



中华人民共和国国家标准

GB/T 19203—XXXX
代替 GB/T 19203-2003

复合肥料中钙、镁、硫含量的测定

Determination of calcium, magnesium and sulphur
content for compound fertilizers

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(征求意见稿)

XXXX - - 发布

- - 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替GB/T 19203—2003《复混肥料中钙、镁、硫含量的测定》，与GB/T 19203—2003相比，主要的技术变化如下：

- 增加了总钙、总镁、总硫以及有效钙、有效镁的提取方法（见5.3）；
- 增加了等离子体发射光谱法（见附录A）；
- 增加了原子吸收分光光度法（见6.2、7.2）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会（SAC/TC 105）归口。

本文件起草单位：上海化工院检测有限公司、深圳市芭田生态工程股份有限公司、上海化工研究院有限公司、德钾盐（深圳）农业科技有限公司、贵州省产品质量检验检测院、四川省产品质量监督检验检疫院、云南省化工产品质量监督检验站、安徽省司尔特肥业股份有限公司、重庆建峰化工股份有限公司、四川众康检测技术服务有限公司、大连沃稞技术开发有限公司、沃达农业科技股份有限公司等。

本文件主要起草人：

本文件所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 19203—2003。

复合肥料中钙、镁、硫含量的测定

1 范围

本文件描述了采用电感耦合等离子体发射光谱法、原子吸收分光光度法或乙二胺四乙酸二钠容量法测定复合肥料中钙、镁含量的方法，以及采用重量法或电感耦合等离子体发射光谱法测定复合肥料中硫含量的方法。

本文件适用于含中量元素的复合肥料中钙、镁、硫含量的测定，其他含中量元素的肥料中钙、镁、硫含量测定参照执行。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6274 肥料和土壤调理剂 术语

GB/T 8571 复混肥料 实验室样品制备

GB/T 15063 复合肥料

HG/T 2843-1997 化肥产品 化学分析中常用标准滴定溶液、标准溶液、试剂溶液和指示剂溶液

3 术语和定义

GB/T 6274和GB/T 15063界定的术语和定义适用于本文件。

4 样品

样品制备按 GB/T 8571 的规定进行。

5 试样溶液的制备

5.1 试剂和材料

5.1.1 本方法中所用的试剂，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂；本方法中所使用的水，在未说明规格时，其 pH 值范围和电导率应符合 GB/T 6682 中的一级水规格。

5.1.2 硝酸。

5.1.3 高氯酸。

5.1.4 盐酸。

5.1.5 盐酸溶液：1+5，将 1 体积的盐酸（5.1.4）加入到 5 体积的水中。

5.1.6 王水：将盐酸（5.1.4）与硝酸（5.1.2）按体积比 3: 1 混合，放置 20 min 后使用。

5.1.7 柠檬酸溶液（20 g/L）：称取柠檬酸 20 g 于 1000 mL 烧杯中，加水溶解，稀释至 1000 mL，混匀，贮存于塑料瓶中。

5.2 仪器设备

- 5.2.1 通常实验室用仪器。
- 5.2.2 电热板，功率为 1.8 kW ~ 2.4 kW。
- 5.2.3 微波消解仪。
- 5.2.4 恒温水浴振荡器：能控制温度 $(30 \pm 2) ^\circ\text{C}$ 。
- 5.2.5 超声波清洗仪。

5.3 制备步骤

5.3.1 总钙、总镁、总硫的提取

5.3.1.1 提取方法一（仲裁法）

称取 4 g ~ 5 g 的试样（精确至 0.000 2 g）（若硫含量的质量分数低于 2%，则称样量为 10 g）置于 400 mL 高型烧杯中。加入 20 mL ~ 30 mL 硝酸，不盖表面皿，小心摇匀，在通风橱内用电热板慢慢煮沸消化至近干涸以分解试样和赶尽硝酸。稍冷加入 10 mL 高氯酸，盖上表面皿，缓慢加热至冒高氯酸的白烟，继续加热直至溶液呈无色或淡色清液（注意：不要蒸干！）（必要时，短时间放置冷却后，补加硝酸数毫升再加热），冷却至室温，定量转移至 250 mL 量瓶中，用水稀释至刻度、混匀，干过滤，弃去最初几毫升滤液，待用。

5.3.1.2 提取方法二（适用于不含有机质的肥料产品）

称取 4 g ~ 5 g 的试样（精确至 0.000 2 g）（若硫含量的质量分数低于 2%，则称样量为 10 g）置于 400 mL 高型烧杯中。将烧杯置于通风中加人 40 mL 王水，盖上表面皿在电热板上徐徐加热（若反应激烈产生泡沫时，自电热板上移开放冷片刻），等激烈反应结束后，稍微移开表面皿继续加热，使酸全部蒸发至近干涸，以赶尽硝酸。冷却后加入 50 mL 盐酸溶液（0），加热溶解，冷却至室温后转移到 250 mL 容量瓶中用水稀释至刻度，混匀，干过滤，弃去最初几毫升滤液，待用。

5.3.1.3 提取方法三（适用于不含有机质的肥料产品）

准确称取约 1 g 试样（精确至 0.000 2 g），将试样转至消化容器内，防止试样粘在容器壁上。将容器置于通风橱中，加 10 mL 王水，在室温下预消化直到剧烈气泡消退；密封容器，然后放入微波消解仪中。参照仪器使用说明书设置升温序，在 10 min 内调节温度缓慢地从室温上升到 160 $^\circ\text{C}$ ，在第二个 10 min 内保持温度在 160 $^\circ\text{C}$ 。完成消化后冷却至室温后取出，将消化液转移到 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，干过滤，弃去最初几毫升滤液，待用。

注：不同微波消解仪可根据仪器情况调整升温程序。

5.3.2 有效钙、有效镁的提取方法

按 GB/T 15063 — 2020 中 C.5.1 进行。

6 试样溶液中钙的测定

6.1 电感耦合等离子体发射光谱法（仲裁法）

按附录 A 进行。

6.2 原子吸收分光光度法

6.2.1 原理

试样溶液中的钙在微酸性介质中，以一定量的氯化镧作电离抑制剂，在贫燃性空气-乙炔焰中原子化，所产生的原子蒸气吸收从钙空心阴极灯射出特征波长为422.7 nm的光，吸光度值与钙基态原子浓度成正比。

6.2.2 试剂和材料

6.2.2.1 本方法中所用的试剂，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂；本方法中所使用的水，在未说明规格时，其pH值范围和电导率应符合GB/T 6682中的一级水规格。

6.2.2.2 盐酸：优级纯。

6.2.2.3 盐酸溶液：1+1，将1体积的盐酸（6.2.2.2）加入到1体积的水中。

6.2.2.4 钙标准储备溶液： $\rho(\text{Ca})=1\text{ mg/mL}$ 。

6.2.2.5 钙标准溶液： $\rho(\text{Ca})=100\text{ mg/L}$ 。吸取钙标准储备液（6.2.2.4）10.00 mL于100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸溶液（6.2.2.3），用水定容，混匀。

6.2.2.6 氯化镧溶液： $\rho(\text{LaCl}_3)=20\text{ g/L}$ 。称取20 g LaCl_3 缓慢转移至1000 mL容量瓶中，加水至500 mL，并缓慢加入10 mL硝酸溶解，用水定容至1000 mL，混匀。

6.2.2.7 溶解乙炔气。

6.2.3 仪器设备

6.2.3.1 实验室常用仪器设备。

6.2.3.2 原子吸收分光光度计，配有钙空心阴极灯和空气-乙炔燃烧器或石墨炉。

6.2.4 实验步骤

6.2.4.1 工作曲线的绘制

钙的工作曲线绘制：分别吸取钙标准溶液（6.2.2.5）0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.50 mL于六个50 mL容量瓶中，分别加入2 mL盐酸溶液（6.2.2.3）和2.5 mL氯化镧溶液（6.2.2.6），用水定容，混匀。此标准系列钙的质量浓度分别为0 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、1.5 mg/L、3.0 mg/L、5.0 mg/L。在选定最佳工作条件下，于波长422.7 nm处，使用贫燃性空气-乙炔火焰，以钙含量为0 mg/L的标准溶液为参比溶液调零，测定各标准溶液的吸光值。以各标准溶液钙的质量浓度（mg/L）为横坐标，相应吸光值为纵坐标，绘制工作曲线。

注：可根据不同仪器灵敏度调整标准曲线的质量浓度。

6.2.4.2 测定

吸取一定体积的钙试样溶液（5.3.1.1、5.3.1.2、5.3.1.3或5.3.2）于50 mL容量瓶内，加入2 mL盐酸溶液（6.2.2.3）和2.5 mL氯化镧溶液（6.2.2.6），用水定容，混匀。在与测定标准系列溶液相同的仪器条件下，测定其吸光值，在工作曲线上查出相应钙的质量浓度。

6.2.4.3 空白试验

除不加试样外，分析步骤及试剂用量均于上述步骤相同。

6.2.5 试验数据处理

钙含量 ω_1 ，以钙（Ca）的质量分数（%）表示，依次按式（1）计算：

$$\omega_1 = \frac{(\rho_1 - \rho_{01}) \times D_1 \times V}{m_0 \times 10^4} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ_1 ——由标准曲线查出的试样溶液钙的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_{01} ——由标准曲线查出的空白溶液钙的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

D_1 ——测定钙时，试样溶液的稀释倍数；

V ——试样溶液总体积的数值，单位为毫升（mL）；

m_0 ——试料质量的数值，单位为克（g）；

10^4 ——将毫克每千克换算成百分率的系数；

计算结果表示到小数点后两位，取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

6.2.6 精密度

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，这两个测试结果的相对差值不超过10%，超过10%的情况不超过5%。

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同设的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，这两个测试结果的相对差值不超过30%，超过30%的情况不超过5%。

注：相对相差为两个平行测定结果的绝对差值与两个平行测定结果的平均值之比，以百分数（%）表示。

6.3 乙二胺四乙酸二钠容量法

按附录B进行。

7 试样溶液中镁的测定

7.1 电感耦合等离子体发射光谱法（仲裁法）

按附录A进行。

7.2 原子吸收分光光度法

7.2.1 原理

试样溶液中的镁在微酸性介质中，以一定量的氯化镧作电离抑制剂，在贫燃性空气-乙炔焰中原子化，所产生的原子蒸气吸收从镁空心阴极灯射出特征波长为285.2 nm的光，吸光度值与镁基态原子浓度成正比。

7.2.2 试剂和材料

7.2.2.1 本方法中所用的试剂，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂；本方法中所使用的水，在未说明规格时，其pH值范围和电导率应符合GB/T 6682中的一级水规格。

7.2.2.2 盐酸：优级纯。

7.2.2.3 盐酸溶液：1+1，将1体积的盐酸（7.2.2.2）加入到1体积的水中。

7.2.2.4 镁标准储备溶液： $\rho(\text{Mg})=1\text{ mg/mL}$ 。

7.2.2.5 镁标准溶液： $\rho(\text{Mg})=5\text{ mg/L}$ 。吸取镁标准储备液（7.2.2.4）0.50 mL于100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸溶液（7.2.2.3），用水定容，混匀。

7.2.2.6 氯化镧溶液： $\rho(\text{LaCl}_3)=20\text{ g/L}$ 。称取20 g LaCl_3 缓慢转移至1000 mL容量瓶中，加水至500 mL，并缓慢加入10 mL硝酸溶解，用水定容至1000 mL，混匀。

7.2.2.7 溶解乙炔气。

7.2.3 仪器设备

7.2.3.1 实验室常用仪器设备。

7.2.3.2 原子吸收分光光度计，配有镁空心阴极灯和空气-乙炔燃烧器或石墨炉。

7.2.4 实验步骤

7.2.4.1 工作曲线的绘制

镁的工作曲线绘制：分别吸取镁标准溶液（7.2.2.5）0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL 于六个 50 mL 容量瓶中，分别加入 2 mL 盐酸溶液（7.2.2.3）和 2.5 mL 氯化镧溶液（7.2.2.6），用水定容，混匀。此标准系列镁的质量浓度分别为 0 mg/L、0.025 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.15 mg/L、0.20 mg/L。在选定最佳工作条件下，于波长 285.2 nm 处，使用贫燃性空气-乙炔火焰，以镁含量为 0 mg/L 的标准溶液为参比溶液调零，测定各标准溶液的吸光值。以各标准溶液镁的质量浓度（mg/L）为横坐标，相应吸光值为纵坐标，绘制工作曲线。

注：可根据不同仪器灵敏度调整标准曲线的质量浓度。

7.2.4.2 测定

吸取一定体积的镁试样溶液（5.3.1.1、5.3.1.2、5.3.1.3 或 5.3.2）于 50 mL 容量瓶内，加入 2 mL 盐酸溶液（7.2.2.3）和 2.5 mL 氯化镧溶液（7.2.2.6），用水定容，混匀。在与测定标准系列溶液相同的仪器条件下，测定其吸光值，在工作曲线上查出相应镁的质量浓度。

7.2.4.3 空白试验

除不加试样外，分析步骤及试剂用量均于上述步骤相同。

7.2.5 试验数据处理

镁含量 ω_2 ，以镁（Mg）的质量分数（%）表示，依次按式（2）计算：

$$\omega_2 = \frac{(\rho_2 - \rho_{02}) \times D_2 \times V}{m_0 \times 10^4} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ_2 ——由标准曲线查出的试样溶液镁的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_{02} ——由标准曲线查出的空白溶液镁的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

D_2 ——测定镁时，试样溶液的稀释倍数；

V ——试样溶液总体积的数值，单位为毫升（mL）；

m_0 ——试料质量的数值，单位为克（g）；

10^4 ——将毫克每千克换算成百分率的系数；

计算结果表示到小数点后两位，取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

7.2.6 精密度

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，这两个测试结果的相对差值不超过 10%，超过 10% 的情况不超过 5%。

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同设的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，这两个测试结果的相对差值不超过 30%，超过 30% 的情况不超过 5%。

注：相对相差为两个平行测定结果的绝对差值与两个平行测定结果的平均值之比，以百分数（%）表示。

7.3 乙二胺四乙酸二钠容量法

按附录B进行。

8 试样溶液中硫的测定

8.1 重量法（仲裁法）

按附录C进行。

8.2 等离子体发射光谱法

按附录A进行。

附录 A

(规范性)

复合肥料中钙、镁、硫含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

A.1 原理

试样溶液中的钙、镁、硫在 ICP 光源中原子化并激发至高能态，处于高能态的原子跃迁至基态时产生具有特征波长的电磁辐射，发射强度与钙、镁、硫原子浓度成正比。

A.2 试剂和材料

A.2.1 本方法中所使用的水，在未说明规格时，其pH值范围和电导率应符合GB/T 6682中的一级水规格。

A.2.2 盐酸：优级纯。

A.2.3 盐酸溶液：5+95，将5体积的盐酸（A.2.2）加入到95体积的水中。

A.2.4 钙标准溶液： $\rho(\text{Ca}) = 1 \text{ mg/mL}$ 。

A.2.5 镁标准溶液： $\rho(\text{Mg}) = 1 \text{ mg/mL}$ 。

A.2.6 硫标准溶液： $\rho(\text{S}) = 1 \text{ mg/mL}$ 。

A.2.7 高纯氩气，纯度 $\geq 99.99\%$ 。

A.3 仪器设备

A.3.1 实验室常用仪器设备。

A.3.2 电感耦合等离子体发射光谱仪。

A.4 实验步骤

A.4.1 工作曲线的绘制

分别吸取钙、镁、硫标准溶液0.0 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、10.0 mL于六个100 mL容量瓶中，用盐酸溶液（A.2.3）稀释至刻度，混匀。此标准系列钙、镁、硫的质量浓度分别为0 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、40 mg/L、100 mg/L。

测定前，参照仪器使用说明书，进行氩气流量、观测高度、射频发生器功率、提升量、积分时间、清洗时间等等最佳工作条件选择，然后，用等离子发射光谱仪测得各标准溶液的辐射强度，以各标准溶液中钾的质量浓度为横坐标，相应的辐射强度为纵坐标，绘制标准曲线或得出回归方程。

推荐的仪器条件如下：

——等离子观测模式：垂直；

——射频发生器输出功率：1.15 kw；

——雾化器流量：0.7 L/min；

——辅助气流量：0.5 L/min；

——最大积分时间：30 s；

——波长：钙：317.933 nm；镁：285.213 nm；硫：180.731 nm。

不同仪器宜根据仪器情况选取不同仪器条件和标准曲线的质量浓度。

A.4.2 测定

取含钙、镁、硫试样溶液（5.3.1.1、5.3.1.2、5.3.1.3 或5.3.2），适当稀释后，在与测定标准溶液相同的条件下，测得钙、镁、硫的辐射强度，在工作曲线上查出相应的钙、镁、硫浓度。

A.4.3 空白试验

除不加试样外，分析步骤及试剂用量均于上述步骤相同。

A.5 试验数据处理

钙、镁或硫含量 ω_3 ，分别以钙（Ca）、镁（Mg）、硫（S）的质量分数（%）表示，按式（A.1）计算：

$$\omega_3 = \frac{(\rho_3 - \rho_{03}) \times D_3 \times V}{m_0 \times 10^4} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

ρ_3 ——由标准曲线查出的试样溶液中待测元素的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_{03} ——由标准曲线查出的空白溶液中待测元素的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

D_3 ——测定时，试样溶液的稀释倍数；

V ——试样溶液总体积的数值，单位为毫升（mL）；

m_0 ——试样质量的数值，单位为克（g）；

10^4 ——将毫克每千克换算成百分率的系数；

计算结果表示到小数点后两位，取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

A.6 精密度

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，这两个测试结果的相对差值不超过10%，超过10%的情况不超过5%。

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同设的备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，这两个测试结果的相对差值不超过30%，超过30%的情况不超过5%。

注：相对相差为两个平行测定结果的绝对差值与两个平行测定结果的平均值之比，以百分数（%）表示。

附录 B

(规范性)

复合肥料中钙、镁含量的测定 乙二胺四乙酸二钠容量法

B.1 原理

用三乙醇胺、乙二胺、盐酸羟胺和淀粉溶液消除干扰离子的影响，在pH值12~13条件下，镁以氢氧化镁形式沉淀，以钙黄绿素为指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液配位滴定总钙；在pH值10条件下，以K-B为指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液配位滴定钙镁总量。从钙镁总量中扣除钙的量即为镁的量。

B.2 试剂和材料

B.2.1 本方法中所用的试剂，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂；本方法中所使用的水，在未说明规格时，其pH值范围和电导率应符合GB/T 6682中的三级水规格。

B.2.2 盐酸羟胺。

B.2.3 乙二胺。

B.2.4 三乙醇胺溶液：1+3；

B.2.5 氢氧化钾溶液：200 g/L。

B.2.6 淀粉溶液：10 g/L。称收1 g可溶性淀粉于200 mL烧杯中，加5 mL水润湿，加95 mL沸水搅拌，煮沸，冷却备用。

B.2.7 氨-氯化铵缓冲溶液：pH≈10。按HG/T 2843-1997中9.5.1的方法进行配制；

B.2.8 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液：c（EDTA）=0.02 mol/L。

B.2.9 孔雀石绿指示液：1 g/L。

B.2.10 钙黄绿素-甲基百里香草酚蓝指示剂（简称钙黄绿素指示剂）：0.10 g钙黄绿素与0.10 g甲基麝香草酚蓝（或甲基百里香草酚蓝）与0.03 g百里香酚酞、5 g氯化钾研细混匀，贮存于磨口瓶中备用。

B.2.11 酸性铬蓝K-萘酚绿B混合指示剂（简称K-B指示剂）。

B.3 仪器设备

B.3.1 实验室常用仪器设备。

B.4 实验步骤

B.4.1 总钙含量测定

B.4.1.1 含量测定

准确吸取一定量的试剂溶液（以Ca计15 mg以下）于三角烧瓶加水50 mL，加淀粉溶液10 mL、三乙醇胺溶液8 mL、乙二胺1 mL、1滴孔雀石绿指示液；滴加氢氧化钾溶液至无色，再过量过册10 mL，加0.1 g盐酸羟胺（每加一种试剂都须摇匀）、加钙黄绿素指示剂0.1-0.3 g，在黑色背景下立即用乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液滴定至绿色荧光消失呈现紫红色为滴定终点。

B.4.1.2 空白试验

除不加试样外，须与试样测定采用完全相同的试剂、用量和分析步骤，进行平行试验。

B.4.2 钙镁总量测定

B.4.2.1 含量测定

准确吸取一定量的试样溶液（以Ca加Mg计15 mg以下）于三角烧瓶加水50 mL，加淀粉溶液10 mL、三乙醇胺溶液8 mL、乙二胺1 mL，再加10 mL氨-氯化铵缓冲溶液，0.1 g盐酸羟胺（每加一种试剂都须摇匀）、0.1 g K-B指示剂，此时溶液呈红色，用乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液滴定至蓝色，若摇动半分钟仍不褪色认为达到滴定终点。

B.4.2.2 空白试验

除不加试样外，须与试样测定采用完全相同的试剂、用量和分析步骤，进行平行试验。

B.5 试验数据处理

钙（以Ca计）含量 ω_4 以质量分数（%）表示，按式（B.1）计算：

$$\omega_4 = \frac{c_1(V_1 - V_{01}) \times 40.08}{1000 \times m_0 \times V_2 / V} \times 100 \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

- c_1 ——EDTA标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
- V_1 ——测定钙含量时消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- V_{01} ——测定钙含量时空白试验消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- 40.08——钙（Ca）的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；
- m_0 ——试料质量，单位为克（g）；
- V_2 ——测定钙含量时吸取试样溶液体积，单位为毫升（mL）；
- V ——试样溶液总体积，单位为毫升（mL）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

镁（以Mg计）含量 ω_5 以质量分数（%）表示，按式（B.2）计算：

$$\omega_5 = \frac{c_1 \left(\frac{V_3 - V_{02}}{V_4} - \frac{V_1 - V_{01}}{V_2} \right) \times 24.31}{1000 \times m_0 / V} \times 100 \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

式中：

- V_3 ——测定钙镁总量时消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- V_{02} ——测定钙镁总量时空白试验消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- V_4 ——测定钙镁总量时吸取试样溶液体积，单位为毫升（mL）；
- 24.31——镁（Mg）的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

B.6 精密度

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，这两个测试结果的绝对差值不超过0.20%，超过10%的情况不超过5%。

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同设的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，这两个测试结果的绝对差值不超过0.30%，超过0.30%的情况不超过5%。

附录 C

(规范性)

复合肥料中硫含量的测定 重量法

C.1 原理

试样在酸性溶液中，硫酸根和钡离子生成难溶的BaSO₄沉淀，经过滤、洗涤、灼烧或烘干、称重，进而计算出硫的含量。

C.2 试剂和材料

C.2.1 本方法中所用的试剂，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂；本方法中所使用的水，在未说明规格时，其pH值范围和电导率应符合GB/T 6682中的三级水规格。

C.2.2 盐酸溶液：1+1。

C.2.3 硝酸溶液：1+1。

C.2.4 氨水溶液：1+1。

C.2.5 氯化钡溶液： $c(\text{BaCl}_2) = 0.5 \text{ mol/L}$ 。称取122 g BaCl₂·2H₂O于800 mL水中，使之溶解，稀释至1 L，混匀。

C.2.6 硝酸银溶液：5 g/L。称取0.5 g硝酸银溶于100 mL水中，加入2~3滴硝酸溶液混匀，贮存于棕色瓶中。

C.2.7 乙二胺四乙酸二钠溶液：10 g/L。称取10 g乙二胺四乙酸二钠溶于水中，稀释至1L，混匀。

C.2.8 甲基红指示液：10 g/L。

C.3 仪器设备

C.3.1 实验室常用仪器设备。

C.3.2 干燥箱：温度可控制在120 °C ± 2 °C或（和）180 °C ± 2 °C。

C.3.3 箱式电阻炉：温度可控制在800 °C ± 50 °C。

C.3.4 玻璃坩埚式滤器：4号,容积30 mL。

C.4 实验步骤

吸取含40 mg~240 mg硫的试液（5.3.1.1、5.3.1.2 或5.3.1.3）于400 mL的烧杯中，加入2~3滴甲基红指示液，用氨水溶液调至试液有沉淀生成或试液呈橙黄色，加入盐酸溶液4 mL、乙二胺四乙酸二钠溶液5 mL，用水稀释至200 mL，盖上表面皿，放在电热板上加热近沸，在搅拌下逐滴加入BaCl₂溶液20 mL，使其慢慢沸腾3 min~5 min后，盖上表面皿，在电热板或水浴（约60°C）保温1 h，使沉淀陈化，冷却至室温。

C.4.1 灼烧法（仲裁法）

用长颈玻璃漏斗及定量滤纸过滤沉淀，以倾泻法过滤，然后用温水洗涤沉淀至滤液中无Cl⁻为止（用硝酸银溶液检验滤液），再用温水洗涤沉淀4~5次，将沉淀置于预先在800 °C±50 °C下恒重的瓷坩埚中。将沉淀连同瓷坩埚置于120 °C ± 2 °C干燥箱中干燥1 h，然后移入箱式电阻炉，在800 °C ± 50 °C下灼烧0.5 h，取出后先放在炉旁在空气中冷却1 min~2 min，然后放在干燥器内冷却至室温，称重。

C.4.2 烘干法

用已在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒重的玻璃计坩式滤器过滤沉淀，以倾泻法过滤，然后用温水洗涤沉淀至滤液中无 Cl^- 为止（用硝酸银溶液检验滤液），再用温水洗涤沉淀4～5次，将沉淀连同玻璃坩式源器置于 $180\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中干燥1 h,取出后放在干燥器内冷却至室温，称重。

C.4.3 空白试验

除不加试样外，须与试样测定采用完全相同的试剂、用量和分析步骤，进行平行试验。

C.5 试验数据处理

总硫（以S计）含量 ω_6 以质量分数（%）表示，按式（C.1）计算：

$$\omega_6 = \frac{[(m_1 - m_{10}) - (m_2 - m_{20})] \times 0.1374}{m_0 \times V_5 / 250} \times 100 \quad \dots\dots\dots \text{(C.1)}$$

式中：

m_1 ——盛有硫酸钡沉淀的坩坩质量，单位为克（g）；

m_{10} ——坩坩的质量，单位为克（g）；

m_2 ——空白试验中盛有硫酸钡沉淀的坩坩质量，单位为克（g）；

m_{20} ——空白试验中所使用坩坩的质量，单位为克（g）；

0.1374——硫（S）的摩尔质量与硫酸钡（ BaSO_4 ）的摩尔质量的比值，无单位；

V_5 ——测定总硫含量时吸取试样溶液体积，单位为毫升（mL）；

250——试样溶液总体积，单位为毫升（mL）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

C.6 精密度

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，这两个测试结果的绝对差值不超过0.20%，超过10%的情况不超过5%。

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同设的备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，这两个测试结果的绝对差值不超过0.30%，超过0.30%的情况不超过5%。