

由于长期精耕细作,土壤熟化程度高,土壤物理性质良好,耕作方便,“干不起坷垃,湿不成泥浆”。适宜多种作物种植,产量高而稳,是一种良好的土壤质地。必须指出,如砂粒含量超过50%,同时胶粒含量又超过30%时,也应列入两合土组。

3. 胶泥土组 广泛分布于平原洼地、山间盆地和湖积平原地区,其成土母质多为河流静水沉积物、湖相沉积物、红色粘土以及石灰岩、玄武岩等易风化的母岩。土壤胶粒含量高,反映出“粘”或“胶”的特点。土壤保水保肥能力强,但通透性差,土壤致密,结持力大,适耕期短。群众形容这种土是“天晴一把刀,落雨一团糟”,“干时耕不动,湿时粘犁头。”一般利用种植水稻,产量较高。客土(掺砂)和增施有机肥料是改良这种土壤的根本性措施。

我们暂拟定的土壤质地分类,无论是在形式上或内容上都有许多不够完善的地方。为促进我国自己的土壤质地分类系统的早日建立,特提出初步草案,抛砖引玉,希望大家批评指正。

### 参 考 文 献

- [1] 中国科学院农业丰产研究丛书编辑委员会,水稻丰产的土壤环境,科学出版社,1961。
- [2] 田积堂,土壤,3,13—20,1961。
- [3] 熊毅,地质评论,2(1),23—38,1937。
- [4] H.A.卡庆斯基(田积堂译),土壤机械组成、微团聚体组成及其研究方法,科学出版社,1964。
- [5] 中国土壤学会土壤农化分析专业委员会,土壤常规分析方法,科学出版社,1965。

## 分 析 方 法

# 土壤和磷矿粉肥中碳酸盐的测定

顾 益 初

(中国科学院南京土壤研究所)

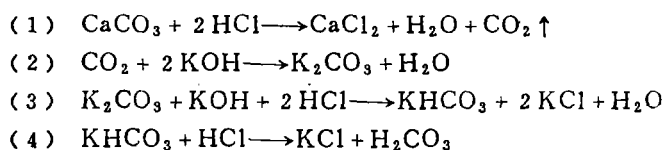
土壤和磷矿粉肥中碳酸盐的测定,有采用比较经典的重量法的,在例行分析中也有采用气量法的。其中前者仪器装置比较复杂,测定手续也较繁琐,后者虽然仪器装置和测定手续比较简便,但结果准确性较差。因此确立一个既简便又有一定准确性的测定方法,就显得比较迫切。

我们由于测定磷矿粉肥中碳酸盐的工作需要,参改了 L. G. Bundy 和 J. M. Bremner 关于土壤中无机碳的测定方法\*并结合具体条件,在仪器装置、标本用量、指示剂选择、硫化物干扰等方面进行了试验,作了一些改进,使其不但适用于土壤而且又能适用于磷矿粉肥中碳酸盐的测定。工作经验表明,这个方法的仪器装置比较简单,操作手续方便,并具有一定的准确性。

\* Bundy, L. G. et. al., Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36, 273—275, 1972.

## 一、方法原理

标本用稀 HCl 分解, 所产生的 CO<sub>2</sub> 用 KOH 溶液吸收, 然后用稀 HCl 滴定, 继用标准 HCl 滴定, 从标准 HCl 的消耗量, 计算出标本中碳酸盐的含量。其主要反应过程如下:



从反应式(3)可以看出, 开始用稀 HCl 滴定除中和剩余的 KOH 外, 溶液中的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 同时转变为 KHCO<sub>3</sub>, 反应等当点为 pH8.3。从反应式(4)中可以看出, 在继续用标准 HCl 滴定溶液中的 KHCO<sub>3</sub> 时, 全部转变成 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 这时的反应等当点为 pH3.9。由此可知, 消耗一毫克当量的标准 HCl, 即相当于一毫克当量的 KHCO<sub>3</sub>, 也即相当于标本中一个碳原子。

因此, 开始滴定到 pH8.3 所消耗的稀 HCl 用量不必计数, 而只要记录从 pH8.3 到 pH3.9 所消耗标准 HCl 的毫升数, 就能计算出标本中无机碳的含量。

## 二、测定方法

### 试剂配制

1. 2 M KOH: 溶解 112 克 KOH 于 700 毫升刚煮沸冷却的无 CO<sub>2</sub> 的水中, 稀释至 1 升。贮于有隔绝空气中 CO<sub>2</sub> 设备的塑料瓶中。

2. 2 M HCl: 量取浓 HCl 167 毫升于 700 毫升水中, 稀释至 1 升。

3. 1 M HCl: 量取浓 HCl 83 毫升于 700 毫升水中, 稀释至 1 升。

4. 溴甲酚绿指示剂: 溶解 0.1 克溴甲酚绿于 250 毫升 0.0006 M NaOH 溶液中。

5. 百里酚兰—酚酞混合指示剂: 1 份 0.1% 百里酚兰的 50% 酒精溶液与 3 份 0.1% 酚酞的 50% 酒精溶液相混合。

6. 0.1 N HCl 标准溶液: 量取浓 HCl 8.3 毫升于 700 毫升水中, 稀释至 1 升。

标定: 称取在 270—300℃ 烘过一小时的无水碳酸钠 0.2000 克于 250 毫升三角瓶中, 加 50 毫升蒸馏水, 摇动使之溶解, 加 16 滴溴甲酚绿指示剂, 用待标定的 0.1 N HCl 滴定至溶液成亮黄。计算出 HCl 的准确浓度。

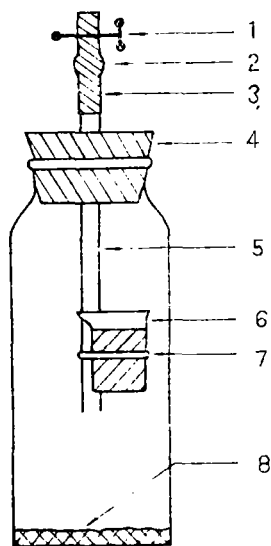
$$\text{计算: } N = \frac{G \times 2000}{105.98 \times V}$$

G—称取 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的重量(克)

V—标准 HCl 的消耗量(毫升)

N—标准 HCl 的浓度(当量)

仪器装置(见图)



仪器装置图

1. 弹簧夹
2. 玻璃珠
3. 乳胶管
4. 橡皮塞
5. 玻璃管
6. 塑料杯
7. 橡皮筋
8. 标本

用一个 250 毫升的广口瓶，配上合适的橡皮塞，橡皮塞中央打一个直径 0.6 厘米的小孔，紧密插入一根长 12 厘米，内径约 0.5 厘米的玻璃管，玻璃管顶端超出塞子表面约 1 厘米，上端接一个长约 5 厘米的乳胶管，乳胶管内装一粒玻璃珠（作开关用），另取一个 10 毫升塑料杯，用橡皮筋附着在玻璃管的下端，杯的底部离玻璃管末端约 0.5 厘米，玻璃管末端离瓶底约 3 厘米。

#### 测定步骤

称 1—8 克（以无机碳含量不超过 30 毫克为准）标本（<100 目）于 250 毫升广口瓶中，在塑料杯中加入 2 M KOH 溶液 5 毫升，塞紧瓶塞，不使漏气。用 50 毫升的注射器连接乳胶管上端，捏开玻璃珠开关，从瓶中抽去 50 毫升空气，再用注射器通过乳胶管向瓶中注入 20 毫升 2 M HCl，乳胶管上端再用夹子夹紧。轻轻旋转瓶子，使标本与 HCl 充分接触混匀。在操作过程中要防止漏气。在室温静置 16—24 小时，打开瓶塞，用 50 毫升无 CO<sub>2</sub> 的蒸馏水将塑料杯中的溶液洗入 200 毫升三角瓶中，加百里酚兰—酚酞混合指示剂 20 滴，用 1 M HCl 滴定，当溶液由紫变淡红时，改用 0.1 N HCl 继续滴定至溶液呈黄色（pH8.3）。然后加 16 滴溴甲酚绿指示剂，用 0.1 N HCl 标准液滴定，使溶液由蓝变亮黄（pH3.9）为止，记录消耗 0.1 N HCl 标准液的毫升数。以同法作空白对比试验。

结果计算：

$$C\% = \frac{(V_1 - V_0) \times N \times 12}{G} \times 10^{-1}$$

V<sub>1</sub>—以溴甲酚绿作指示剂滴定标本时，所消耗 0.1 N HCl 标准液的毫升数。

V<sub>0</sub>—以溴甲酚绿作指示剂滴定空白时，所消耗 0.1 N HCl 标准液的毫升数。

N—HCl 标准液的当量浓度。

G—标本重量(克)

### 三、讨 论

关于标本称量对测定结果的影响 标本称量多少，既要考虑能够被 2 M HCl 充分分解和 KOH 溶液对 CO<sub>2</sub> 的完全吸收，同时要有—定的碳酸盐数量，以降低结果的相对误差。根据标准样品回收试验(表 1)表明，无机碳用量在 30 毫克以内，回收率可达 99% 以

表 1 不同无机碳用量回收试验

加入 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (毫克 C)	测 得 量 (毫克 C)	回 收 %
20	19.93	99.7
30	29.86	99.5
35	34.21	97.7
40	38.91	97.3
50	48.71	97.4
60	58.30	97.2

上，而用量在 35 毫克以上，回收率就明显降低。为了得到—个大致合适的标本称量，可以在测定前先取标本半汤匙，加三滴 2 M HCl，如果产生大量气泡，则称 1—2 克，如果只是唧唧声音，产生气泡很少，则称 3—5 克，如果没有气泡，不觉察有反应，可称 6—8 克。

**关于指示剂的选择** 原法中滴定第一等当点时是用酚酞指示剂,但在实际标本的滴定中发现终点变色不明显,引起结果误差较大。经过试验,选用了百里酚兰—酚酞混合指示剂,其变色范围与酚酞相近,对结果没有影响,但终点颜色变化比较明显,易于掌握。

**关于硫化物干扰问题** 在原法中没有提到,对于土壤测定来说,一般可能问题不大。但我们发现有少数磷矿粉肥中含有较多的硫化物,经 HCl 分解,产生  $H_2S$  气体,被 KOH 溶液吸收,从而严重影响测定结果。为了了解硫化物干扰情况及其消除方法,我们在标本中加入 FeS 进行了一系列试验。其结果列于表 2。

表2 硫化物的干扰及其消除试验  
(滴定 HCl 毫升数\*)

处 理 本	(1)	(2)	(3)	(4)
	不 加	加250毫克FeS**	加250毫克FeS** 5毫升30%CuSO <sub>4</sub>	(2)-(3)
空 白	0	19.95	0	19.95
磷矿粉肥 A	19.20	38.33	19.35	18.98
磷矿粉肥 B	24.15	43.10	24.00	19.10
土 壤	22.20	41.55	22.50	19.05

\* HCl浓度为0.1011N

\*\* FeS试剂含量为80%左右

从表 2 可以看出:在处理(2)中,当 FeS 被 HCl 分解后产生的大量  $H_2S$  被 KOH 溶液吸收,结果显著偏高,并且在滴定时产生  $H_2S$  臭味,溶液呈现混浊。而处理(3),当加入  $CuSO_4$  溶液后,由于产生的  $H_2S$  与  $CuSO_4$  作用生成  $CuS$  沉淀,使结果与原来标本测定结果基本一致,且在滴定时没有发出  $H_2S$  臭味,溶液清晰,说明  $CuSO_4$  可以消除标本中硫化物的干扰。而硫化物干扰相当于 HCl 的滴定量,都在 19 毫升左右,与试剂含量估算大致相近。至于鉴别标本中是否有硫化物干扰的问题,可从滴定过程中如果发现溶液有  $H_2S$  臭味并出现混浊,则表明标本中有硫化物存在,对于这类标本可在加 2 M HCl 前先加 30%  $CuSO_4$  溶液 5 毫升,然后按上述同法进行,对于不含有硫化物的标本则不必使用  $CuSO_4$ 。

(上接第 24 页)

花期; 怪麻在蕾期。一般在 8 月上旬耕翻为宜。迟于 8 月中旬耕翻,正值斜纹夜蛾等虫害大发生期会把田菁吃成老秆,影响翻压改土效果。

耕翻深度也很重要。城西湖土壤粘板,麦根扎得浅,绿肥翻压过深,肥效不显。一般以 18—20 厘米深度为宜。田菁、怪麻都可用履带式拖拉机牵引 4 铧犁直接耕翻。要求耕深一致,一垄扣一垄,盖严不露草。如遇秋旱,在伏耕晒垡基础上也可结合灌溉,以加速绿肥腐解。

更 正

本刊 1974 年第 6 期 267 页末行 500ppm 应改为“50ppm”,  
269 页第 5 行 10 克应改为“15 克”,特此更正。