

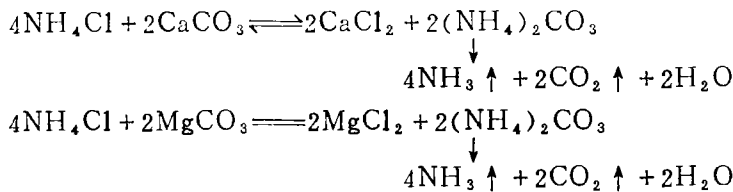
用氯化铵提取法测定 石灰性土壤中碳酸盐含量*

教 剑 英

(中国科学院南京土壤研究所)

测定石灰性土壤中的碳酸盐,通常采用气量法。但气量法测出的是 CaCO_3 及 MgCO_3 等碳酸盐的总和,称之为“ CaCO_3 相当物”,而不能分别检出 CaCO_3 和 MgCO_3 。有人用稀 HCl 浸提,但所测得的 MgCO_3 含量难以达到恒定,而测定的 MgCO_3 的含量对鉴定土壤母质的性质及判断碱化状况有着十分重要的意义。针对以上各方法的不足,我们采用 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液作浸提剂,应用原子吸收光谱法(或 EDTA 络合滴定法)测定提取液中的 Ca 和 Mg ,再换算出土壤中的 CaCO_3 和 MgCO_3 的含量。

反应方程式如下:



一、材 料 与 方 法

(一)样品消煮 称取通过 0.25mm 的风干土样 $0.5-1\text{g}$ (精确到 0.01g)于 100ml 烧杯中,加入 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 浸提液 50ml ,盖上表面皿,于电炉上加热至沸,溶液需一直保持沸腾状况,直到无氨味为止(可用 pH 试纸检查)。如烧杯内剩余溶液较少,但尚有氨味,则补加一定量的 NH_4Cl 溶液继续煮沸。

(二)测定 将烧杯内样品用水擦洗到 250ml 容量瓶中,定容后从中吸取 5ml 于 25ml 容量瓶中,加入 $30\text{kg}^{-1} \text{SrCl}_2$ 2.5ml ,用水定容后在原子吸收分光光度计上测定。同时需做空白试验。

(三)标准液制备 分别吸取 Ca 、 Mg 标准溶液,准确稀释配制成分别含 $\text{CaO}-30\text{mgL}^{-1}$,含 $\text{MgO}-5\text{mgL}^{-1}$ 的混合标准系列溶液,并加入与待测液等量的 SrCl_2 溶液,使其与待测液的测定条件一致。用水定容后在原子吸收分光光度计上测定。然后绘制 Ca 、 Mg 的标准曲线,查出待测液中的 Ca 、 Mg 含量,再换算成 CaCO_3 、 MgCO_3 的含量。

二、结 果 与 讨 论

现根据我们的测试内容,分述如下。

*本工作是在我所过兴度同志指导下进行的,谨致谢意。

(一) 消煮时间对NH₄Cl提取Ca、Mg的影响

为了确定 1 molL⁻¹ NH₄Cl 溶液消煮浓缩时间的长短对 Ca、Mg 提取量有无影响, 我们进行了 3 种情况的测定: 氨味刚刚消失; 氨味刚刚消失继续消煮 1 小时及继续消煮 2 小时, 然后分别测定。结果表明, 消煮时间的长短对提取量无影响(表 1)。

过去曾有用稀 HCl 作提取剂测定 CaCO₃、MgCO₃ 的, 但经我们多次试验发现, 盐酸浓度、提取时间对 CaCO₃ 的测定基本是稳定的, 而对 MgCO₃ 的提取量则有随 HCl 浓度的增加而增大的趋势(表 2)。这主要是由于 Ca、Mg 存在的形式不同所致的。一般情况下 Ca 只存在于碳酸盐中, 不进入矿物晶格, 不产生同晶置换。用稀 HCl 处理时, 碳酸钙快就到达很溶解的顶峰, 溶出量不再增大。而 Mg 除有部分处于游离碳酸盐及交换态外, 主要共存于粘土矿物的晶格中。随着 HCl 浓度的增加及提取时间的延长, Mg 会不断从晶格中释放出来, 造成测定值的不断增大。加之目前又无纯净的标准 MgCO₃ 试剂作对照试验, 以致无法确定何种浓度的 HCl 能将 MgCO₃ 提取完全。而 1 molL⁻¹ NH₄Cl 作提取剂就可以解决这一问题。从表 1 可以看出, 随着提取液的不断浓缩及时间延长, MgCO₃ 的测定值基本保持不变。

表1 消煮时间对提取量的影响

标本号	氨味刚消失		继续消煮 1 小时		继续消煮 2 小时	
	CaCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃	MgCO ₃
	g/kg					
403	16.9	6.8	16.9	6.9	16.5	6.9
405	89.7	27.9	89.6	27.7	89.6	27.9
417	107	10.3	105	10.2	105	10.2

表2 HCl 浓度对 CaCO₃、MgCO₃ 提取量的影响

标本号	碳酸盐 含量 (g/kg)	HCl 浓度 (mol/L)							
		0.01	0.025	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	1.5
403	CaCO ₃	18.3	18.7	18.7	18.3	18.4	18.7	18.7	18.4
	MgCO ₃	7.2	8.2	8.7	9.2	9.4	11.6	11.6	14.5
405	CaCO ₃	84.0	87.9	87.9	88.2	87.4	87.5	87.5	86.8
	MgCO ₃	25.6	28.8	33.1	34.1	34.2	35.2	35.2	41.2
417	CaCO ₃	106	106	106	106	106	106	106	107
	MgCO ₃	9.8	11.9	12.6	13.2	14.4	20.2	20.2	22.5

(二) 不同性质土壤中交换性 Ca、Mg 的提取

为了探索这一问题, 我们选择了酸性土、中性土及石灰性土, 按上述方法进行了提取测定, 结果列于表 3。由测定结果可见, 在酸性土壤中是不存在碳酸盐的, 但在测定中仍能检出 0.05gKg⁻¹ 的 Mg, 显然这是交换态 Mg。例如, 我们在测定江西进贤荒地的盐基组成时, 同样也测出了这种微量的交换性 Mg。中性土壤中往往含有极少量的 CaCO₃、MgCO₃, 因此用气量法仍可检出少量的“碳酸盐相当物”, 而用 NH₄Cl 法除了测出碳酸盐中的 Ca、Mg 外, 还可能测出交换性 Ca、Mg。这是由于在大量铵盐存在下, NH₄⁺ 会将少量的 Ca、Mg 阳离子交换出来。在石灰性土壤中, Ca、Mg 则主要以碳酸盐形态存在。在大量碳酸盐存在下, NH₄Cl 浸提剂首先破坏的是 CaCO₃ 和 MgCO₃, 而不是胶体。当然由于反应也破坏了土壤原有的离子间的平衡, 引起胶体表面吸附性阳离子的再分配, 因而带来了一些误差, 但由于所测土壤中的 CaCO₃、MgCO₃ 含量都较高, 对测定结果影响不大。

表3

3 种土壤交换性 Ca, Mg 的提取情况

土壤类型	NH ₄ Cl法提取的测定值			气量法测定值 CaCO ₃ 相当物 (g/Kg)
	CaCO ₃	MgCO ₃ (g/Kg)	CaCO ₃ 相当物	
酸性土 (江西进贤红壤)	0	0.05	0 + 0.05 × 0.842*	0
中性土 (南京黄棕壤)	3.7	2.8	3.7 + 2.8 × 0.842*	5.1
石灰性土 (西藏, 159号)	158	11.5	158 + 11.5 × 0.842*	167

* 0.842为 MgCO₃ 换算成 CaCO₃ 的常数。

(三)石膏对测定碳酸盐的影响

在新疆等地的石灰性土壤中往往含有石膏。石膏中的 Ca 是否也会被 NH₄Cl 溶液同时提取出而造成碳酸盐含量的增高呢? 为搞清这一问题, 我们进行了如下的试验: 1. 准确称取 6 份 0.1gCaSO₄·2H₂O, 分别加入 1 molL⁻¹ NH₄Cl 提取液 50ml 在电炉上煮沸, 时间仍按本法所述的氨味刚消失、继续消煮 1 小时及 2 小时三种情况来控制, 然后分别测出 Ca 值。2. 为了验证在大量碳酸盐存在下石膏的浸出是否会受到抑制, 我们又另称取 6 份 0.1gCaSO₄·2H₂O + 0.1gCaCO₃ 的样品, 加入相同的提取液, 在同样的时间条件下进行提取测定(表 4)

表4 用NH₄Cl提取石膏及在CaCO₃存在下提取石膏的试验(mg/Kg)

处 理	1 mol/LNH ₄ Cl法提取, 原子吸收测定值		
	0.1gCaSO ₄ ·H ₂ O 中的Ca	0.1gCaSO ₄ ·2H ₂ O + 0.1gCaCO ₃ 中的Ca	CaCO ₃ 中的 Ca
氨味刚消失	3.8	11.0	7.2
继续消煮 1 小时	3.9	11.0	7.2
继续消煮 2 小时	3.8	10.0	7.1

表 4 的数据表明, 时间和浓度对石膏的提取量没有影响, 而且用 NH₄Cl 提取的石膏中 Ca 的测定值与 0.1gCaSO₄·2H₂O 中 Ca 的理论值相一致。

$$\text{理论值} \quad 0.1 \times \frac{40.08(\text{石膏中含Ca量})}{172.18(\text{石膏分子量})} = 0.0232\text{g}$$

$$\text{测定值} \quad \frac{3.8(\text{石膏中Camgkg}^{-1}\text{数}) \times 50(\text{吸取倍数}) \times 25(\text{比色体积})}{10^6} = 0.023\text{g}$$

同样, 在石膏中加入 CaCO₃ 后, 从 Ca 的总量中除去石膏的含 Ca 量所得的 CaCO₃ 中的含钙量也一致。

$$\text{理论值} \quad 0.1 \times \frac{40.08(\text{CaCO}_3\text{中含Ca量})}{100.87(\text{CaCO}_3\text{分子量})} = 0.040\text{g}$$

$$\text{测定值} \quad \frac{7.1(\text{CaCO}_3\text{中Ca的mgKg}^{-1}\text{数}) \times 50 \times 25}{10^6} = 0.044\text{g}$$

由此得出的结论是: 石膏能被 1 molL⁻¹ NH₄Cl 提取出来, 在有大量碳酸盐存在下也如此。因此, 在测定含有石膏的石灰性土壤中的碳酸钙时, 需将石膏的含 Ca 量从中减去。

(四)碳酸盐含量高的土壤能否被提取完全

我们选择了新疆昆仑山地区碳酸钙含量高达 300—600gKg⁻¹ 的样品进行了比较, 也取得了较好结果(表 5)。

(五)CaCO₃的回收试验

表5 碳酸盐的含量高的试样的测定结果(g/Kg)

标本号	NH ₄ Cl 提取的测定值		气量法测定值	
	CaCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃ 相当物	CaCO ₃ 相当物
K87-35 14号	369	33.4	397	372
K87-35 15号	616	45.6	653	611

* 两种方法相对偏差均在 5% 以下

为了验证选定的 1 molL⁻¹·NH₄Cl 溶液能否将碳酸盐提取完全, 我们将 0.2g 标准 CaCO₃ 加在 0.5g 的两种土样中进行回收试验, 结果列于表 6。可见回收率均在误差范围之内。

表6 CaCO₃ 的回收试验

标本号	CaCO ₃ 加入量中的Ca mg/kg	CaCO ₃ +土样测定的Ca mg/kg	土样中的Ca mg/kg	回收情况	
				mg/kg	回收率%
403	12.8	13.4	0.59	12.81	100
417	12.8	16.5	3.55	12.95	101

(六) 1 molL⁻¹ NH₄Cl 提取法与气量法结果的比较

从表 7 结果看来, 该方法测定土壤中的 CaCO₃、MgCO₃ 含量是完全可行的。而且此法比气量法相对精确, 因为气量法易受外界条件(温度、湿度及个人操作因素)的影响, 对 CaCO₃

表7 NH₄Cl 法与气量法的比较(g/kg)

地 区	标本号	NH ₄ Cl 法原子吸收的测定值			气量法测定值	两种方法的相对偏差 %
		CaCO ₃	MgCO ₃ 换成CaCO ₃ 表示**	CaCO ₃ 相当物	CaCO ₃ 相当物	
北京地区						
石灰性土	417	109	8.8	117	116	0.43
西藏地区	159	159	9.7	168	166	0.60
石灰性土						
新疆昆仑山*	14	366	28.0	394	372	2.87
寒漠土	15	613	38.0	651	611	3.17
新疆昆仑山*	88	168	22.2	190	202	3.06
荒漠草原土	90	262	20.5	282	289	1.22
	91	565	18.9	384	403	2.41

* 新疆标本中CaCO₃的含量已扣除石膏的含Ca量; ** 均将MgCO₃测定值乘以0.842换算系数。

含量太低或太高的土样造成误差较大, 而NH₄Cl 浸提法应用仪器测定, 结果较为准确、稳定。两种方法相对偏差均在 5% 以下。

CaCO₃和MgCO₃含量, 要比单分析土壤中“碳酸盐相当物”对于土壤分类及了解土壤性状更具有意义。

本方法测定步骤简单、易于操作, 在原子吸收光谱法日益普及的今天, 充分利用了仪器测定快速、准确及稳定的优势, 提高了工作效率。

根据本方法原理, 碳酸盐含量高的土壤一般不会因为可能破坏离子间的平衡而影响测定结果; 但对于碳酸盐含量少(低于 1%)的土壤, 则会有部分交换性Ca、Mg 被浸提出来, 造成测定结果偏高。

若不用原子吸收光谱法测定Ca、Mg而应用 EDTA 络合滴定时, 必须用 HNO₃、HCl 反复处理破坏大量的铵盐之后, 再进行测定。(参考文献 4 篇略)