

## 植物和土壤提取液中鈣鎂 的微量快速分析法\*

朱兆良

(中國科學院土壤研究所)

在植物和土壤的系統分析中，一般在測定鈣、鎂以前，先用  $\text{NH}_4\text{OH}$  沉澱鐵、鋁，並同時用溴水或過硫酸銨沉澱錳，以避免這些離子的干擾。但是這種方法手續繁複，並且由於氫氧化鐵鋁的吸附力大，一次沉澱時容易引起鈣、鎂的損失。最理想的系統分析方法，應該是不經鐵、鋁、錳的分離手續，而在溶液中直接測定鈣、鎂。為了避免鐵、鋁、錳等在測定鈣、鎂時的沉澱分離步驟，Usatenko 和 Datsenko 用陽離子交換樹脂(Wofatit R.)，把鈣、鎂與鐵、鋁分離<sup>[18]</sup>。Cheng 等人以二乙基氨基二硫羧酸鈉(*Na-diethylthiocarbamate*) 與鐵、錳、銅等成絡離子，用異丙醇或三氯甲烷提取後，用 *Na-ethylenediamine tetra-acetate* (Complexon III) 滴定<sup>[7]</sup>。Abrahamczik 用過量乙炔丙酮及四氯化碳將鐵、鋁、錳、銅、鈦等從溶液中提取出來，然後用地丹黃比色法定鎂<sup>[4]</sup>。植物和土壤提取液中的鈣，可直接在微酸性溶液中以草酸鈣狀態沉澱<sup>[6,13,15,16]</sup>。而鎂可以由樣品用硫氮茂黃(*Thiazole Yellow*) 比色法直接測定<sup>[8]</sup>。按美國農業化學家聯會(A. O. A. C.) 的標準方法，鈣可在 pH5.0 時用草酸沉澱，然後濾液中加入檸檬酸，使鐵、鋁、錳等形成絡離子，以除去其對鎂的干擾作用，而用磷酸法定鎂。但在錳量較高時，仍能產生  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4$  沉澱<sup>[5]</sup>。按 Westwood 和 Presser 的結果，錳量高達 1 毫克以上時，檸檬酸即不能完全阻止  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4$  的沉澱<sup>[19]</sup>。

以上這些方法，或者由於所用試劑價昂，或鎂的測定結果不穩定，或不能完全除去錳的干擾，都難於廣泛採用。

為了避免在測定鈣、鎂時的鐵、鋁、錳的分離手續，最簡便的方法應該是使其形成穩定的絡離子。能與這些金屬離子形成絡離子的化合物很多<sup>[2,9,11]</sup>，對於鋁，以檸檬酸、酒石酸較好，草酸與鋁離子也可形成較穩定的絡離子，以掩蔽少量的鋁的干擾作

\* 本工作在進行過程中，得到于天仁同志的幫助和指導，謹致謝忱。

用。但当鋁量高時，仍以应用檸檬酸或酒石酸為佳。鉄与 KCN，檸檬酸或酒石酸都可形成穩定的絡離子。對於錳離子，根據我們的試驗，以 KCN 為最佳。KCN 对鋁離子無顯著的掩蔽作用，但在沉澱鈣時已有大量的草酸離子加入，必要時再加入少量的檸檬酸即足以避免鋁離子的干擾。這樣，雖在含鉄、鋁、錳量較高的樣品中，由於应用了 KCN，必要時加入少量的檸檬酸，可以省去鉄、鋁、錳的預先分離步驟，而直接測定鈣、鎂。

## 一. 分析方法

### (一) 樣品溶液的製備

1. 植物消化液：用三酸(硝酸、过氧酸及硫酸)消化法<sup>[17]</sup>，將約2克植物製成100毫升溶液。

2. 土壤提取液：取土壤25—50克(視土壤中交換性鈣、鎂的量而定)，用中性  $\text{NH}_4\text{Ac}$  溶液600毫升淋洗，濾液經蒸乾，破壞有机質及脫砂步驟後，用稀  $\text{HCl}$  溶解過濾，稀釋至250毫升<sup>[1]</sup>。

### (二) 試劑

#### 1. 測定鈣時用：

- (1) 飽和草酸銨溶液。
- (2) 过錳酸鉀標準液：0.01~0.03N(視鈣量的多寡而定)，常用  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  標定之。
- (3) 濃鹽酸：比重1.19。
- (4) 稀氨水：1:4(體積)。
- (5) 稀硫酸：6N。
- (6) 甲基橙—靛紅 (Indigo Carmine) 混合指示劑：溶解甲基橙0.1克及靛紅0.25克於蒸餾水中，稀釋至100毫升，貯於深色瓶中<sup>[14]</sup>。此指示劑在酸性時為紫色，pH 4.0時為淡綠灰色，pH 4.0以上時為綠色。

#### 2. 測定鎂時用：

- (1)  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液：溶解  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  25克於100毫升水中。
- (2) 稀鹽酸：1:10(體積)。
- (3) KCN 溶液：25%，用前配製(因 KCN 的濃溶液將逐漸水解，放出 HCN，此為劇毒的氣體，故不宜放置過久)；KCN 有劇毒，用時須注意。
- (4) 鈳鉬酸銨試劑：

硝酸：1:2 1,000 毫升。

釩酸鉍溶液：0.25%，溶解  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  2.5 克於 500 毫升沸水中，冷卻後加濃硝酸 20 毫升，稀釋至 1,000 毫升。

鉬酸鉍溶液：5%，溶解  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  50 克於 800 毫升溫水中（約 50°C），冷卻後稀釋至 1,000 毫升。

將上述三項溶液按次 1:1:1 混合，過濾後貯於棕色瓶中。

(5) 濃氨水。

(6) 甲基紅指示劑：0.1% 的水溶液。

(7) 稀氨水：1:20，洗滌用。

(8) 酸性洗液：500 毫升水中加濃鹽酸 1 毫升。

### (三) 分析步驟

1. 鈣的測定：取供試溶液 25 毫升於 100 毫升的燒杯內（含鈣 1—10 毫克、鎂 0.5—4 毫克），加濃鹽酸 1 毫升，加熱近沸，加飽和草酸鉍 3 毫升，混合指示劑一滴，攪拌，滴加 1:4  $\text{NH}_4\text{OH}$  至 pH 4.0，在 80°C 左右消化數分鐘，取下放冷，常加攪拌，放冷後若溶液 pH 降低，應再加 1:4  $\text{NH}_4\text{OH}$  至 pH 4.0，放置 2—4 小時，用直徑 7 厘米的細孔濾紙過濾，沉澱用冷蒸餾水洗至無氯離子（因  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  溶解度較大，洗滌用蒸餾水的用量應尽量少，溫度應尽可能低，在鈣量較低時尤應注意），濾液及洗液盛於 150 毫升的燒杯內，用以測定鎂。

用具有細長尖頭的玻璃棒，將漏斗頸部處的濾紙穿一個洞，用熱蒸餾水將沉澱沖洗至原燒杯中，再用熱的 6 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 毫升洗濾紙，然後再用熱蒸餾水洗淨濾紙，將燒杯加熱至 80°C 左右，用  $\text{KMnO}_4$  標準液滴至顯微紅色時，將濾紙移入燒杯中攪動，然後取去濾紙，再用  $\text{KMnO}_4$  滴至終點。

#### 2. 鎂的測定：

(1) 磷的比色標準曲線的繪製——取一定量的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ，用蒸餾水配製成 100 P. P. M. 磷的貯存液，然後分別取 0, 2, 4, 8, 12, 16, 20, 24 毫升於 50 毫升的容量瓶中，加釩鉬酸鉍試劑 15 毫升，用水稀釋至刻度，放置一小時後，用 Ilford. No. 622 藍色濾光片（波長 3750—5350Å）在光電比色計上比色，將結果繪成半對數的比色標準曲線。

(2) 分析步驟——分離鈣以後的溶液（體積約 70—100 毫升）加入  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液 1 毫升，甲基紅指示劑二滴，滴加濃氨水恰至黃色，微加攪拌後，加入  $\text{KCN}^{1)}$  溶液

1)  $\text{KCN}$  必須在溶液為中性後方可加入，決不能在酸性溶液中加入。

4 毫升(若樣品含鋁量高,此時溶液呈乳白色的混濁液,是為  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的膠體沉澱,應加入檸檬酸 20—100 毫克,微熱,攪動,使鋁的膠狀沉澱溶解,放冷),然後再滴加濃氨水 2 毫升,並不斷攪拌,加完後,再劇烈攪拌數分鐘,放置過夜(在放置時間內,如可能時則時常加以攪拌),用直徑 7 厘米的細孔濾紙過濾,用 1:20  $\text{NH}_4\text{OH}$  洗滌沉澱至無氯離子。用 1:10  $\text{HCl}$  5 毫升淋洗使沉澱完全溶解,用 100 毫升的容量瓶接取溶液,再用酸性洗液洗濾紙約四次,每次約 10 毫升。加鈷鉍酸鉍試劑 30 毫升於容量瓶中,稀釋至刻度,放置一小時比色。若沉澱多時,則取一部分溶液進行測磷。

## 二. 準確度

本文所用的標準溶液皆用化學純粹藥品配製,鎂用  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 鈣用  $\text{CaCO}_3$  的  $\text{HCl}$  溶液,鐵、錳用其硫酸鹽,鋁為  $\text{AlCl}_3$  所配製。

取已知量的鈣、鎂混合溶液,加入錳 0.8 毫克、鐵 0.5 毫克、鋁 0.5 毫克,用上述的系統分析法測定<sup>1)</sup>。其結果列於表 1。

表 1 已知量的鈣、鎂混合溶液測定結果

鈣				鎂			
所取量 (毫克)	測得量 (毫克)	誤 差		所取量 (毫克)	測得量 (毫克)	誤 差	
		毫 克	%			毫 克	%
1.05	1.06	+0.01	+1.0	0.90	0.91	+0.01	+1.1
1.05	1.07	+0.02	+1.9	0.95	0.92	-0.03	-3.2
1.50	1.54	+0.04	+2.7	1.35	1.38	+0.03	+2.2
1.50	1.53	+0.03	+2.0	1.35	1.41	+0.06	+4.4
2.25	2.22	-0.03	-1.3	1.80	1.81	+0.01	+0.6
2.25	2.22	-0.03	-1.3	1.80	1.83	+0.03	+1.7
7.49	7.37	-0.12	-1.6	2.25	2.25	0	0
7.49	7.45	-0.04	-0.5	2.25	2.25	0	0
7.49	7.43	-0.06	-0.8	4.49	4.51	+0.02	+0.04
7.49	7.45	-0.04	-0.5	4.49	4.51	+0.02	+0.04

由表 1 可以看出,溶液中所存在的錳、鋁、鐵對於鈣、鎂的測定無顯著影響。其鎂的測定誤差,也在比色分析所容許的範圍之內。

用上述分析方法測定植物及土壤提取液中的鈣、鎂含量,並同時用  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{Br}_2$  法分離鐵、鋁、錳後,  $\text{KMnO}_4$  滴定  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  法定鈣; 用  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  沉澱, 鈷鉍酸鉍定

1) 沉澱鈣時,溶液體積為 25—30 毫升,沉澱鎂時溶液體積在 80 毫升左右。以下各試驗皆同此。

磷法定鎂,以作比較。其結果列於表2。

表2 兩種方法測定植物及土壤提取液中鈣、鎂含量結果的比較

樣品	測得鈣量		相 差		測得鎂量		相 差			
	pH4.0法	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 分離法	(以R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 分離法為基數)		KCN法	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 分離法	(以R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 分離法為基數)			
	毫克	毫克(平均)	毫克	(%)	毫克	毫克(平均)	毫克	(%)		
Astragalus (0.5克)	6.44	6.46	-0.02	-0.3	1.51	1.55*	-0.04	-2.6		
	6.42		-0.04		-0.6		1.49		-0.06	-3.9
茅 草 (0.5克)	1.01	0.99	+0.02	+2.0	0.92	0.93*	-0.01	-1.1		
	1.02		+0.03		+3.0		0.94		+0.01	+1.1
大麥草 (0.5克)	—	—	—	—	0.79	0.83**	-0.04	-4.8		
	—		—		0.79		-0.04		-4.8	
	—		—		—		0.79		-0.04	-4.8
木 豆 (0.5克)	—	—	—	—	1.24	1.26**	-0.02	-1.6		
	—		—		1.24		-0.02		-1.6	
	—		—		—		1.25		-0.01	-0.8
黑 土 (5.0克)	24.98	24.76	+0.22	+0.9	4.24	4.10**	+0.14	+3.4		
	25.07		+0.31		+1.3		4.24		+0.14	+3.4
	25.03		+0.27		+1.1		4.20		+0.10	+2.4
南京系土壤 (5.0克)	15.59	15.40	+0.19	+1.2	3.73	3.64**	+0.09	+2.5		
	15.40		0		0		3.73		+0.09	+2.5
	15.45		+0.05		+0.3		3.77		+0.13	+3.6

\* Oxine重量法測鎂。

\*\* 磷酸鎂銨比色法測鎂。

取一定量的植物消化液(植物0.5克)及土壤提取液(土壤重2.0克),加入已知量的標準鎂溶液,其收回率列於表3。

表3 已知量鎂溶液的收回率

樣品名稱	樣品中含鎂量的 平均值(毫克) <sup>1)</sup>	加入鎂量 (毫克)	測得鎂量 (毫克)	收回鎂量	
				毫克	收回率 (%)
大麥草	0.79	1.80	2.56	1.77	98.3
		1.80	2.56	1.77	98.3
		1.80	2.56	1.77	98.3
木 豆	1.24	1.80	3.04	1.80	100.0
		1.80	3.05	1.81	100.6
		1.80	3.04	1.80	100.0
黑 土	1.69	1.80	3.45	1.76	97.8
		1.80	3.46	1.77	98.3
		1.80	3.46	1.76	97.8
南京系土壤	1.50	1.80	3.29	1.79	99.4
		1.80	3.29	1.79	99.4
		1.80	3.36	1.86	103.3

1) 用本法測定的三個數據的平均值。

表 2 中, 兩種方法測得鈣、鎂量的相差及表 3 中的收回率都在一般允許的測定誤差範圍內。

### 三. 討 論

#### (一) 氰化鉀對錳、鐵、鋁的掩蔽作用

氰化鉀與鐵可以形成很穩定的絡離子  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , 以阻止鐵在鹼性溶液中形成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  或  $\text{FePO}_4$  的沉澱。

氰化鉀與鋁不能形成絡離子, 而檸檬酸、酒石酸對鋁則有相當大的掩蔽作用<sup>[9]</sup>。草酸與鋁離子也能形成較穩定的絡離子  $\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ <sup>[2]</sup>, 可用以掩蔽少量的鋁離子的干擾作用。但在鋁大量存在時, 仍應加入少量的檸檬酸或酒石酸。根據我們的試驗, 鋁量為 0.5 毫克時, 檸檬酸用量僅 20 毫克已足。按上述分析步驟進行, 加入檸檬酸 100 毫克, 對於磷酸鎂銨的安全沉澱並無影響。若溶液中無  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  存在, 則檸檬酸雖高達 0.5 克亦無影響。

根據我們的試驗, 氰化鉀對錳的掩蔽作用較檸檬酸、酒石酸都強得多, 但氰化鉀必須在中性溶液中加入, 此時若無一適當的化合物來阻止錳、鋁、鐵的沉澱的產生, 則當此沉澱產生後, 雖再加入大量的氰化鉀, 也不能起任何掩蔽作用。在系統的鈣、鎂分析中, 此時有相當量的草酸銨存在, 可以在中性溶液中阻止少量的錳、鋁、鐵的沉澱的產生。若含量較高時, 即需加入檸檬酸 20—100 毫克。

在草酸銨或少量檸檬酸的存在下, KCN 所能掩蔽的最高錳量, 與鎂量的多寡有

表 4 1 克氰化鉀在不同鎂量時對錳的掩蔽作用  
(混合溶液中含錳 0.8 毫克, 鋁 0.5 毫克, 鐵 0.5 毫克, 檸檬酸 0.5 克)

所取鎂量(毫克)	測得鎂量(毫克)	沉澱中錳量(毫克) <sup>1)</sup>
2.69	2.67	0
2.69	2.67	0
3.59	3.65	0
3.59	3.61	0
4.04	4.04	0.03
4.04	4.08	0.08
4.49	4.59	0.05
4.49	4.51	0
4.94	5.14	0.07
4.94	5.14	0.08

1) 用  $\text{KIO}_4$  比色法測定<sup>[14]</sup>。

很大的關係。鎂量高時，所能掩蔽的錳量就少，反之就多。茲將直接取標準鎂，不加鈣及草酸銨的試驗結果列於表 4, 5 及 6 中。

表 5 在 1 克氰化鉀存在下不同鎂量時錳量的最高限度  
(加入鐵 0.5 毫克, 鋁 0.5 毫克)

所取鎂量(毫克)	加入錳量(毫克)	測得鎂量(毫克)	沉澱中錳量(毫克)
2.25	1.50	2.28	0
2.25	1.50	2.28	0
2.25	2.00	2.24	0
2.25	2.00	2.24	0
2.25	2.50	2.40	0.03
2.25	2.50	2.40	0.03
2.25	3.00	2.40	0.03
2.25	3.00	2.43	0.05
2.25	5.00	2.47	0.20
2.25	5.00	2.43	0.13
2.25	10.00	3.14	0.62
2.25	10.00	3.57	0.89
4.49	0.50	4.48	0
4.49	0.50	4.45	0
4.49	0.80	4.45	0.05
4.49	0.80	4.63	0.07
4.49	1.00	4.63	0.05
4.49	1.00	4.63	0.04
4.49	2.00	4.51	0.05
4.49	2.00	4.55	0.08
4.49	5.00	4.91	0.26
4.49	5.00	4.99	0.28
4.49	10.00	5.76	1.08
4.49	10.00	5.50	0.86

由表 5 可以看出，鎂量為 4.49 毫克而有鐵 0.5 毫克、鋁 0.5 毫克存在時，錳量雖達 2 毫克，磷酸鎂銨沉澱中的錳含量也不過 0.08 毫克。換算成鎂量，約為 0.04 毫克，其對鎂的相對誤差也不超過 1%。在鎂量為 2.25 毫克時，錳的干擾影響更小。

若 KCN 用量增加，則鎂與錳的最高限量都可增高。

表6 氰化鉀 1.5 克時鎂與錳的關係  
(混合溶液中鐵 0.5 毫克, 鋁 0.5 毫克, 檸檬酸 0.5 克)

所取鎂量(毫克)	溶液中含錳量(毫克)	測得鎂量(毫克)	沉澱中含錳量(毫克)
4.49	0.8	4.48	0
4.49	0.8	4.48	0
4.49	2.0	4.45	0.02
4.49	2.0	4.45	0.02
4.50	0.8	4.45	0
4.50	0.8	4.45	0
5.85	0.8	5.81	0.02
5.85	0.8	5.81	0.02
6.75	0.8	6.83	0.02
6.75	0.8	6.91	0
9.00	0.8	8.96	0.04
9.00	0.8	8.96	0.04

比較表 4, 5 及 6 可以看出, 在一定量的 KCN 存在時, 鎂與錳的最高限量是相互消長的。而 KCN 用量的增加, 可以提高鎂、錳的最高限量。

上述試驗中所加檸檬酸量的多寡, 對 KCN 掩蔽錳的作用並無顯著影響。茲將試驗結果列於表 7。

表7 不同檸檬酸用量對氰化鉀掩蔽錳的作用的影響  
(取鎂 4.49 毫克, 錳 0.8 毫克, 鐵 0.5 毫克, 鋁 0.5 毫克)

檸檬酸用量(毫克)	測得鎂量(毫克)	沉澱中含錳量(毫克)
20	4.48	0.04
100	4.51	0.03
100	4.48	0.05
200	4.48	0.04
200	4.48	0.04

由表 6 及表 7 可以看出, 檸檬酸用量在 20 毫克與 500 毫克之間, 其對 KCN 的掩蔽作用的影響並無差別。但沉澱顆粒的大小, 則隨檸檬酸用量的增加而變大。

## (二) 草酸銨對於 $MgNH_4PO_4$ 沉澱的影響

在分離鈣以後的溶液中, 存在有大量的  $(NH_4)_2C_2O_4$  可以阻止鎂的完全沉澱。根據上述手續沉澱鎂時, 如常加以攪拌(當鎂量低時, 更需多加劇烈的攪拌), 則可以避免沉澱不完全的現象。茲將試驗結果列於表 8。



表8 攪動對於微量鎂沉澱的影響

所取鎂量(毫克)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 飽和 溶液(室溫約30°C) (毫升)	處 理	測得鎂量(毫克)
0.45	3	加完 NH <sub>4</sub> OH 以後的三小時內, 約每 隔半小時攪動一次, 每次約半分鐘。	0.46
0.45	3	加完 NH <sub>4</sub> OH 以後的三小時內, 約每 隔半小時攪動一次, 每次約半分鐘。	0.45
0.45	3	沉澱時微加攪動。	0.07
0.45	3	沉澱時微加攪動。	0.21
0.45	0	沉澱時攪動數分鐘。	0.46
0.45	0	沉澱時攪動數分鐘。	0.46

### (三) 磷的測定方法及標準曲線的選擇

常用的鉬藍比色測磷法, 其靈敏度雖大, 但測定範圍較小, 且顯色條件也較嚴格。我們採用鈳鉬酸鉍法<sup>[10,12]</sup>, 此法的靈敏度較小, 測定範圍較大(10—50 P. P. M.), 顯色容易而穩定。我們的經驗是, 溫度對於顏色的深度有影響, 所以應予以注意。標準曲線可直接用標準磷與透光度的對數繪製, 也可用標準鎂按上述手續沉澱、顯色而繪製。本法所測的鎂量很微, 沉澱中 Mg:P 比例的變化對於結果的影響很小, 因此可用標準磷作標準曲線, 而按 MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> 的分子式中 Mg:P 為 1:1 來換算出鎂量。

### (四) 錳、鋁、鐵、磷的含量對鈣測定的影響

CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 pH 4.0 沉澱時, 溶液中錳、鐵、鋁、磷可被允許的最大含量與沉澱條件及溶液中 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>=</sup>、NH<sub>4</sub>Cl 的濃度有關。本法所用草酸鉍及氯化鉍量, 對鈣量的比例來說基本上與 Chapman<sup>[6]</sup>的方法相當, 而較 Lingane<sup>[15]</sup>的方法中所用的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及 NH<sub>4</sub>Cl 量為少。根據我們的試驗, 按上述分析步驟測鈣時, 溶液中含錳 0.8 毫克、鋁 0.5 毫克、鐵 0.5 毫克, 對測定結果並無影響。測定結果已列於表 1。

## 四. 結論及摘要

1. 在植物和土壤的系統分析中, 一般所採用的 NH<sub>4</sub>OH—Br<sub>2</sub> 分離鐵、鋁、錳法, 手續較為繁複, 難於應用於大量標本的鈣、鎂測定中。

2. 本文敘述了一種不經鐵、鋁、錳的分離步驟, 而在溶液中直接測定鈣、鎂的方法。鈣可以在 pH 4.0 的酸性環境中, 直接用草酸鉍沉澱; 濾液中加入氰化鉀和在必要時加入少量的檸檬酸, 直接以 MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> 狀態沉澱鎂, 用鈳鉬酸鉍法比色測定沉澱中的磷, 以計算鎂量。

3. 氰化鉀對於錳的掩蔽作用，較其他試劑為大。其作用的大小與錳量的多寡有關，錳量愈高，則所能掩蔽的錳量愈低。

4. 應用本法測定鎂的結果，相對誤差一般在3%以下，最高也不超過5%，在比色分析所允許的誤差限度以內。

5. 本法在土壤的全量分析和岩石分析中的應用可能性，是值得進一步研究的。

### 參 考 文 獻

- [1] 李慶遠、魯如坤, 1953. 土壤分析法. 106—108頁, 中國科學院出版.
- [2] Гринберг, А. А., 1951. Введение в Химию Комплексных Соединений. 2-0е издание. стр. 424-426, 445.
- [3] Сердобольский, И. П., и Синягина, М. Г., 1953. Щелочно-кислотные Условия Образования Растворимых Органических Соединений Марганца. *Почвоведение*, №8, стр. 42-50.
- [4] Abrahamczik, E., 1947. Separation of Interfering Metals by Extraction with Acetylacetone in the Colorimetric Determination of Magnesium with Titan Yellow. *Microchem.*, **33**, 209-216. (見於 *The Analyst.*, **17**, 570, 1949.)
- [5] Assoc. Official. Agr. Chem. Official and Tentative Methods. 6th. ed. 1945.
- [6] Chapman, H. D., 1928. The Precipitation of Calcium Oxalate in the Presence of Iron, Aluminum, Titanium, Manganese, Magnesium and Phosphate with Special Reference to the Determination of Total Soil Calcium. *Soil. Sci.*, **26**, 479-486.
- [7] Cheng, K. L., Melested, S. W., and Bray, R. H., 1953. Removing Interfering Metals in the Versenate Determination of Calcium and Magnesium. *Soil Sci.* **75**(1), 37-40.
- [8] Drosdoff, Matthew and Nearpass, D. Charles., 1948. Quantitative Microdetermination of Magnesium in Plant Tissue and Soil Extracts. A Rapid Colorimetric Method. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **20**, 673-674.
- [9] Feigl, F., 1949. Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. p. 70.
- [10] Gericke, S., Kurmies, B., 1952. Колориметрическое Определение Фосфорной Кислоты Ванадатомлибдатом (ВМ- Реактив). *Z. Anal Chem.*, **137** (1), 15-22. (見於 *Химия и Химическая Технология*, 1953, Вып. 8, стр. 18-19.)
- [11] Holth, Tore., 1949. Separation of Calcium from Magnesium by Oxalate Method. A Critical Study. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **21**, 1221-1226.
- [12] Kitsom, R. E., and Mellon, M. G., 1944. Colorimetric Determination of Phosphorus as Molybdivanadophosphoric Acid. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **16**, 379-383.
- [13] Kniphorst, L. C. E., 1946. Semi-micro Determination of Calcium in Food Stuffs. *Chem. Weekblad.*, **42**, 54-59, 66-70. (見於 *The Analyst.* **72**, 159, 1947)
- [14] Kolthoff, I. M., and Sandell, E. B., 1952. A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. 3-rd ed. pp. 432, 577, 720.
- [15] Lingane, James. J., 1945. Volumetric Determination of Calcium in Presence of Silica, Iron,

- Aluminum, Magnesium, Phosphorus, Titanium and Manganese. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 39-41.
- [16] McComas, W. H. Jr, and Rieman, W., III., 1942. Accurate Determination of Calcium without Reprecipitation in the presence of Aluminum, Iron, Magnesium, Manganese, Phosphorus, Sodium and Titanium. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **14**, 929-931.
- [17] Piper, C. S., 1947. Soil and Plant Analysis. pp. 274-275.
- [18] Usatenko, Yu. I. and Datsenko, O. V., 1948. Determination of Calcium and Magnesium in Iron Ore by Means of a Cation Exchanger. *Zarod. Lab.*, **14**, 1323-1327.  
(見於 *The Analyst*. **74**, 522-523, 1949)
- [19] Westwood, W., and Presser, R., 1951. Chemical Determination of Magnesium in Cast Iron.  
(見於 *The Analyst*. **76**, 191-200, 1951)

## БЫСТРЫЙ МИКРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В РАСТЕНИИ И ПОЧВЕННОЙ ВЫТЯЖКЕ.

### ВЫВОДЫ

Настоящая работа поставила один быстрый метод непосредственного определения кальция и магния без предварительного удаления железа, алюминия и марганца. После мокрого озоления растения или обработки почв с помощью ацетаного аммония, кальций осаждается от раствора в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в pH 4.0, и магний осаждается в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  в присутствии цианистого калия.

Доказанно, что цианистый калий является хорошим реактивом для предотвращения осаждения  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4$ , эффективность которого зависит от количества магния и марганца; а мешающее действие следа алюминия вследствие осаждения  $\text{AlPO}_4$  может избежаться в результате образования комплексного соединения с щавелевокислыми ионами, которые остаются в растворе при осаждения  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

Методом можно микрохимически определять кальций и магний с максимальными относительными погружностями 5%.