

石灰性土壤機械分析的良好 分散劑——偏磷酸鈉

夏家淇 熊毅 顧月蘭

(中國科學院土壤研究所)

石灰性土壤中含有大量的碳酸鈣，碳酸鈣有聚結土壤顆粒的作用。土壤中的碳酸鈣不除去，機械分析中的土壤懸濁液不易穩定，而常呈絮凝狀態。一般石灰性土壤的機械分析操作中，多先用鹽酸洗去碳酸鈣，但是土壤中的碳酸鈣不是和土粒聚結在一起，便是呈單獨顆粒狀態，如用鹽酸洗去後，土壤物理性質將大有變動，同時自然情況的質地也發生差異。另外，在機械分析比重計法中，加上鹽酸處理的步驟，增加了繁重的洗滌工作，失去速測的意義。

爲了在石灰性土壤中不除去碳酸鈣而設法維持土壤懸濁液的穩定，我們曾爲事於土壤分散劑的選擇研究。先用各種分散劑在石灰性土壤中進行分散試驗，從配合石灰性土壤的比較研究，同時也進行中性鈣質土壤的分散試驗，從分散試驗中所獲得的良好分散劑，在土壤機械分析的比重計法中實地試驗求得證明。研究結果，和 Tyner^[1] 的試驗相符，我們認爲偏磷酸鈉是石灰性土壤機械分析中的良好分散劑。

華北地區多爲石灰性土壤，從事農業土壤和土工的工作者，在進行土壤機械分析（顆粒分析）時都有一個感覺，即是土壤中碳酸鈣不除去，土壤懸濁液很難穩定。可是土壤機械分析中鹽酸的處理和洗滌又是極繁重的工作，偏磷酸鈉的應用，無疑地給予上述困難莫大的幫助。現將我們研究結果，報導於下，以求教正。

一、各種分散劑的比較

在這個試驗中，採用了五種不同的分散劑，即草酸鈉 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)，碳酸鈉 (Na_2CO_3)，氫氧化鈉 (NaOH)，水玻璃 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$) 與偏磷酸鈉 (NaPO_3)，

分別用不同的量施於石灰性和中性鈣質土壤中。試驗方法為稱重1克標本，置於試管中，加入不同量的分散劑，再加蒸餾水稀至20毫升（1克土配成20毫升懸濁液相當於比重計法分析中50克土配成1,000毫升懸濁液）。經過振盪6小時後，靜置兩天，觀察其混濁度，用比較觀察的方法*將混濁度分為五級，第五級最混濁，示分散最好，第1級混濁最差，示分散最差，由第1級至第5級混濁度逐漸增加，也就是分散度逐漸提高。

試驗標本有兩種，一種是黃土（標本號碼為22797，採自陝西武功西北農學院北200米坑旁，深度為137厘米以下， CaCO_3 含量為16.7%，pH 8.4）；一種是下蜀土（標本號碼為17856，採自江蘇下蜀鎮東約50米，深度為600—630厘米，無 CaCO_3 ，pH 7.2）。

試驗結果，分別繪為圖1與圖2，橫座標示分散劑的用量（每1克土壤在20毫升水中所用的毫克當量，水玻璃的用量單位是毫升，濃度為Baume 3度。）縱座標示混濁度（分別1, 2, 3, 4, 5級，0為絮凝），在半對數圖紙上，繪出五條曲線，每條曲線表示一種分散劑的不同用量對於土壤分散的影響。

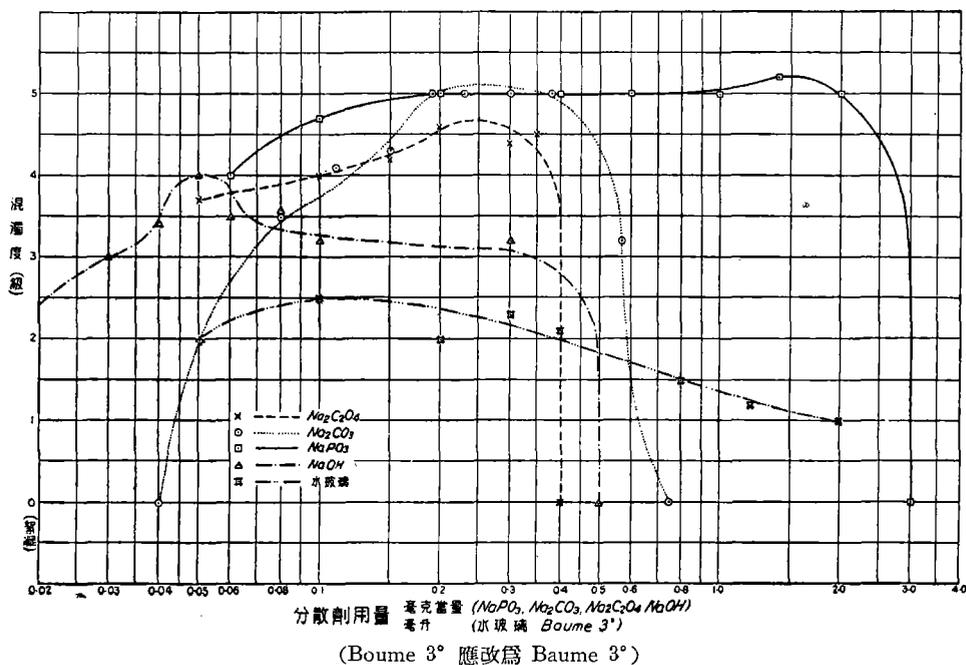


圖1 各種分散劑用量與石灰性土壤（22797號黃土）混濁度的關係。

* 由所有的試品混濁液中，選定5級，介乎兩級之間，又按其混濁度大小細分為10級，此種分級當然不甚精確，但在若干樣品混濁液中同時進行比較，所得分級數字似可說明一般情況。

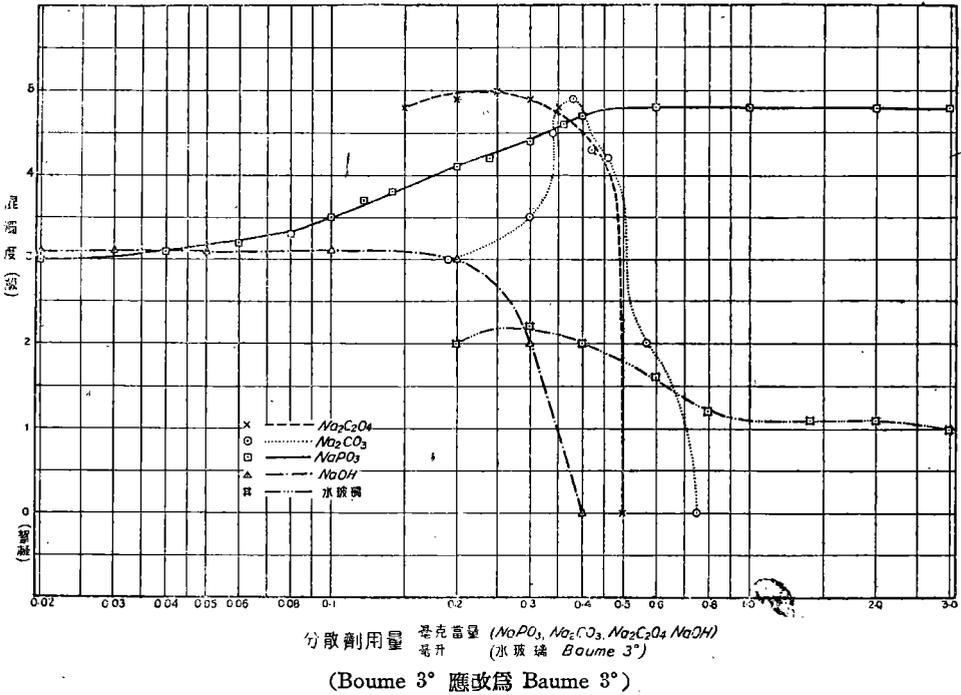


圖2 各種分散劑用量與中性鈣質土壤(17856號下蜀土)混濁度的關係。

由圖1與圖2，我們可得出下面的兩個概念：(1) 偏磷酸鈉，草酸鈉和碳酸鈉對石灰性土壤或中性鈣質土，分散較好，混濁度較高，氫氧化鈉較差，水玻璃更差。(2) 草酸鈉和碳酸鈉分散劑的用量要很好的掌握，如果用量不足或過多，都易發生絮凝，但是偏磷酸鈉的分散曲線較為平滑，分散劑用量的範圍較大，這是一個很好的有利條件，易於掌握。草酸鈉和碳酸鈉的最高分散用量都約在土壤鹽基交換量的左右，黃土(22797號)的鹽基交換量為14.8毫克當量(每100克土壤)，在圖1中草酸鈉和碳酸鈉的最高分散用量(即混濁度之頂點)約在0.148毫克當量左右(每克土壤用量)，下蜀土(17856號)的鹽基交換量為28.2毫克當量(每100克土壤)，在圖2中草酸鈉和碳酸鈉的最高分散用量約在0.282毫克當量(每克土壤用量)左右。

上述試驗結果證明石灰性和中性鈣質土的分散劑以偏磷酸鈉、碳酸鈉和草酸鈉較好，其中尤以偏磷酸鈉為優，為了進一步瞭解起見，又另外選擇5個石灰性土和3個中性鈣質土，進行比較研究。試驗標本的性質見表1，試驗結果見表2及表3。

表1 試驗標本性質概要

土 號	採 集 地 點	深度(厘米)	CaCO ₃ (%)
石 灰 性 土 壤			
23055	甘肅蘭州皋蘭山砲台下公路旁	90—130	13.0
21392	甘肅慶陽西峯鎮東門外上郭塔	150 以下	14.2
21724	陝西永壽槐圪塔西約半里路旁	110 以下	0.1
21734	陝西永壽南一場南五里郭村	200 以下	17.3
21575	陝西定邊張家峁西南五里鑽天嶺坡地	210 以下	13.0
中 性 鈣 質 土			
1809	山東歷城齊魯大學南五里	100—1,125	0
22604	河南信陽	55—300+	0
20791	河南泌陽板橋半截禮以南	400—800	0

表2 石灰性土壤的分散試驗

分 散 劑 用 量 (每克土壤在 20 毫升容積中的 毫克當量)		混 濁 度				
		23055 ¹⁾	21392	21724	21734	21575
N ₇ C ₂ O ₄	0.10	0 ²⁾	混濁 ³⁾	混濁	0	0
	0.25	0	混濁	0	0	0
	0.35	0	0	0	0	0
	0.40	0	0	0	0	0
	0.50	0	0	0	0	0
Na ₂ CO ₃	0.08	0	2.2 ⁴⁾	0	2.0	0
	0.19	0	2.2	2.5	3.0	0
	0.30	0	2.2	2.5	2.8	0
	0.38	0	2.3	2.5	2.5	0
	0.46	0	2.2	0	2.2	0
	0.57	0	—	0	2.0	0
N ₂ PO ₃	0.04	0	2.0	2.5	1.8	1.5
	0.10	3.0	2.5	3.0	3.0	2.0
	0.20	3.2	3.0	3.5	3.5	2.2
	0.60	3.2	3.2	4.5	3.5	2.2
	1.00	3.0	3.3	5.0	3.5	2.3
	2.00	0	2.7	5.0	3.5	2.2
3.00	0	0	3.5	0	—	

1) 試驗標本的號碼 2) 0 示絮凝 3) 草酸鈉分散試驗未進行混濁度比較
 4) 2.2 示混濁度，個位示混濁度的級數，約分 1 級至 5 級，級數愈高者，混濁度愈大，小數點後的數字示 1/10 級的混濁度。

表 3 中性鈣質土壤的分散試驗

分散劑用量 (每克土壤在 20 毫升容積中的 毫克當量)		混 濁 度		
		1809 ¹⁾	22604	20791
Na ₂ C ₂ O ₄	0.10	混 濁 ²⁾	混 濁	混 濁
	0.25	混 濁	混 濁	混 濁
	0.35	混 濁	混 濁	混 濁
	0.40	混 濁	混 濁	混 濁
	0.50	混 濁	混 濁	混 濁 ³⁾
Na ₂ CO ₃	0.19	3.0 ⁴⁾	4.0	4.5
	0.30	3.2	4.5	5.0
	0.34	3.5	5.0	5.0
	0.38	3.5	5.0	5.0
	0.46	3.4	5.0	5.0
	0.57	3.4	5.0	0
NaPO ₃	0.04	2.8	4.5	3.5
	0.10	3.2	5.2	4.5
	0.20	3.2	5.2	5.0
	0.60	4.5	5.2	5.0
	1.00	5.0	5.2	5.0
	2.00	5.2	5.2	5.0
	3.00	5.0	5.2	5.0

1) 示標本號碼； 2) 未進行混濁度比較； 3) 示絮凝； 4) 示混濁度級數。

表 2 結果指出草酸鈉很難分散石灰性土壤，懸濁液多呈絮凝狀態，用碳酸鈉為分散劑的五個標本中，有兩個土壤沒有得到良好分散，土壤懸濁液呈絮凝狀態；另外三個標本雖然可以得到混濁的懸濁液，但是混濁度仍然沒有偏磷酸鈉來得高。在這五個土樣中偏磷酸鈉的處理，都獲得全部分散的功效，並且混濁度也高。

由表 3，我們看出草酸鈉、碳酸鈉和偏磷酸鈉都可以使三個中性鈣質土壤獲得穩定的懸濁液，但由混濁度觀察，仍以偏磷酸鈉為優。

二. 土壤機械分析

上面所進行的各種分散劑的比較試驗，是用肉眼觀察土壤懸濁液的混濁度，當然不甚精確，祇能給予概念。現為進一步研究起見，將上述土壤標本用比重計法進行土壤機械分析，各個土樣中分散劑的用量係根據上述試驗中最大混濁度為

準。

表4中的分析結果指出石灰性土壤中，用碳酸鈉和草酸鈉作分散劑，所得的懸濁，多呈絮凝狀態。同一標本，因分散劑的不同，分析所得的粘粒（0.002毫米以下）含量差異甚大，可說明分散和絮凝的情形，分散愈好者，粘粒含量愈多，假如以偏磷酸鈉所分散的土壤懸濁液中的粘粒含量為100，碳酸鈉分散者平均為62，草酸鈉分散者平均為63，這充分說明石灰性土壤中用偏磷酸鈉為分散劑的優越性。最近我們分析陝西隴東一帶一百多個石灰性土壤的標本，也證明偏磷酸鈉是最好的分散劑。

表4 石灰性土壤機械分析的結果

土號	分散劑 (毫升)	(1) 顆粒 (毫米)				備註
		0.05—0.01	0.01—0.005	0.005—0.002	< 0.002	
22797	NaPO ₃ 75	48	9.5	9	26(100) ⁽²⁾	絮凝 絮凝
	Na ₂ CO ₃ 40	45	10.5	12.5	23.5(90)	
	Na ₂ C ₂ O ₄ 25	46.5	13	14	18(69)	
23055	NaPO ₃ 150	67.5	7	4	15.5(100)	絮凝 絮凝
	Na ₂ CO ₃ 40	—	—	—	—(0)	
	Na ₂ C ₂ O ₄ 35	—	—	—	—(0)	
21392	NaPO ₃ 150	60.5	8.5	8	19(100)	絮凝 絮凝
	Na ₂ CO ₃ 50	59	11	9	15(79)	
	Na ₂ C ₂ O ₄ 35	61.5	11.5	6.5	15(79)	
21724	NaPO ₃ 150	37	19.5	18.5	25(100)	絮凝 絮凝
	Na ₂ CO ₃ 40	35	20.5	26	16.5(66)	
	Na ₂ C ₂ O ₄ 25	34.5	20.5	22	20.5(82)	
21734	NaPO ₃ 150	50	10	10	22.5(100)	絮凝 絮凝
	Na ₂ CO ₃ 25	61	13	10	13(58)	
	Na ₂ C ₂ O ₄ 35	62	12.5	9	14.5(64)	
21575	NaPO ₃ 150	62	5.5	4	14(100)	絮凝 絮凝
	Na ₂ CO ₃ 40	64	8.5	4.5	3.5(25)	
	Na ₂ C ₂ O ₄ 35	61.5	13.5	3	3(21)	

(1) 分散劑的濃度是 NaPO₃: 0.2 N; Na₂CO₃: 2%; Na₂C₂O₄: 0.5 N.

(2) 括弧內的數字，表示粘粒的分散度，計算方法以偏磷酸鈉處理的結果為100。如22797號土樣以碳酸鈉處理的結果則為 $\frac{23.5}{26} \times 100 = 90$ 。

表5中的分析結果，說明中性鈣質土中用草酸鈉、碳酸鈉和偏磷酸鈉為分散劑，都同樣可得穩定的懸濁液，假定偏磷酸鈉分散懸濁液中的粘粒含量為100，

碳酸鈉分散懸濁液中的含量平均約 92, 草酸鈉分散者約 94, 粘粒含量的比較, 說明上述三種分散劑對於無石灰性的鈣質土, 都有同等的功效, 都可以應用。

表 5 中性鈣質土壤機械分析的結果

土 號	分 散 劑 (毫升)	顆 粒 (毫米)				備 註
		0.05—0.01	0.01—0.005	0.005—0.002	< 0.002	
17856	NaPO ₃ 150	26.5	8	7.5	52(100) ²⁾	
	Na ₂ CO ₃ 40	25	10	9.5	50.5 (97)	
	Na ₂ C ₂ O ₄ 25	27.5	8	8.5	48.5 (93)	
1809	NaPO ₃ 150	48	8	10	26(100)	
	Na ₂ CO ₃ 50	54	8.5	9.5	22(85)	
	Na ₂ C ₂ O ₄ 35	51.5	7.5	9.5	25.5(98)	
22604	NaPO ₃ 150	34.5	13	10.5	42(100)	
	Na ₂ CO ₃ 50	35.5	13.5	11	37(88)	
	Na ₂ C ₂ O ₄ 35	34	15	10	39(93)	
20791	NaPO ₃ 150	34	10	7	41.5(100)	有絮凝 跡象
	Na ₂ CO ₃ 50	36.5	9	6.5	40(96)	
	Na ₂ C ₂ O ₄ 35	35	10.5	6.5	38.5(93)	

1) 0.2N NaPO₃, 2% Na₂CO₃, 0.5N Na₂C₂O₄.

2) 粘粒分散度

三. 偏磷酸鈉的性質和配製

根據 Tyner^[1] 解釋: 偏磷酸鈉 (Na PO₃) 在溶液中呈高聚合狀態, 通常為 (Na PO₃)₆, 它與鈣離子形成為可溶性的高度非解離的鈉鈣偏磷酸鹽陰性複離子 (迄目前止, 這複離子的分子式, 尚未找出), 可將溶液中的鈣離子完全移去, 所以偏磷酸鈉是鈣質土的良好分散劑, 因為鈣質土中的交換性鈣離子被鈉離子換出後, 與偏磷酸鈉起作用形成非解離性的複離子, 不致影響土壤分散。

Tyner^[1] 又曾論及, 石灰性土壤中, 有一部分的碳酸鈣是以直徑 0.002 毫米或小於 0.002 毫米的顆粒存在的, 這種細小的碳酸鈣膠體顆粒露出很多的表面, 加入偏磷酸鈉後, 偏磷酸根即可在膠體碳酸鈣的表面形成一種不可溶解的膠狀物質 (可能是偏磷酸鈣, Ca(PO₃)₂·xH₂O), 使碳酸鈣不易溶解, 且保持碳酸鈣膠體分散的穩定性, 有保護膠體的作用。同時, 這個反應還產生了碳酸鈉, 鈉離子又有換出土壤中交換性鈣的作用, 被換出的鈣離子與碳酸根作用, 發生碳酸鈣的沉澱。這樣, 我們就能使石灰性土壤保持很好的混濁。但是, 我們要注意到, 保

護膠體的基本性質是可以發生變化的，如果放置時久，而發生脫水收縮使土壤懸濁液發生絮凝，另外，在沒有膠狀物質保護的碳酸鈣顆粒表面，碳酸鈣還是可以溶解的，在沒有充分游離性偏磷酸鈉存在的狀況下，鈣離子又可使土壤懸濁發生絮凝，所以加入偏磷酸鈉分散土壤後，應立即從事測定，否則，時間較長，土壤懸濁易發生絮凝。

偏磷酸鈉的製法非常重要。偏磷酸鈉有很多的不同結晶，其性質也有所不同，本文所用的偏磷酸鈉是玻璃狀的非晶形固體，俗稱玻璃狀偏磷酸鈉、六偏磷酸鈉或格蘭漢蒙氏鹽(Graham's salt)。製備方法是將磷酸二氫鈉($\text{Na H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)放置於磁質蒸發皿*中，燒灼至 650°C ，約保持一刻鐘後取出倒入另外的蒸發皿中，讓其在空氣中迅速冷卻，形成玻璃狀的非晶形固體，即玻璃狀偏磷酸鈉。按稱重溶解在一定容積蒸餾水中，配成所要求濃度的溶液，而後加入碳酸鈉固體，使其酸鹼度調節至 pH 8—9，否則偏磷酸鈉在室溫中放置三、四天或加熱，皆易變為正磷酸鹽類，可是偏磷酸鈉在鹼溶液中，就不會發生這種變化。玻璃狀偏磷酸鈉的檢驗方法，可先用稀醋酸溶液，使鹽類變為偏磷酸，再加入 Ag NO_3 溶液，白色沉澱表示偏磷酸的存在，黃色沉澱表示正磷酸之存在；另一種檢驗法是加入稀醋酸，再加入蛋白液，如有白色沉澱，則示有偏磷酸鈉的存在。

石灰性土壤中，偏磷酸鈉的用量，以每克土壤用 0.6 毫克當量最為合適，在機械分析比重計法中 50 克土壤，可用 30 毫克當量，即 60 毫升 0.5 N 的溶液，這在已進行了一百多個樣品的分析中證明是合適的。

磷酸二氫鈉和草酸鈉都有國產品，我們約略計算了每個土樣在分析中所施用的偏磷酸鈉的價格，約 800 元，(包括 $\text{Na H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 藥品，用電及用具的損壞)；草酸鈉的價格(用量為 0.5N 溶液 20 毫升)約 100 元。但是偏磷酸鈉的處理，可以省去洗滌手續，在時間上、手續上都是很經濟的。對於中性鈣質土，草酸鈉具有同等的分散作用，從經濟上考慮，我們仍然主張用草酸鈉。

四. 結 論

為了在石灰性土壤中不除去碳酸鈣而進行機械分析，我們曾進行石灰性土壤分散劑的選擇工作，從草酸鈉、碳酸鈉、氫氧化鈉、水玻璃及偏磷酸鈉五種分散劑中的分散比較試驗和機械分析實測，證明祇有偏磷酸鈉能完全符合我們的要求。

* 蒸發皿經燒灼後，稍有損耗，但不破裂，仍可繼續應用。

在石灰性土壤中進行機械分析比重計法以每 50 克土樣中，用 60 毫升 0.5 N 的 Na PO_3 為最適宜和最經濟，由一百多種石灰性土壤的分析結果，證實偏磷酸鈉是石灰性土壤的良好分散劑。

在中性鈣質土壤中，草酸鈉、碳酸鈉與偏磷酸鈉都具有同等分散的能力，為方便和經濟起見，我們仍主張選用草酸鈉。

參 考 文 獻

- [1] Tyner, Edward H., The use of sodium metaphosphate for dispersion of soils for mechanical analysis. *Soil Sci. Soc. Amer. Procc.* 1939, 4: 106.