

有机肥料铜的测定方法

本标准采用湿灰化、干灰化两种前处理法测定有机肥料中铜含量,以湿灰化-原子吸收光谱法为仲裁法。

第一篇 湿灰化-原子吸收光谱法

1 主题内容与适用范围

本标准规定了有机肥料测定铜含量的湿灰化-原子吸收光谱法。

本标准适用于不含泥质的有机肥料中铜(Cu)含量的测定。

2 引用标准

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 6819 溶解乙炔

3 方法原理

用硝酸在低温下消化试样,待内容物呈褐色糊状液体时,冷却后加硝酸-高氯酸继续消煮,直至无色,使铜金属元素全部转入溶液中,在盐酸介质中,使用空气-乙炔焰,在波长 324.7 nm 处测量铜的吸光度。

4 试剂

分析中除另有说明,均使用优级纯试剂。实验用水应符合 GB/T 6682 中二级水的规格,乙炔应符合 GB/T 6819 的规定。

4.1 硝酸(GB/T 626)。

4.2 高氯酸(GB/T 623)。

4.3 盐酸(GB/T 622)。

4.4 硫酸(GB/T 625)。

4.5 纯金属铜。

4.6 硝酸:3 mol/L 溶液。量取硝酸(4.1)19 mL,用水稀释至 100 mL。

4.7 硫酸:1 mol/L 溶液。量取硫酸(4.4)3 mL,倒入 50 mL 水中并稀释至 100 mL。

4.8 硝酸(4.1)-高氯酸(4.2):3+1 混合酸。

4.9 铜标准溶液:50 $\mu\text{g/mL}$ 。

称取 0.500 0 g 纯金属铜(4.5)(事先用 2%乙酸洗净,用水洗去乙酸,再用无水乙醇洗两次,放在氯化钙或硅胶干燥器中干燥 24 h 以上),置于 125 mL 三角瓶中,在室温下加入 15 mL 硝酸溶液(4.6)和 1 mL 硫酸(4.4),小心蒸发此溶液至产生三氧化硫(SO_3)烟雾,待溶液冷却即转入 1 000 mL 容量瓶中,

用水定容,摇匀贮于聚乙烯瓶中,此溶液浓度为 $500 \mu\text{g/mL}$ 铜。吸取该溶液 10 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水定容即为 $50 \mu\text{g/mL}$ 铜标准溶液。

5 仪器设备

通常实验室用仪器设备,试验中所用玻璃器皿使用前应用盐酸(4.3)1+3 溶液浸泡 2~4 h,用水冲洗干净并晾干。

5.1 原子吸收分光光度计:附有空气-乙炔燃烧器,铜空心阴极灯。

5.2 分析天平:感量 0.001,0.000 1 g。

5.3 电热板或电砂浴。

5.4 高型烧杯:100 mL。

5.5 容量瓶:50,100,1 000 mL。

5.6 移液管:2,10 mL。

6 试样的制备

取风干的实验室样品充分混匀后,按四分法缩减至约 100 g,粉碎,全部通过 1 mm 孔径尼龙筛,装入样品瓶中,备用。

7 分析步骤

7.1 试样溶液制备

称取试样 1 g,精确到 0.001 g,置于高型烧杯(5.4)中,沿烧杯壁小心缓慢地加入 7~8 mL 硝酸(4.1),轻摇,使试样充分浸透,放在电热板或电砂浴上于 150°C 左右加热(最好先在通风橱中放置过夜,翌日再消化)。开始时缓慢加热,当试样随泡沫上浮时即取下冷却,再继续消化,如此反复操作数次,直至烧杯内容物的泡沫消失为止。此时可稍提高温度,硝酸即可被蒸尽,内容物呈褐色糊状,但不要蒸干,取下高型烧杯冷却,加硝酸-高氯酸混合酸(4.8)5 mL,在电热板上继续加热,逐渐提高温度,待消化物残留较少,消化液呈无色透明时,再升高温度使高氯酸分解,冒白色浓烟,约 2~3 min 即可分解完全,至溶液呈糊状,不要蒸干,取下高型烧杯。加盐酸(4.3)2 mL 和 20 mL 水溶解残留物,再加热 5 min,趁热用快速滤纸滤入 50 mL 容量瓶中,用热水洗涤残渣和烧杯数次,一并加入容量瓶中,冷却后用水定容,摇匀后备用(注意:消化操作都应在通风橱中进行)。

同一试样做两个平行测定。

7.2 空白溶液制备

取 6 只 100 mL 高型烧杯,应用的试剂和操作步骤同 7.1 条,注意冷却后转入 50 mL 容量瓶中(不要定容),备用。

7.3 仪器工作参数

以 PE-4000 型为例列出原子吸收分光光度计测定铜的工作条件参数,见下表:

铜元素测定条件

元素	灯电流 mA	波长 nm	狭缝 nm	能量	火焰	燃烧头高度 cm	方式
Cu	13	324.7	0.7	67	贫	6.8	AA

由于原子吸收分光光度计的型号不同,操作者可按所用仪器要求调整仪器工作条件。

7.4 校准

7.4.1 校准溶液的制备

用 2 mL 移液管分别移取 0, 0.40, 0.80, 1.20, 1.60, 2.00 mL 铜标准溶液(4.9), 分别置于 6 只已盛有空白试验溶液的 50 mL 容量瓶中, 加水至刻度, 混匀。此标准系列铜溶液浓度分别为 0, 0.40, 0.80, 1.20, 1.60, 2.00 $\mu\text{g/mL}$; 视仪器工作条件和需要, 线性范围也可采用 0~4.00 $\mu\text{g/mL}$ 。

7.4.2 吸光度测量

在波长 324.7 nm 处, 在选定工作条件下, 用空白溶液调节原子吸收分光光度计吸光度至零, 依次测量校准溶液的吸光度。

7.4.3 校准曲线绘制

以铜校准溶液的浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标, 相对应的吸光度为纵坐标, 绘制校准曲线或求出直线回归方程。

7.5 测定

将校准溶液和待测溶液同时测定, 读取吸光度。

8 分析结果的表述

铜(Cu)含量以 mg/kg 表示, 按式(1)计算:

$$\text{铜(Cu)} = \frac{c \cdot V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中: c ——从校准曲线上查得或由回归方程求得试液铜浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V ——试样定容后的体积, 50 mL;

m ——称取试样质量, g。

注: 如滤液稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

所得结果应表示至一位小数。

9 允许差

9.1 两平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

9.2 同一分析者两次测定结果的差不得超过平均值的 10%; 铜含量小于 10 mg/kg 的允许差可取小于等于 20%。

第二篇 干灰化-原子吸收光谱法

10 主题内容与适用范围

本标准规定了有机肥料测定铜含量的干灰化-原子吸收光谱法。

本标准适用于不含泥质的有机肥料中铜(Cu)含量的测定。

11 引用标准

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 6819 溶解乙炔

JJG 196 常用玻璃量器

12 方法原理

试样在 500℃ 温度下灼烧灰化, 其剩下的灰分用盐酸溶解, 使铜金属元素全部转入溶液中, 在盐酸

介质中,使用空气-乙炔焰,在波长 324.7 nm 处测量铜的吸光度。

13 试剂

分析中除另有说明,均使用优级纯试剂,实验用水应符合 GB/T 6682 中二级水的规格,乙炔应符合 GB/T 6819 的规定。

13.1 硝酸(GB/T 626)。

13.2 盐酸(GB/T 622)。

13.3 硫酸(GB/T 625)。

13.4 硝酸:3 mol/L 溶液。量取硝酸(13.1)19 mL,用水稀释至 100 mL。

13.5 盐酸(13.2):1+1 溶液。

13.6 硝酸(13.1):1+1 溶液。

13.7 纯金属铜。

13.8 铜标准溶液:50 $\mu\text{g/mL}$ 。

按 4.9 条规定的步骤制备。

14 仪器设备

通常实验室用仪器设备;试验中所用玻璃器皿、瓷坩埚等在使用前应用盐酸 1+3 溶液浸泡 2~4 h,用水冲洗干净并晾干。

14.1 原子吸收分光光度计:附有空气-乙炔燃烧器,铜空心阴极灯。

14.2 分析天平:感量 0.001,0.000 1 g。

14.3 高温炉。

14.4 瓷坩埚:30 mL。

14.5 容量瓶:50,100,1 000 mL。

14.6 移液管:2,10 mL。

15 试样的制备

按第 6 章规定的步骤制备。

16 分析步骤

16.1 试样溶液的制备

称取试样 1 g,精确到 0.001 g,置于瓷坩埚中,加盖露一狭缝,先在电炉上低温缓慢地加热预灰化,待黑烟冒尽后移入高温炉 500℃内灰化 2~3 h,灰分应呈灰白色或浅灰色。取出冷却,以几滴水润湿灰分,小心加入 3~4 mL 硝酸溶液(13.6),在 100~120℃电热板上蒸发至干,将瓷坩埚再置于炉中,再在 500℃灰化 1 h。冷却后用 10 mL 盐酸溶液(13.5)溶解灰分,并无损地转入 50 mL 烧杯中,加热近沸,趁热快速滤入 50 mL 容量瓶中,用热水洗涤残渣和烧杯数次,一并加入容量瓶内,冷却后用水定容,摇匀后备用。

同一试验做两个平行测定。

16.2 空白溶液制备

取 6 只 50 mL 容量瓶,分别加硝酸溶液(13.6)3~4 mL 和盐酸溶液(13.5)10 mL,作空白校准。

16.3 仪器工作参数

同 7.3。

16.4 校准

16.4.1 校准溶液的制备

用 2 mL 移液管分别移取 0, 0.40, 0.80, 1.20, 1.60, 2.00 mL 铜标准溶液(13.8), 分别置于 6 只已盛有空白试验溶液的 50 mL 容量瓶中, 加水至刻度, 混匀。此标准系列铜溶液浓度分别为 0, 0.40, 0.80, 1.20, 1.60, 2.00 $\mu\text{g/mL}$; 视仪器工作条件和需要, 线性范围也可采用 0~4.00 $\mu\text{g/mL}$ 。

16.4.2 吸光度测量

在波长 324.7 nm 处, 在选定工作条件下, 用空白溶液调节原子吸收分光光度计吸光度至零, 依次测量校准溶液的吸光度。

16.4.3 校准曲线绘制

以铜校准溶液的浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标, 相对应的吸光度为纵坐标, 绘制校准曲线或求出直线回归方程。

16.5 测定

将校准溶液和待测液同时测定, 读取吸光度。

17 分析结果的表述

铜(Cu)含量以 mg/kg 表示, 按式(2)计算:

$$\text{铜(Cu)} = \frac{c \cdot V}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中: c ——从校准曲线上查得或由回归方程求得试液铜浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V ——试样定容后的体积, 50 mL;

m ——称取试样质量, g。

注: 如滤液稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

所得结果应表示至一位小数。

18 允许差

18.1 两平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

18.2 同一分析者两次测定结果的差不得超过平均值的 10%; 铜含量小于 10 mg/kg 的允许差可取小于等于 20%。

附加说明:

本标准由农业部全国土壤肥料总站提出。

本标准由农业部全国土壤肥料总站、杭州土壤肥料测试中心负责起草。

本标准主要起草人黄增奎、何平安、徐素君、顾弘、杜森。