

前 言

本标准是对 GB/T 7870—1987《森林土壤碳酸钙的测定》的修订。在修订中,对不符合国家法定计量单位标准的单位、不符合全国科学名词审定委员会公布的土壤学名词的名词予以修改;在编写上,按 GB/T 1.1—1993 的要求执行。

土壤中碳酸钙的测定方法较多,经典方法是用盐酸与碳酸盐作用,生成的二氧化碳用质量法或容量法测定,其结果虽然比较准确,但装置和操作均较复杂;目前采用气量法或中和滴定法测定碳酸钙是简易快速的方法,前者因土壤中可能尚有少量碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸镁等碳酸盐存在,结果偏高,后者不需要专用装置,但须注意控制酸的过量程度。

自本标准实施之日起,原 GB/T 7870—1987 作废。

本标准由中国林业科学研究院林业研究所归口。

本标准起草单位:中国林业科学研究院林业研究所森林土壤研究室。

本标准主要起草人:张万儒、杨光滢、屠星南、张萍。

1 范围

本标准规定了采用气量法和中和滴定法测定石灰性森林土壤中碳酸钙的方法。
本标准适用于石灰性森林土壤中碳酸钙的测定。

2 气量法

2.1 方法要点

用如图 1 的装置测量土壤中的碳酸盐与盐酸作用产生的二氧化碳体积,根据二氧化碳在一定气温和气压下的密度(或查工作曲线),计算二氧化碳的质量,并换算为土壤碳酸钙的含量。

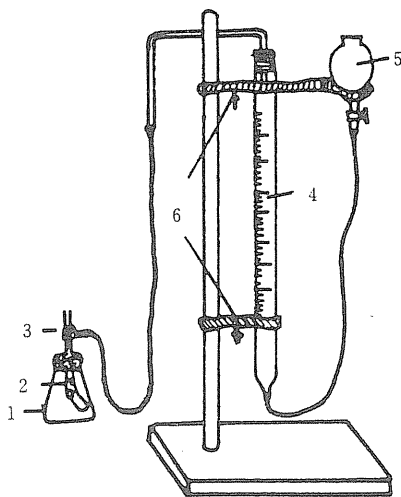
2.2 试剂

2.2.1 3 mol/L 盐酸溶液:250 mL 浓盐酸(密度 1.19 g/mL,化学纯),加水稀至 1 L。

2.2.2 封闭液:每 100 mL 水中约加 1 mL 浓盐酸和几滴甲基红指示剂。

2.3 主要仪器

气量法的测定装置(见图 1),气压计。



1—反应瓶(250 mL 锥形瓶);2—小试管(弯曲处有小孔的小玻璃管);3—三通活塞;
4—量气管(50 mL 碱式滴定管);5—水准器(250 mL 分液漏斗);6—铁夹

图 1 气量法测量装置图

2.4 测定步骤

按图 1 装置仪器,并检查整个系统是否漏气。

称取通过 0.149 mm 筛孔的风干土样 0.5~10.0 g(约含碳酸钙 0.05~0.4 g),放在反应瓶

(250 mL锥形瓶)中。用水润湿样品及瓶壁与瓶口,向固定在橡皮塞上的弯曲小试管(弯曲处有小孔)中注入约 10 mL 3 mol/L 盐酸溶液,然后将其放入反应瓶,塞紧。转动三通活塞使反应瓶及量气管均与外界相通,用水准器(250 mL 分液漏斗)中的酸性封闭液调节量气管的液面近于零点,记取初读数。

转动三通活塞,使反应瓶与量气管相通而与外部隔绝。用坩埚钳夹住反应瓶颈部,将反应瓶倾斜,使小试管内的盐酸分 2~3 次倒出与样品作用。充分摇动反应瓶,并随时向下移动水准器,保持其中的封闭液液面与量气管的液面相平,直至液面在 1 min 内不再下降为止,记取量气管的终读数。终读数与初读数之差即为产生的二氧化碳体积。

按同样步骤做空白试验,并校正土样测定时产生的二氧化碳体积。记取测定时的气温和气压,在二氧化碳密度表(表 1)中查出二氧化碳密度($\mu\text{g/mL}$)。

2.5 结果计算

$$W_{\text{CaCO}_3} = \frac{(V - V_0) \times d \times 2.27}{m_1 \times K_2 \times 10^6} \times 1000 \dots\dots\dots (1)$$

式中: W_{CaCO_3} ——碳酸钙(CaCO_3)含量, g/kg;

V ——样品测定读得的体积, mL;

V_0 ——空白测定读得的体积, mL;

d ——经过水气压校正后的二氧化碳的密度(根据测定时的气温和气压在表 1 中查出), $\mu\text{g/mL}$;

m_1 ——风干土样质量, g;

K_2 ——将风干土样换算成烘干土样的水分换算系数;

2.27——二氧化碳换算成碳酸钙的系数。

表 1 饱和水气压下校正后的二氧化碳密度表

$\mu\text{g/mL}$

气压 Pa \ 气温 $^{\circ}\text{C}$	99192	99458	99724	99992	100258	100524	100791	101058	101325	101591	101858	102125	102391	102658	102925
30	1 659	1 663	1 668	1 673	1 677	1 682	1 687	1 691	1 696	1 701	1 705	1 710	1 715	1 719	1 724
29	1 668	1 673	1 678	1 682	1 687	1 692	1 697	1 701	1 706	1 711	1 715	1 720	1 725	1 729	1 734
28	1 678	1 683	1 687	1 692	1 697	1 701	1 706	1 711	1 715	1 720	1 725	1 729	1 734	1 739	1 744
27	1 687	1 692	1 697	1 701	1 706	1 711	1 716	1 720	1 725	1 730	1 734	1 739	1 744	1 749	1 753
26	1 697	1 701	1 706	1 711	1 716	1 720	1 725	1 730	1 734	1 739	1 744	1 749	1 753	1 758	1 763
25	1 706	1 710	1 715	1 720	1 724	1 729	1 734	1 739	1 744	1 748	1 753	1 758	1 763	1 767	1 772
24	1 715	1 720	1 724	1 729	1 734	1 739	1 743	1 748	1 753	1 758	1 762	1 767	1 772	1 777	1 781
23	1 724	1 728	1 733	1 738	1 743	1 748	1 752	1 757	1 762	1 767	1 771	1 776	1 781	1 786	1 793
22	1 732	1 737	1 742	1 747	1 752	1 756	1 761	1 766	1 771	1 776	1 780	1 785	1 790	1 795	1 799
21	1 741	1 746	1 751	1 756	1 760	1 765	1 770	1 775	1 780	1 784	1 789	1 794	1 799	1 804	1 808
20	1 750	1 755	1 759	1 764	1 769	1 774	1 779	1 784	1 788	1 793	1 798	1 803	1 808	1 812	1 817
19	1 758	1 763	1 768	1 773	1 778	1 783	1 787	1 792	1 797	1 802	1 807	1 812	1 816	1 821	1 826
18	1 767	1 772	1 777	1 781	1 786	1 791	1 796	1 801	1 806	1 811	1 815	1 820	1 825	1 830	1 835
17	1 775	1 780	1 785	1 790	1 795	1 800	1 804	1 809	1 814	1 819	1 824	1 829	1 834	1 839	1 843
16	1 784	1 788	1 793	1 798	1 803	1 808	1 813	1 818	1 823	1 828	1 832	1 837	1 842	1 847	1 852
15	1 792	1 797	1 802	1 807	1 811	1 816	1 821	1 826	1 831	1 836	1 841	1 846	1 851	1 856	1 860
14	1 800	1 805	1 810	1 815	1 820	1 825	1 830	1 834	1 839	1 844	1 849	1 854	1 859	1 864	1 869
13	1 808	1 813	1 818	1 823	1 828	1 833	1 838	1 843	1 848	1 853	1 858	1 863	1 867	1 872	1 877
12	1 816	1 821	1 826	1 831	1 836	1 841	1 846	1 851	1 856	1 861	1 866	1 871	1 876	1 881	1 886
11	1 824	1 829	1 834	1 839	1 844	1 849	1 854	1 859	1 864	1 869	1 874	1 879	1 884	1 889	1 894

2.6 允许偏差

按表 2 规定。

表 2 碳酸钙测定允许偏差

碳酸钙, g/kg	绝对偏差, g/kg
>100	>10
100~10	10~2
<10	<2

注

- 1 土壤中的碳酸盐以碳酸钙(CaCO_3)为主,但也有少量以碳酸钙-碳酸镁和水溶性碳酸盐或碳酸氢盐等形态存在。不论其存在形式如何,通常都把土壤碳酸盐的含量表示为 $\text{CaCO}_3(\text{g/kg})$ 或 $\text{CaCO}_3-\text{CO}_2(\text{g/kg})$ 。
- 2 整个装置系统不能有漏气之处。检查方法:将反应瓶塞紧,转动三通活塞使反应瓶仅与量气管相通而与外部隔绝,打开水准器活塞,抬高水准器,使其液面高出或低于量气管液面刻度 10 mL 左右,然后关闭水准器活塞。10~20 min 后观察,位差如有变化,说明装置系统漏气,须用涂抹肥皂水观察气泡的办法找出漏气处,涂以融化的石蜡密封之。
- 3 必要时,在称样前可先做半定量试验,以确定样量。方法:将土壤少许放在比色瓷板的穴中,加 3 mol/L 盐酸 2~3 滴,如看不出明显气泡,表明碳酸钙含量在 10 g/kg 以下,应称土样 10 g;若有明显气泡又能持续一定时间,碳酸钙含量在 10~30 g/kg,应称土样 5 g;若发泡激烈但不持久,碳酸钙含量在 30~50 g/kg,应称土样 2 g;若发泡很激烈且能持久并溢出穴外,碳酸钙含量在 50 g/kg 以上,应称土样 1 g 或 0.5 g。
- 4 用水湿润样品及反应瓶内壁,可使瓶内水气压达到平衡,并可缓冲碳酸钙与盐酸作用产生热量的影响,润湿瓶口可使橡皮塞与瓶口接触紧密,不致漏气。
- 5 操作中应尽量避免用手直接接触反应瓶,以防手温使瓶中气体膨胀,影响结果。
- 6 小试管中的盐酸应分 2~3 次倒出,防止碳酸钙含量过高时二氧化碳发泡过于激烈,样品溅在瓶壁上,或使量气管中的压力骤增而致漏气。
- 7 测定过程中要随时调整水准器与量气管中封闭液液面,使保持水平,勿使相差太大,这样量气管中二氧化碳压力才能与大气压相近。

3 中和滴定法

3.1 方法要点

土壤中的碳酸钙与一定量的过量标准盐酸作用,剩余的酸用标准碱回滴,以酚酞为指示剂。由净消耗的酸量计算土壤碳酸钙含量。

3.2 试剂

3.2.1 0.5 mol/L 盐酸标准溶液:43 mL 盐酸,用水定容至 1 L。用硼砂标定其标准浓度。

3.2.2 0.25 mol/L 氢氧化钠标准溶液:10 g 氢氧化钠用水定容到 1 L。用标准稀酸标定其浓度。

3.2.3 10 g/L 酚酞指示剂。

3.3 主要仪器

高型烧杯(100 mL)。

3.4 测定步骤

称取通过 0.149 mm 筛孔的风干土样 3.0~10.0 g(含碳酸钙 0.2~0.4 g),放在 100 mL 高型烧杯中,用移液管加入 20.00 mL 0.5 mol/L 盐酸标准溶液,盖以表面皿,用玻璃棒搅拌,并驱出产生的二氧化碳。冷却后转移入 100 mL 容量瓶,用冷水冲洗土壤及烧杯 5~6 次,定容。

吸取 50 mL 较清的溶液放入 150 mL 锥形瓶中,加 2 滴酚酞指示剂,用 0.25 mol/L 氢氧化钠标准溶液回滴剩余的盐酸,滴定至明显的红色,在 1 min 左右不褪色为止。记取所用氢氧化钠标准溶液的毫升数。

3.5 结果计算

$$W_{\text{CaCO}_3} = \frac{(\frac{1}{2}c_1 \times V_1 - c_2 \times V_2) \cdot t_s \times 0.050}{m_1 \times K_2} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中： W_{CaCO_3} ——碳酸钙(CaCO_3)含量, g/kg;

c_1 ——盐酸标准溶液的浓度, mol/L (20 mL);

V_1 ——盐酸标准溶液的体积($V_1=20$ mL);

c_2 ——氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L;

V_2 ——氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

1/2——滴定时吸取酸液的体积是定容体积的一半;

0.050——1/2 碳酸钙分子的摩尔质量, g/mmol;

t_s ——分取倍数 $\left[t_s = \frac{\text{定容体积(mL)}}{\text{滴定用浸出液体积(mL)}} = \frac{100}{50} \right]$;

m_1 ——风干土样质量, g;

K_2 ——将风干土样换算成烘干土样的水分换算系数。

3.6 允许偏差

按表 2 规定。

注

- 1 盐酸以过量 25%~100% 为宜, 不足或太多, 将使测定结果偏低或偏高。
- 2 此法只能得近似结果, 因为盐酸不仅与碳酸钙作用, 而且还有其他副反应发生, 例如交换性盐基被氢离子交换, 某些碱土金属的硅酸盐也被分解等, 致使测得的结果常偏高。至于土壤中铁铝等氧化物溶解时消耗盐酸则并不导致误差, 因为在最后滴定至酚酞终点时, 这些铁铝仍需消耗等量的标准碱而沉淀出来。
- 3 必要时在称样前可先做半定量试验(见气量法注 3)。土样含碳酸钙 30 g/kg 以下, 称取土样约 10 g; 30~50 g/kg, 称取土样 5 g; 50~120 g/kg, 称取土样约 3 g; 大于 120 g/kg, 须酌量少称。
- 4 土样不一定要完全转入容量瓶, 但必须将酸洗净。可用倾泻法洗涤烧杯及土样 5~6 次。
- 5 反应时加入的盐酸量必须使碳酸钙中和而有适当剩余, 在本操作中, 最后回滴时所消耗的 0.25 mol/L 氢氧化钠标准溶液应在 4~10 mL 之间。如少于 4 mL 或多于 10 mL, 应适当减少或增加称样质量。