

气量法测定土壤CaCO₃结果计算问题的商榷

常新举 雷一清

(兰州市土壤肥料工作站)

用气量法测定土壤中的CaCO₃含量，其准确度虽不如重量法高，但由于气量法简单迅速，因而使用仍较广泛。此法在测定结果的计算上有两种方法，一是用不同量的标准CaCO₃系列与盐酸反应，根据产生的CO₂体积，绘制成工作曲线，在测得试样的CO₂体积后，便可从工作曲线上直接查出CaCO₃的含量，然后再换算成试样的CaCO₃百分含量；另一种方法是，根据试样在测定过程中，实验环境的气压和温度，从常用的CO₂比重表上查出每毫升CO₂的重量，代入公式(1)，求出CaCO₃的%含量。

$$\text{CaCO}_3\% = \frac{(V - V_0) \times r \times 2.27}{W \times 10^6} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：V——试样测得的CO₂体积(毫升)；V₀——测定时空白液的CO₂体积(毫升)；r——

表1 常用CO₂比重表(原表值)与减去水蒸气分压后的CO₂比重表(更正值)的比较(微克/毫升)

温度 ℃	742		749		756		760		767		774	
	原表值	更正值	原表值	更正值	原表值	更正值	原表值	更正值	原表值	更正值	原表值	更正值
28	1778	1684	1797	1700	1817	1717	1828	1726	1842	1743	1856	1759
27	1784	1693	1803	1710	1823	1726	1834	1736	1848	1752	1863	1769
26	1791	1703	1809	1719	1829	1736	1840	1745	1854	1762	1869	1779
25	1797	1712	1816	1728	1836	1745	1847	1755	1861	1771	1877	1788
24	1803	1721	1822	1738	1842	1754	1853	1764	1867	1781	1882	1797
23	1809	1730	1828	1747	1848	1763	1859	1773	1873	1790	1888	1807
22	1815	1739	1834	1755	1854	1772	1865	1782	1880	1799	1895	1816
21	1822	1747	1841	1764	1861	1781	1872	1791	1887	1808	1902	1825
20	1828	1756	1847	1773	1867	1790	1878	1800	1893	1817	1908	1834
19	1834	1765	1853	1782	1873	1799	1884	1808	1899	1825	1914	1842
18	1846	1773	1859	1790	1879	1807	1890	1817	1905	1834	1920	1851
17	1840	1782	1866	1799	1886	1816	1897	1826	1912	1843	1927	1860
16	1853	1790	1873	1807	1892	1824	1903	1834	1918	1851	1933	1869
15	1859	1798	1879	1815	1899	1833	1910	1843	1925	1860	1940	1877
14	1865	1806	1885	1824	1906	1841	1917	1851	1932	1868	1947	1886
13	1872	1815	1892	1832	1913	1849	1924	1859	1939	1877	1954	1894
12	1878	1823	1899	1840	1919	1858	1930	1868	1945	1885	1960	1902
11	1885	1831	1906	1848	1926	1866	1937	1876	1952	1893	1967	1911
10	1892	1839	1913	1856	1933	1874	1944	1884	1959	1902	1974	1919

表2 本文推荐 CO₂ 比重表 (毫克/毫升)

温度℃	气压mm 汞柱																			气温℃时的水蒸气 压mm Hg						
	470	500	510	520	530	540	550	560	570	580	590	600	610	620	630	640	650	660	670		680	690	700	720	740	760
32	1011	1081	1105	1128	1151	1174	1198	1221	1244	1268	1291	1314	1337	1361	1384	1407	1430	1454	1477	1500	1524	1547	1593	1640	1687	35.663
31	1019	1089	1113	1136	1159	1183	1206	1230	1253	1276	1300	1323	1346	1370	1393	1416	1440	1463	1487	1510	1533	1557	1603	1650	1697	33.695
30	1027	1097	1121	1144	1168	1191	1215	1238	1261	1285	1308	1332	1355	1379	1402	1425	1449	1472	1496	1519	1543	1566	1613	1660	1707	31.824
29	1035	1105	1129	1152	1176	1199	1223	1246	1270	1293	1317	1340	1364	1387	1411	1434	1458	1481	1505	1528	1552	1576	1623	1670	1717	30.043
28	1042	1113	1136	1160	1184	1207	1231	1254	1278	1302	1325	1349	1372	1396	1420	1443	1467	1490	1514	1538	1561	1585	1632	1679	1726	28.349
27	1049	1120	1144	1168	1191	1215	1239	1262	1286	1310	1333	1357	1381	1404	1428	1452	1475	1499	1523	1546	1570	1594	1641	1689	1736	26.739
26	1056	1128	1151	1175	1199	1223	1246	1270	1294	1318	1342	1365	1389	1413	1437	1460	1484	1508	1532	1555	1579	1603	1650	1698	1745	25.209
25	1063	1135	1159	1183	1206	1230	1254	1278	1302	1326	1349	1373	1397	1421	1445	1469	1492	1516	1540	1564	1588	1612	1659	1707	1755	23.756
24	1070	1142	1166	1190	1214	1238	1262	1286	1309	1333	1357	1381	1405	1429	1453	1477	1501	1525	1549	1573	1596	1620	1668	1716	1764	22.377
23	1077	1149	1173	1197	1221	1245	1269	1293	1317	1341	1365	1389	1413	1437	1461	1485	1509	1533	1557	1581	1605	1629	1677	1725	1773	21.068
22	1084	1156	1180	1204	1228	1252	1276	1300	1324	1349	1373	1397	1421	1445	1469	1493	1517	1541	1565	1589	1613	1637	1686	1734	1782	19.827
21	1090	1163	1187	1211	1235	1259	1284	1308	1332	1356	1380	1404	1428	1453	1477	1501	1525	1549	1573	1598	1622	1646	1694	1742	1791	18.650
20	1097	1169	1194	1218	1242	1266	1291	1315	1339	1363	1388	1412	1436	1460	1485	1509	1533	1557	1581	1606	1630	1654	1703	1751	1800	17.535
19	1103	1176	1200	1225	1249	1273	1298	1322	1346	1371	1395	1419	1444	1468	1492	1516	1541	1565	1589	1614	1638	1662	1711	1760	1808	16.477
18	1109	1182	1207	1231	1256	1280	1304	1329	1353	1378	1402	1427	1451	1475	1500	1524	1549	1573	1597	1622	1646	1671	1719	1768	1817	15.477
17	1115	1189	1213	1238	1262	1287	1311	1336	1360	1385	1409	1434	1458	1483	1507	1532	1556	1581	1605	1630	1654	1679	1728	1777	1826	14.530
16	1121	1195	1220	1244	1269	1293	1318	1343	1367	1392	1416	1441	1465	1490	1515	1539	1564	1588	1613	1638	1662	1687	1736	1785	1834	13.634
15	1127	1201	1226	1251	1275	1300	1325	1349	1374	1399	1423	1448	1473	1497	1522	1547	1571	1596	1621	1645	1670	1695	1744	1793	1843	12.787
14	1133	1208	1232	1257	1282	1307	1331	1356	1381	1406	1430	1455	1480	1505	1529	1554	1579	1604	1628	1653	1678	1702	1752	1801	1851	11.987
13	1139	1214	1239	1263	1288	1313	1338	1363	1387	1412	1437	1462	1487	1512	1536	1561	1586	1611	1636	1661	1685	1710	1760	1810	1859	11.231
12	1145	1220	1245	1270	1294	1319	1344	1369	1394	1419	1444	1469	1494	1519	1544	1569	1593	1618	1643	1668	1693	1718	1768	1818	1868	10.518
11	1151	1226	1251	1276	1301	1326	1351	1376	1401	1426	1451	1476	1501	1526	1551	1576	1601	1626	1651	1676	1701	1751	1801	1851	1900	9.844
10	1156	1232	1257	1282	1307	1332	1357	1382	1407	1432	1457	1483	1508	1533	1558	1583	1608	1633	1658	1683	1708	1758	1808	1858	1884	9.209
9	1162	1237	1263	1288	1313	1338	1363	1389	1414	1439	1464	1489	1515	1540	1565	1590	1615	1640	1666	1691	1716	1766	1816	1866	1892	8.609
8	1167	1243	1269	1294	1319	1344	1370	1395	1420	1445	1471	1496	1521	1547	1572	1597	1622	1648	1673	1698	1724	1774	1824	1874	1900	8.045

CO₂比重(微克/毫升),根据测定时的实验环境的气压和温度从常用CO₂比重表上查得;2.27——CO₂换算成CaCO₃的化学因数;10⁰——将CO₂的微克换算成克。

此法受气压和温度的影响较大,而且目前有关书籍中所刊载的CO₂比重表〔1-5〕所提供的气压范围又较窄(742—774毫米),不能适应高原地区的要求。此外,该表在计算方面也存在一些问题。本文根据在西北地区的实际工作,在对气量法测定土壤CaCO₃的计算进行反复核算的基础上,推荐一个气压范围较广的CO₂比重表及其计算公式。

一般而言,在水面上收集的气体,在对其进行质量计算时,须在大气压中减去实验温度下相应的水蒸气分压。但笔者注意到,有关书籍引用的常用CO₂比重表上计算出的CO₂比重不仅未减去水蒸气分压,反而将其加入大气压值上,并且一律采用20—22℃时的水蒸气分压。比较表1中的数值即可知晓,表1中的更正值为经笔者更正后的数值。

笔者根据高原地区气压低的特点,推荐了一个适用范围较广的CO₂比重表(表2)。在测定时,根据实验环境的气压一般可从表2中查出相应的CO₂比重(r),只要将其代入公式(1),即可计算出CaCO₃的%含量。若实验环境的气压超出表2的范围,则可根据实验环境的气压,借助公式(2),计算出r值,即

$$r = 1977 \times \frac{273.15}{760} \times \frac{P_{t^0} - P_{H_2O}}{T_{t^0}} \dots \dots \dots (2)$$

或者通过公式(3),直接进行计算:

$$CaCO_3\% = \frac{0.16 \times (P_{t^0} - P_{H_2O}) \times (V - V_0)}{T_{t^0} \times W}$$

式中: P_{t⁰}——测定时实验环境的气压(毫米);

P_{H₂O}——测定时气温t°时的水蒸气压(毫米,可在化学手册中查得);

T_{t⁰}——测定时的气温t° + 273.15; V——测定时读得的CO₂体积(毫升);

V₀——测定时的空白值(毫升); W——样品重(克);

$$0.16 \text{——} 1977 \times \frac{273.15}{760} \times \frac{2.27}{10^0} \times 100 \text{ 此式中:}$$

1977——标准状况下CO₂的比重(微克/毫升); 273.15——绝对温度(t°); 760——标准大气压(毫米); 2.27——CO₂换算成CaCO₃的化学因数; 10⁰——将CO₂微克数换成克; 100——换算成百分数。

在公式(2)及(3)中,(P_{t⁰} - P_{H₂O})这一项,是根据前面提及的在水面上收集气体时,应在大气压中减去实验温度下的小蒸气分压的这一观点而来。因为测定过程中,管内压力是由CO₂的气压和水蒸气压两部分组成,为了计算出CO₂的气压,应从大气压,中减去水蒸气压。故而,由此计算出CO₂比重与常用的CO₂比重表中的数值相差较大。

参 考 文 献

- 〔1〕 A.B.彼坚布尔斯基(陈家坊等译),农业化学分析,科学出版社,1955。
- 〔2〕 李庆远等编,土壤分析法,科学出版社,1958。
- 〔3〕 中国科学院南京土壤研究所编,土壤理化分析,上海科学技术出版社,1978。
- 〔4〕 中华人民共和国水利部、电力工业部,土工试验规程,水利出版社,1981。
- 〔5〕 中国土壤学会农业化学专业委员会编,土壤农业化学常规分析方法,科学出版社,1984。