для этого 5 см³ раствора сернокислого магния отбирают в химический стакан. Стакан помещают на магнитную мешалку и при перемешивании приливают 50 см³ воды, 5 см³ аммиачного буферного раствора, 5 капель раствора кислотного темно-синего хрома 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 раствора трилона Б (c) в молях на дециметр кубический вычисляют по формуле

$$c = \frac{0,1 \cdot 5}{V}, \quad (1)$$

где 0,1 — молярная концентрация раствора сернокислого магния, моль/дм³;

5 — объем раствора сернокислого магния, взятый для титрования, см³;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³.

Раствор хранят не более 3 мес.

Допускается приготовление раствора трилона Б молярной концентрации c ($1/2 \text{ Na}_2\text{ЭДТА}$) = $0,02$ моль/дм³ ($0,02$ н) путем разбавления раствора трилона Б, приготовленного из стандарт-титра.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Приготовление водной вытяжки из грун- тов

Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 27753.2.

2.3.2. Определение кальция и магния

20 см³ фильтрата помещают в химический стакан или коническую колбу. Стакан или колбу помещают на магнитную мешалку и при перемешивании приливают 0,5 см³ раствора гидроксиламина гидрохлорида с массовой концентрацией 50 г/дм³, 2 см³ раствора гидроокиси натрия молярной концентрации c (NaOH) = $=2$ моль/дм³ (2 н), добавляют несколько кристаллов диэтилдитиокарбамата натрия и 1—2 капли раствора кислотного темно-синего хрома. Кальций титруют 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 водой, до перехода окраски от сиреневой к исходной розовой так, чтобы избыток кислоты не превышал 1—2 капель. После этого приливают 5 см³ 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 контрольную пробу.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю кальция в анализируемом грунте (X) в миллионных долях вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_0) \cdot c \cdot 20 \cdot K}{V_2}, \quad (2)$$

где V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция в пробе вытяжки, см³;

V_0 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция в контрольной пробе, см³;

c — молярная концентрация раствора трилона Б, $c(1/2 \text{ Na}_2\text{ЭДТА})$ моль/дм³;

20 — молярная масса эквивалента кальция, г/моль;

V_2 — объем пробы вытяжки, взятый для титрования, см³;

K — коэффициент пересчета в массовую долю кальция в грунте, равный: 5000 — при отношении грунта и воды 1:5 и 10 000 — при отношении грунта и воды 1:10.

2.4.2. Массовую долю магния в анализируемом грунте (X') в миллионных долях вычисляют по формуле

$$X' = \frac{(V_1 - V_0) \cdot c \cdot 12,2 \cdot K}{V_2}, \quad (3)$$

где V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование магния в пробе вытяжки, см³;

V_0 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование магния в контрольной пробе, см³;

c — молярная концентрация раствора трилона Б, $c(1/2 \text{ Na}_2\text{ЭДТА})$ моль/дм³;

K — коэффициент пересчета в массовую долю магния в грунте, равный: 5000 — при отношении грунта к воде 1:5 и 10 000 — при отношении грунта к воде 1:10.

V_2 — объем пробы вытяжки, взятый для титрования, см³;

12,2 — молярная масса эквивалента магния, г/моль.

Результат анализа выражают в миллионных долях.

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

14% — при определении кальция;

17,5% — при определении магния.

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Сущность метода заключается в измерении селективного поглощения свободными атомами кальция и магния резонансного излучения, испускаемого лампой с полым катодом, содержащим определяемый элемент. Для атомизации используют пламя состава ацетилен—воздух или пропан—бутан—воздух. Для предотвращения образования в пламени труднодиссоциируемых соединений кальция и магния с сопутствующими элементами в анализируемый раствор вводят избыток стронция.

3.1. Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г и весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр. Допускается использование газовой смеси состава ацетилен—воздух и пропан—бутан—воздух.

Лампы с полым катодом для определения кальция и магния.

Дозаторы или пипетки и бюретки для отмеривания 1; 5 и 25 см³ раствора, исполнение 1 по ГОСТ 20292.

Бюретка вместимостью 10 см³, исполнение 1 по ГОСТ 20292.

Колбы мерные вместимостью 1000 см³ по ГОСТ 1770.

Емкости технологические или пробирки вместимостью 10 и 50 см³ по ГОСТ 25336.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, концентрированная и раствор с массовой долей 25 %.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530.

Магния окись по ГОСТ 4526.

Стронций хлористый 6-водный по ГОСТ 4140.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

3.2. Подготовка к анализу

3.2.1. Приготовление растворов сравнения

3.2.1.1. *Приготовление исходного раствора с массовой концентрацией кальция 5 г/дм³*

(12,49±0,01) г углекислого кальция, высушенного до постоянной массы при температуре 105 °С, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, приливают 50 см³ раствора соляной кислоты с массовой долей 25% и после полного растворения навески доводят объем раствора до метки водой.

Раствор хранят не более 1 года.

3.2.1.2. *Приготовление исходного раствора с массовой концентрацией магния 1 г/дм³*

(1,658±0,001) г окиси магния, прокаленной до постоянной массы при температуре 500 °С, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, приливают 25 см³ раствора соляной кислоты с массовой долей 25% и после полного растворения навески доводят объем раствора до метки водой.

Раствор хранят не более 1 года.

3.2.1.3. Приготовление серии растворов сравнения

Серию растворов сравнения для определения кальция и магния готовят по ГОСТ 27753.0. Объемы исходного раствора, необходимые для приготовления серии растворов сравнения, указаны в таблице.

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем исходного раствора, приготовленного по пп. 3.2.1.1 и 3.2.1.2, см ³	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0
Массовая концентрация кальция в растворе сравнения, г/дм ³ В пересчете в массовую долю кальция в грунте, млн ⁻¹ (мг/кг):	0	0,025	0,050	0,075	0,100	0,150	0,200	0,250

Продолжение

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
при отношении грунта и воды 1:5	0	125	250	375	500	750	1000	1250
при отношении грунта и воды 1:10	0	250	500	750	1000	1500	2000	2500
Массовая концентрация магния в растворе сравнения, г/дм ³	0	0,005	0,010	0,015	0,020	0,030	0,040	0,050
В пересчете в массовую долю магния в грунте, млн ⁻¹ (мг/кг):								
при отношении грунта и воды 1:5	0	25	50	75	100	150	200	250
при отношении грунта и воды 1:10	0	50	100	150	200	300	400	500

Растворы сравнения хранят не более 1 мес.

3.2.2. Приготовление запасного раствора хлористого стронция

(100,0±1,0) г хлористого 6-водного стронция помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют примерно в 400 см³ воды, приливают 400 см³ концентрированной соляной кислоты и доводят объем раствора до метки водой.

Раствор хранят не более 1 года.

3.2.3. Приготовление рабочего раствора хлористого стронция

500 см³ запасного раствора хлористого стронция смешивают с 4500 см³ воды.

Раствор хранят не более 1 года.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Приготовление водной вытяжки из грунтов

Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 27753.2.

3.3.2. Определение кальция и магния с использованием газовой смеси состава ацетилен—воздух.

В технологические емкости или пробирки отбирают по 1 см³ растворов сравнения и фильтратов. К пробам приливают по 25 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.

3.3.3. Определение кальция и магния с использованием газовой смеси состава пропан—бутан—воздух

В пробирки или технологические емкости отбирают по 1 см³ растворов сравнения и фильтратов. К пробам приливают по 5 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 с полым катодом, чтобы снизить поглощение и войти в рабочий диапазон измерений.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Построение градуировочного графика — по ГОСТ 27753.0.

Градуировочный график должен иметь вид прямой линии, проходящей через начало координат. По градуировочному графику определяют массовую долю кальция и магния в грунте. Результат анализа выражают в миллионных долях.

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

15% — в диапазоне концентраций кальция до 500 млн⁻¹ (мг/кг) для грунтов с массовой долей органического вещества до 30% и свыше 1000 млн⁻¹ (мг/кг) для грунтов с массовой долей органического вещества свыше 30%;

7% — свыше 500 млн⁻¹ (мг/кг) для грунтов с массовой долей органического вещества до 30% и свыше 1000 млн⁻¹ (мг/кг) для грунтов с массовой долей органического вещества свыше 30%;

21% — в диапазоне концентраций магния до 40 млн⁻¹ (мг/кг) для грунтов с массовой долей органического вещества до 30% и до 80 млн⁻¹ (мг/кг) для грунтов с массовой долей органического вещества свыше 30%;

15% — свыше 40 млн⁻¹ (мг/кг) для грунтов с массовой долей органического вещества до 30% и свыше 80 млн⁻¹ (мг/кг) для грунтов с массовой долей органического вещества свыше 30%.

4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИЯ

Сущность метода заключается в получении окрашенного соединения магния с титановым желтым в щелочной среде и последующем фотометрировании окрашенного раствора. Для устранения влияния сопутствующих элементов используется триэтаноламин. Коагуляцию окрашенного соединения магния предотвращают с помощью поливинилового спирта или желатины.

4.1. Аппаратура, материалы и реактивы

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и весы лабораторные 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104.

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Бюретка вместимостью 10 см³ по ГОСТ 20292.

Дозаторы или пипетки и бюретки для отмеривания 1,0; 2,5 и 25 см³ раствора, исполнение 1 по ГОСТ 20292.

Колбы мерные вместимостью 1000 см³ по ГОСТ 1770.

Емкости технологические или колбы конические вместимостью не менее 250 см³ по ГОСТ 25336.

Бумага фильтровальная.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор с массовой долей 25 %.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор молярной концентрации $c(\text{NaOH}) = 2$ моль/дм³ (2 н).

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530.

Магния окись по ГОСТ 4526.

Спирт поливиниловый или желатина.

Триэтаноламин, разбавленный дистиллированной водой 1:4.

Титановый желтый, индикатор.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.2. Подготовка к анализу

4.2.1. Приготовление раствора титанового желтого с массовой концентрацией 0,5 г/дм³

($0,50 \pm 0,01$) г титанового желтого помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в воде, доводя объем раствора до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают и фильтруют через складчатый бумажный фильтр.

Раствор хранят в склянке из темного стекла в холодильнике не более 1 недели.

4.2.2. Приготовление раствора поливинилового спирта с массовой концентрацией 20 г/дм³

В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают ($2,0 \pm 0,1$) г поливинилового спирта, приливают 100 см³ воды, закрывают колбу резиновой пробкой с клапаном Бунзена и нагревают на водяной бане при периодическом перемешивании до полного растворения поливинилового спирта. Если раствор получается мутным, его фильтруют.

Раствор хранят не более 1 мес. При появлении мути раствор следует профильтровать.

4.2.3. Приготовление раствора желатины с массовой концентрацией 5 г/дм³

($0,50 \pm 0,01$) г желатины помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 100 см³ воды, закрывают колбу резиновой пробкой с клапаном Бунзена и нагревают на водяной бане при периодическом перемешивании до полного растворения желатины.

Раствор готовят в день проведения анализа.

4.2.4. Приготовление раствора хлористого кальция молярной концентрации $c(1/2 \text{ CaCl}_2) = 0,6$ моль/дм³ (0,6 н)

($30,02 \pm 0,01$) г углекислого кальция, высушенного до постоянной массы при температуре 105 °С, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, приливают 120 см³ раствора соляной кислоты с массовой долей 25% и после полного растворения навески доводят объем до метки водой.

Раствор хранят не более 1 года.

4.2.5. Приготовление окрашивающего раствора

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают 8,5 см³ раствора хлористого кальция молярной концентрации $c(1/2 \text{ CaCl}_2) = 0,6$ моль/дм³, приливают примерно 600 см³ воды, прибавляют 12 см³ раствора гидроксиламина гидрохлорида с массовой концентрацией 50 г/дм³, 25 см³ триэаноламина, разбавленного водой 1:4, 50 см³ раствора титанового желтого с массовой концентрацией 0,5 г/дм³ и 5 см³ раствора поливинилового спирта с массовой концентрацией 20 г/дм³ или 50 см³ раствора желатины с массовой концентрацией 5 г/дм³. Объем раствора доводят до метки водой.

Раствор готовят в день проведения анализа.

4.2.6. Приготовление растворов сравнения

Растворы сравнения готовят по п. 3.2.1.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Приготовление водной вытяжки из грунтов

Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 27753.2.

4.3.2. Определение магния

Отбирают по 2 см³ растворов сравнения и анализируемых вытяжек в технологические емкости или конические колбы. К пробам прибавляют по 50 см³ окрашивающего раствора. Затем при непрерывном перемешивании по каплям прибавляют 5 см³ раствора гидроксида натрия молярной концентрации $c(\text{NaOH}) = 2$ моль/дм³ (2 н). Окрашенные растворы фотометрируют не ранее, чем через 20 мин и не позднее, чем через 1 ч после прибавления раствора гидроксида натрия. Фотометрирование проводят в кювете с толщиной слоя 3 см относительно раствора сравнения № 1 при длине

волны 545 нм или используя светофильтр с максимумом пропускания в области 520—560 нм.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Построение градуировочного графика — по ГОСТ 27753.0.

Градуировочный график имеет параболический характер и проходит через начало координат. По градуировочному графику определяют массовую долю магния в анализируемом грунте. Результат анализа выражают в миллионных долях.

4.4.2. Допускаемое относительное отклонение при доверительной вероятности $P=0,95$ результатов двух повторных анализов от их среднего арифметического при выборочном контроле составляет 17%.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Государственным агропромышленным комитетом СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

С. Г. Самохвалов (руководитель темы), канд. с.-х. наук;
Н. В. Соколова; Н. В. Василевская, канд. с.-х. наук

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта СССР от 23.12.88 № 4568

3. СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ — 1993 г.

4. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 1770—74	2.1; 3.1; 4.1	ГОСТ 10652—73	2.1
ГОСТ 3118—77	2.1; 3.1; 4.1	ГОСТ 18300—87	2.1
ГОСТ 3760—79	2.1	ГОСТ 20292—74	2.1; 3.1; 4.1
ГОСТ 3773—72	2.1	ГОСТ 24104—88	2.1; 3.1; 4.1
ГОСТ 4140—74	3.1	ГОСТ 25336—82	2.1; 3.1; 4.1
ГОСТ 4328—77	2.1; 4.1	ГОСТ 27753.0—88	Вводная часть;
ГОСТ 4526—75	3.1; 4.1		3.2.1.3;
ГОСТ 4530—76	3.1; 4.1		3.4.1; 4.5.1
ГОСТ 5456—79	2.1; 4.1	ГОСТ 27753.1—88	1
ГОСТ 6709—72	2.1; 3.1; 4.1	ГОСТ 27753.2—88	2.3.1; 3.3.1; 4.3.1
ГОСТ 8864—71	2.1		