

DOI:10.11766/trxb202102180101

袁金华, 乔万得夸, 俄胜哲, 车宗贤. 土壤可溶性盐及其组分计算公式错误解析与纠正[J]. 土壤学报, 2022

YUAN Jinhua, QIAO Wandekua, E Shengzhe, CHE Zongxian. Analyses and Corrections of Formula Errors in Soil Soluble Salt and Its Components Calculation[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022

## 土壤可溶性盐及其组分计算公式错误解析与纠正\*

袁金华<sup>1,2,3</sup>, 乔万得夸<sup>4</sup>, 俄胜哲<sup>1,2,3</sup>, 车宗贤<sup>1,2,3</sup>

(1. 甘肃省农业科学院土壤肥料与节水农业研究所, 兰州 730070; 2. 农业部甘肃耕地保育与农业环境科学观测实验站, 兰州 730070; 3. 甘肃省新型肥料创制工程实验室, 兰州 730070; 4. 新疆生产建设兵团第十二师二二二团八连, 新疆阜康 831505)

**摘要:** 公开出版的专业书籍中土壤可溶性盐及其组分计算公式存在诸多意料不到的错误, 却没有引起大家的重视并提出修正措施, 这些错误的存在可能会导致盐分含量计算结果的出错和对盐碱土分类分级的错误判定。选取出版日期介于 2000—2020 年包含土壤可溶性盐总量和阴阳离子 ( $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ) 含量 9 个指标计算公式的 12 本专业书籍为研究对象, 基于相关概念、理论基础、实验原理和实验方法进行公式推导。结果表明, 9 个指标共出错 68 次, 其中  $\text{HCO}_3^-$  出错次数最高, 为 11 处, 占比 16.2%; 其次为  $\text{Ca}^{2+}$ , 10 处, 占比 14.7%; 最低的是可溶性盐总量和  $\text{Cl}^-$ , 4 处, 占比 5.88%。根据 9 个指标的出错特征, 将其归纳为系数 2、换算系数、公式、指代意义和公式不规范 5 种错误。5 种错误中, 换算系数出错次数最高, 出现 31 处, 占比 45.6%; 其次为公式, 出现 13 处, 占比 19.1%; 最低的是系数 2, 出现 4 处, 占比 5.88%。通过对土壤可溶性盐及其组分计算公式出错种类的特点和原因解析, 指出问题所在, 并提出了纠正措施, 以期对相关公式的修正提供借鉴。

**关键词:** 土壤可溶性盐; 八离子; 农业化学; 土壤化学; 土壤盐碱化

中图分类号: S132

文献标志码: A

## Analyses and Corrections of Formula Errors in Soil Soluble Salt and Its Components Calculation

YUAN Jinhua<sup>1,2,3</sup>, QIAO Wandekua<sup>4</sup>, E Shengzhe<sup>1,2,3</sup>, CHE Zongxian<sup>1,2,3</sup>

(1. Institute of Soil, Fertilizer and Water-saving Agriculture, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou 730070, China; 2. Gansu Scientific Observing and Experimental Station of Agro-Environment and Arable Land Conservation, Ministry of Agriculture, Lanzhou 730070, China; 3. New-type Fertilizer Creation Engineering Laboratory of Gansu, Lanzhou 730070, China; 4. The 8th Company of 222 Regiment of 12th Division of Xinjiang Production and Construction Corps, Fukang, Xinjiang 831505, China)

**Abstract:** 【Objective】 There are many errors in soil soluble salt and its component formula in published professional books. However, this has not attracted enough attention and no corrections have been made. Such published data may induce wrong results in soil soluble salt and its components calculation and subsequently wrong judgments in the classification or grading of saline-alkali soils. 【Method】 12 professional books published during 2000~2020 and containing 9 indexes (soil soluble salt,

\* 甘肃省重点研发计划项目 (20YF3FG046) 和甘肃省农业科学院农业科技创新专项计划项目 (2017GAAS26) 资助 Supported by the Key Research and Development Project of Gansu Province (No. 20YF3FG046) and the Agricultural Science and Technology Innovation Special Programs of Gansu Academy of Agricultural Sciences (No. 2017GAAS26).

作者简介: 袁金华 (1982-), 女, 博士, 副研究员, 主要从事中低产田改良与土壤培肥等方面的研究工作. E-mail: yuanjinhua@gasgr.cn

收稿日期: 2021-02-18; 收到修改稿日期: 2021-11-29; 网络首发日期 (www.cnki.net):

<http://pedologica.issas.ac.cn>

$\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) were selected for use in deriving their formulas based on related concepts, theoretical basis, experimental principles and experimental methods.【Result】Results suggested that there were 68 total errors using the 9 indexes. Among the 9 indexes,  $\text{HCO}_3^-$  recorded the highest frequency of errors, i.e. 11 times and accounted for 16.2%. It is followed by  $\text{Ca}^{2+}$  which recorded 10 times in total and accounted for 14.7% while soil soluble salt and  $\text{Cl}^-$  recorded the lowest, i.e. 4 times in total (5.88%). Based on analyses of the characteristics of errors with the 9 indexes, the errors were found to occur as five different aspects categorized as coefficient 2, conversion coefficient, formula, reference and formula unstandard. Out of the five categories, conversion coefficient recorded the highest frequency of errors, i.e. 31 times in total (45.6%); followed by formula at 13 times (19.1%) and the coefficient 2 with the lowest of 4 times (5.88%).【Conclusion】Errors in soil soluble salt and its component formula were discovered in published data and corrective measures were applied accordingly. The characteristics and causes of errors in calculating the formula of soil soluble salt and its components were suggested. Also, our results suggest reference values for the corrections of relevant formula.

**Key words:** Soil soluble salt; Eight ions; Agricultural chemistry; Soil chemistry; Soil saline-alkalization

盐渍土是一系列受盐碱作用的, 包括各种盐土、碱土及其他不同程度盐化和碱化土壤的统称, 全世界 100 多个国家均有分布, 总面积约 10 亿  $\text{hm}^2$ , 约占陆地总面积的 3.1%<sup>[1-3]</sup>。我国有各类盐渍土约 8 180 万  $\text{hm}^2$ , 还有 1 733 万  $\text{hm}^2$  的土壤存在潜在盐碱化威胁<sup>[1]</sup>。盐碱地具有较大的开发利用潜力, 我国具有农业利用潜力的盐碱地约占全国耕地面积的 10%<sup>[4]</sup>。改良和利用这些土地资源, 是维持我国农业可持续发展的重要途径之一。土壤可溶性盐及其组分是在一定水土比例和浸提时间条件下所浸提出的土壤中含有的可溶性盐分, 对土壤中可溶性盐分总量和阴阳离子含量的测定分析是对盐碱土进行分类分级的基础, 可以为盐碱化土壤改良措施的提出提供数据支撑<sup>[5]</sup>。因此, 对可溶性盐及其组分含量进行准确地测试、计算、分析具有非常重要的作用。目前在教学和科研中被广大科技工作者普遍使用的土壤可溶性盐及其组分的测定方法和计算公式主要来源于相关学者公开出版的专业书籍。笔者在参考引用这些书籍的过程中发现, 关于土壤可溶性盐及其组分含量的计算公式存在诸多错误, 可能无法得出正确结果。本文通过对这些错误特征的归纳总结, 探讨其出错的主要原因, 并提出相应的纠正措施和正确的修正公式。

## 1 材料与方 法

### 1.1 公式来源

土壤可溶性盐总量和阴阳离子 ( $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ) 含量共计 9 个指标的计算公式来源于公开出版的土壤学、农业化学、环境学、肥料学方面的分析技术或方法实验参考书、教材、教材配套用书、规范指南、指导书和工具书, 出版日期介于 2000—2020 年。可溶性盐总量采用质量法测定;  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  采用双指示剂-中和滴定法或电位滴定法测定;  $\text{SO}_4^{2-}$  采用 EDTA 间接络合滴定法、硫酸钡比浊法、硫酸钡质量法或茜素红 S-钡盐滴定法测定;  $\text{Cl}^-$  采用硝酸银滴定法或硝酸汞滴定法测定;  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  采用火焰光度法测定;  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  采用 EDTA 络合滴定法或原子吸收分光光度法测定。

### 1.2 研究方法

基于盐碱化土壤研究中可溶性盐总量及其组分公式以  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  两种单位进行计算和表达的现状, 从两种单位所代表的具体意义出发, 以保持计算公式等号左右两边相平衡和所代表意义相一致为原则, 进行单位之间和离子形态基本单元之间的换算, 结合相应实验原理和操作步骤进行公式推导。

## 2 结 果

### 2.1 本研究所涉及书的属性和影响力

本研究中 12 本书的相关属性和影响力特征见表 1。由表 1 可见, 20 年间出版的 12 本书中, 直

接被定义为教材或教材配套用书的有 8 本, 其余 4 本为参考书、规范、工具书和指南。从属性上看, 12 本书均具有权威性, 在本行业内公认度高。书的影响力可用其“被引频次”来衡量, 截止 2020 年 12 月 7 日, 中国知网 (CNKI) 数据库检索结果表明, 鲍士旦主编的《土壤农化分析 (第三版)》<sup>[6]</sup>被引频次最高, 为 26 056 次; 其次为鲁如坤主编的《土壤农业化学分析方法》<sup>[7]</sup>, 为 17 644 次, 其他 10 本书被引频次总数为 2 002 次。鲍士旦主编的《土壤农化分析 (第三版)》是很多高校相关专业指定的实验教材用书, 使得其具有最高影响力。

表 1 书的相关属性和影响力特征

Table 1 Characteristics of books' properties and impacts

序号 No.	书名 Book title	主编 Editor	出版日期 Publishing date	属性 Properties	被引频次 Citation score
1	土壤农业化学分析方法	鲁如坤 <sup>[7]</sup>	2000.4	参考书	17 644
2	土壤农化分析(第三版)	鲍士旦 <sup>[6]</sup>	2000.12	教材	26 056
3	土壤学实验指导	林大仪 <sup>[8]</sup>	2004.7	教材配套用书	538
4	土壤分析技术规范(第二版)	全国农业技术推广服务中心 <sup>[9]</sup>	2006.6	规范	709
5	土壤环境学实验教程	张辉 <sup>[10]</sup>	2009.5	教材	10
6	土壤学实验	吕贻忠, 李保国 <sup>[11]</sup>	2010.11	教材	69
7	土壤检验技术	肖珊美 <sup>[12]</sup>	2011.12	教材, 指导书, 参考书	5
8	土壤调查实验室分析方法	张甘霖, 龚子同 <sup>[13]</sup>	2012.1	工具书	573
9	土壤分析技术指南	郑必昭 <sup>[14]</sup>	2012.11	指南, 参考书	74
10	土壤学实验与实习指导	迟春明, 卜东升, 张翠丽 <sup>[15]</sup>	2016.8	教材	6
11	土壤理化分析	查同刚 <sup>[16]</sup>	2017.12	教材	18
12	土壤肥料	余胜尤, 曾燕红 <sup>[17]</sup>	2018.10	教材	0

## 2.2 错误点分布特征

9 个指标在 12 本书中的错误点分布特征见表 2。由表 2 可知, 9 个指标中,  $\text{Ca}^{2+}$  出错率最高, 占比 63.6%; 其次为  $\text{HCO}_3^-$ , 占比 58.3%; 出错率最低的为盐总量和  $\text{Cl}^-$ , 占比 25.0%。

表 2 错误点分布特征及所占比例

Table 2 Distribution characteristics and proportion of error points

序号 No.	盐总量 Total salt content	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
1	无	无	无	无	无	无	无	有	无
2	有	有	有	有	有	有	有	有	有
3	无	有	有	无	无	有	有	有	无

4	无	无	有	有	无	无	无	无	无
5	无	无	无	无	无	--	--	--	--
6	无	有	有	有	有	有	有	有	有
7	有	有	有	无	无	无	无	有	有
8	无	无	无	无	无	无	无	无	无
9	无	无	有	无	无	无	无	有	有
10	有	有	有	有	有	有	有	有	有
11	无	无	无	无	无	无	无	无	无
12	无	无	无	无	无	无	无	无	无
出错率	25.0	41.7	58.3	33.3	25.0	36.4	36.4	63.6	45.5
Error percentage/%									

注：“--”表示没有涉及相关指标。Note: “--” No related index is involved.

### 2.3 计算公式中的出错之处及修正

下面对 12 本书 9 个指标的出错原因进行解析，并提出具体修正意见。

#### (1) 可溶性盐总量

可溶性盐总量计算公式有 3 本书出现错误，占比 25.0%，下面对这些错误进行解析并提出修正措施。

①《土壤农化分析》(第三版)<sup>[6]</sup>有 2 处错误：

(A) 第 188 页“9.3.2.4 结果计算”：

$$\text{土壤水溶性盐总量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{m_1}{m_2} \times 1000 \quad (1)$$

式中， $m_1$ —烘干残渣质量，g； $m_2$ —烘干土样质量，g。

$m_2$  指代意义“烘干土样质量”错误，应为“与吸取待测液体积相当的烘干土样质量”，或者在保留原有指代意义的情况下在公式中添加分取倍数，在指代意义中直接写为“烘干土样质量”，会导致由于具体指代意义不明确而造成计算错误。

(B) 第 188 页“9.3.3 用阳离子和阴离子总量计算土壤或水样中的总盐量”：

$$\text{土壤水溶性盐总量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \text{八个离子质量分数}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})\text{之和} \quad (2)$$

式中“八个离子”指代意义不明确，应写出各离子的基本单元化学式，因为书中后边内容“八个离子”计算公式采用了两种单位的表达方式，以  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  表示的离子基本单元  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和以  $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$  表示的离子基本单元  $1/2\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $1/2\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $1/2\text{Ca}^{2+}$ 、 $1/2\text{Mg}^{2+}$ ，两种单位表示的离子基本单元不同，在式(2)中应加以明确。同时，这也保持了上下文计算公式的一致性，避免造成理解上的混乱。建议式(2)以下述形式表示：

$$\begin{aligned} \text{土壤水溶性盐总量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = & (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+)(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) + \\ & (\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{土壤水溶性盐总量}(\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) = & \left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+} + \frac{1}{2}\text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+\right)(\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) + \\ & \left(\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right)(\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) \end{aligned} \quad (4)$$

②《土壤检验技术》<sup>[12]</sup>第 73 页“4.结果计算”：

$$\text{土壤水溶性盐总量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{m_1}{m_2} \times 1000 \quad (5)$$

式中,  $m_1$ —烘干残渣质量, g;  $m_2$ —烘干土样质量, g。

式(5)中  $m_2$  指代意义错误同式(1), 具体原因解析和纠正措施同式(1)。

③《土壤学实验与实习指导》<sup>[15]</sup>第105页“四、结果计算”:

$$\text{土壤水溶性盐总量}(\%) = (m_1 - \frac{m}{W}) \times 100 \quad (6)$$

式中,  $m$ —瓷蒸发皿质量, g;  $m_1$ —瓷蒸发皿与烘干残渣总质量, g;  $W$ —相当烘干土重, 如吸取水土比5:1土壤浸出液50 mL, 即相当于10 g土壤样品。

式(6)错误, 根据此公式无法计算出土壤水溶性盐的总量(%), 正确公式应为:

$$\text{土壤水溶性盐总量}(\%) = \frac{m_1 - m}{W} \times 100 \quad (7)$$

式中,  $m$ 、 $m_1$ 和 $W$ 的指代意义不变, 修正后公式中“ $m_1 - m$ ”的含义为“烘干残渣质量”, 符合质量法测定土壤水溶性盐总量的实验原理。

## (2) $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^-$

$\text{CO}_3^{2-}$ 含量计算公式有5本书出现错误, 占比41.7%;  $\text{HCO}_3^-$ 含量的计算公式有7本书出现错误, 占比50.0%, 下面对这些错误进行解析并提出修正措施。

①《土壤农化分析》(第三版)<sup>[6]</sup>第194页“9.5.1.4 结果计算”:

$$\text{土壤中水溶性}\text{CO}_3^{2-}\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) \times 0.0300 \quad (8)$$

$$\text{土壤中水溶性}\text{HCO}_3^-\text{含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{(V_2 - 2V_1) \times c \times ts}{m} \times 100 \quad (9)$$

$$\text{土壤中水溶性}\text{HCO}_3^-\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \text{HCO}_3^-(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) \times 0.0610 \quad (10)$$

式中,  $V_1$ 为酚酞指示剂达终点时消耗的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 毫升数, 此时碳酸盐只是半中和, 故 $2 \times V_1$ ;  $V_2$ 为溴酚蓝为指示剂达终点时消耗的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 体积, mL;  $c$ 为 $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ 标准溶液的浓度,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $ts$ 为分取倍数;  $m$ 为烘干土样质量, g; 0.0300和0.0610分别为 $1/2\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 的摩尔质量,  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

式(8)和式(10)中“0.0300”和“0.0610”错误, 应为“0.300”和“0.610”, 代表的含义为每 $\text{cmol } 1/2\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 的质量(g), 单位为 $\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1}$ 。此时等号右边两部分相乘的结果为 $(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) \times (\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1}) = \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 与等号左边所表达的意义和单位一致。

式(9)中“ $(V_2 - 2V_1)$ ”错误, 应为“ $(V_2 - V_1)$ ”。根据书中所述实验原理和操作步骤,  $\text{HCO}_3^-$ 含量的测定采用的是双指示剂-中和滴定法, 原理为采用标准酸溶液通过中和反应对土壤浸提液中的 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 含量进行两步滴定, 通过滴定过程中消耗的标准酸体积 $V_1$ 和 $V_2$ 分别计算浸提液中 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 含量。根据滴定过程中发生的相关反应及 $V_1$ 和 $V_2$ 所代表的具体含义, 至第一滴定终点时所消耗标准酸体积为 $V_1$ , 至第二滴定终点时所消耗标准酸体积为 $V_2$ 。 $\text{HCO}_3^-$ 含量计算公式中 $(V_2 - 2V_1)$ 出错原因在于未弄清楚 $V_1$ 和 $V_2$ 的具体含义及两者之间的关系, 所出错误中的 $V_2$ 为第二步滴定所消耗标准酸体积, 未包含第一步滴定消耗的标准酸体积。根据标准酸与 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 的中和原理, 在两步滴定过程中, 第一步滴定的是 $\text{CO}_3^{2-}$ , 所消耗的标准酸体积为 $V_1$ ; 第二步滴定的是土壤中原本存在的 $\text{HCO}_3^-$  (消耗标准酸体积假设为 $V_x$ )和由第一步滴定 $\text{CO}_3^{2-}$ 转化来的 $\text{HCO}_3^-$ , 所消耗标准酸体积为 $V_2$ ,  $V_2$ 为两部分 $\text{HCO}_3^-$ 所消耗标准酸体积之和, 即 $V_2 = V_1 + V_x$ 。因此在计算土壤浸提液中原本存在的 $\text{HCO}_3^-$ 时, 应扣除由第一步滴定转化来的 $\text{HCO}_3^-$ , 而第一步转化来的 $\text{HCO}_3^-$ 在第二步滴定中所消耗的标准酸体积与第一步滴定 $\text{CO}_3^{2-}$ 时所消耗的标准酸体积相等, 为 $V_1$ 。所以土壤浸提液中原本存在的 $\text{HCO}_3^-$ 在第二步滴定中所消耗的标准酸体积 $V_x = V_2 - V_1$ , 而不是 $(V_2 - 2V_1)$ 。

因此, 式(8)、式(9)、式(10)和部分指代意义应修正如下:

$$\text{土壤中水溶性CO}_3^{2-}\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1})\times 0.300 \quad (11)$$

$$\text{土壤中水溶性HCO}_3^{-}\text{含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{(V_2 - V_1)\times c \times ts}{m} \times 100 \quad (12)$$

$$\text{土壤中水溶性HCO}_3^{-}\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \text{HCO}_3^{-}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1})\times 0.610 \quad (13)$$

式中, 0.300 和 0.610—分别为  $1/2\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^{-}$  的 cmol 质量,  $\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1}$ 。

②《土壤学实验指导》<sup>[8]</sup>第 186 页“3.结果计算”:

$$\text{每百克土所含CO}_3^{2-}[\text{cmol}(\text{t})\cdot\text{kg}^{-1}] = \frac{2V_1N}{W} \times 100 \quad (14)$$

$$\text{每百克土所含CO}_3^{2-}\text{的质量分数}(\%) = \text{cmol}(\text{t})\cdot\text{kg}^{-1} \times 0.0300 \quad (15)$$

$$\text{每百克土所含HCO}_3^{-}[\text{cmol}(\text{t})\cdot\text{kg}^{-1}] = \frac{(V_2 - 2V_1)N}{W} \times 100 \quad (16)$$

$$\text{每百克土所含HCO}_3^{-}\text{的质量分数}(\%) = \text{cmol}(\text{t})\cdot\text{kg}^{-1} \times 0.0610 \quad (17)$$

式中,  $W$ —分析所取溶液相当的烘干土重;  $N$ —标准硫酸的浓度。

式(14)~式(17)中“cmol(t)”中的“(t)”在上下文和指代意义中均未给出具体含义, 经查阅相关文献和书籍, 也未找出其具体意义。根据我国实行法定计量单位的规定和本专业相关符号的惯常表示方法, 建议删除“(t)”, 或者在指代意义中标明其含义。式(14)~式(17)中当  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^{-}$  以  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  为单位表示其浓度时, 按照 mol 的定义必须指明物质的基本单元。根据文中所述测定  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^{-}$  的实验原理和操作步骤, 式(14)中的“ $\text{CO}_3^{2-}[\text{cmol}(\text{t})\cdot\text{kg}^{-1}]$ ”应为  $\text{CO}_3^{2-}[\text{cmol}(1/2\text{CO}_3^{2-})\cdot\text{kg}^{-1}]$ , 表示其所用基本单元为  $1/2\text{CO}_3^{2-}$ ; 式(15)中的“ $\text{cmol}(\text{t})\cdot\text{kg}^{-1}$ ”应为  $\text{CO}_3^{2-}[\text{cmol}(1/2\text{CO}_3^{2-})\cdot\text{kg}^{-1}]$ ; 式(16)中的“ $\text{HCO}_3^{-}[\text{cmol}(\text{t})\cdot\text{kg}^{-1}]$ ”应为  $\text{HCO}_3^{-}[\text{cmol}(\text{HCO}_3^{-})\cdot\text{kg}^{-1}]$ , 表示其所用基本单元为  $\text{HCO}_3^{-}$ ; 式(17)中的“ $\text{cmol}(\text{t})\cdot\text{kg}^{-1}$ ”应为  $\text{HCO}_3^{-}[\text{cmol}(\text{HCO}_3^{-})\cdot\text{kg}^{-1}]$ 。式(16)中“(V<sub>2</sub>-2V<sub>1</sub>)”错误, 应为“(V<sub>2</sub>-V<sub>1</sub>)”。具体原因解析同上文。指代意义中“ $W$ ”应注明其单位“g”; “ $N$ ”应标明其基本单元是“ $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ ”和单位“ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ”。式(14)~式(17)和指代意义应修正如下:

$$\text{每百克土所含CO}_3^{2-}[\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-})\cdot\text{kg}^{-1}] = \frac{2V_1N}{W} \times 100 \quad (18)$$

$$\text{每百克土所含CO}_3^{2-}\text{的质量分数}(\%) = \text{CO}_3^{2-}[\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-})\cdot\text{kg}^{-1}] \times 0.0300 \quad (19)$$

$$\text{每百克土所含HCO}_3^{-}[\text{cmol}(\text{HCO}_3^{-})\cdot\text{kg}^{-1}] = \frac{(V_2 - V_1)N}{W} \times 100 \quad (20)$$

$$\text{每百克土所含HCO}_3^{-}\text{的质量分数}(\%) = \text{HCO}_3^{-}[\text{cmol}(\text{HCO}_3^{-})\cdot\text{kg}^{-1}] \times 0.0610 \quad (21)$$

式中,  $W$ —分析所取溶液相当的烘干土重, g;  $N$ —标准硫酸  $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$  的浓度,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

③《土壤分析技术规范》(第二版)<sup>[9]</sup>第 101 页“14.3.12 结果计算”:

$$\text{HCO}_3^{-}[\text{mmol}(\text{HCO}_3^{-})\cdot\text{kg}^{-1}] = \frac{(V_2 - V_1)\times c \times D}{m} \times 1000 \quad (22)$$

式中,  $V_1$  和  $V_2$ —分步滴定消耗硫酸标准溶液体积, mL;  $c$ —硫酸标准溶液的浓度,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 1 000—换算成每 kg 含量;  $m$ —称取试样质量, 本试验为 50 g;  $D$ —分取倍数, 250/25。

式(22)中“(V<sub>2</sub>-V<sub>1</sub>)”错误,应为“(V<sub>2</sub>-2V<sub>1</sub>)”。根据文中所述实验原理和操作步骤,V<sub>2</sub>是到达第二滴定终点时所消耗标准硫酸的总体积,此体积包含至第一滴定终点时所消耗的标准硫酸体积V<sub>1</sub>,即V<sub>2</sub>是两步滴定所消耗标准硫酸体积之和。根据两步滴定过程中CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>所发生的相关化学反应可知,至第一滴定终点时CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>转化为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,消耗的标准硫酸体积为V<sub>1</sub>;至第二滴定终点时,土壤浸提液中原本存在的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和至第一滴定终点时转化来的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>全部与标准硫酸反应,此过程中至第一终点转化来的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>在第二步滴定过程中所消耗标准硫酸体积仍为V<sub>1</sub>;因此,在计算土壤中原本存在的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量时所消耗的标准硫酸体积应扣除2个V<sub>1</sub>,即(V<sub>2</sub>-2V<sub>1</sub>)。式(22)应修正如下:

$$\text{HCO}_3^- [\text{mmol} (\text{HCO}_3^-) \cdot \text{kg}^{-1}] = \frac{(V_2 - 2V_1) \times c \times D}{m} \times 1000 \quad (23)$$

④《土壤学实验》<sup>[11]</sup>第170页“(四)结果计算”:

$$\text{土壤中水溶性CO}_3^{2-}\text{含量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-}\text{含量}(\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) \times 0.0300 \quad (24)$$

$$\text{土壤中水溶性HCO}_3^-\text{含量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \text{HCO}_3^-\text{含量}(\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) \times 0.061 \quad (25)$$

式中,0.0300—为1/2CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的摩尔质量,kg·mol<sup>-1</sup>;0.061—为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的摩尔质量,kg·mol<sup>-1</sup>。

式(24)和式(25)中“0.0300”和“0.061”错误,应为“0.300”和“0.61”,具体原因解析同上文。式(24)、式(25)和指代意义应修正如下:

$$\text{土壤中水溶性CO}_3^{2-}\text{含量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-}\text{含量}(\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) \times 0.300 \quad (26)$$

$$\text{土壤中水溶性HCO}_3^-\text{含量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \text{HCO}_3^-\text{含量}(\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) \times 0.61 \quad (27)$$

式中,0.300—为1/2CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的cmol质量,g·cmol<sup>-1</sup>;0.61—为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的cmol质量,g·cmol<sup>-1</sup>。

⑤《土壤检验技术》<sup>[12]</sup>第75页“四、结果计算”:

$$\text{土壤中水溶性CO}_3^{2-}\text{含量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{V_1 c t s}{m} \times 30 \quad (28)$$

$$\text{土壤中水溶性HCO}_3^-\text{含量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{(V_2 - 2V_1) c t s}{m} \times 61 \quad (29)$$

式中,V<sub>1</sub>—酚酞指示剂达终点时消耗H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的体积,mL,此时碳酸盐只是半中和,故2×V<sub>1</sub>;V<sub>2</sub>—溴酚蓝为指示剂达终点时消耗的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体积,mL;c—1/2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>标准溶液的浓度,mol·L<sup>-1</sup>;ts—分取倍数;m—烘干土样质量,g。

式(28)中“V<sub>1</sub>”错误,应为“2V<sub>1</sub>”,此时CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>只有一半被中和,所消耗的标准硫酸体积为V<sub>1</sub>,则当计算全部CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>含量时所消耗的标准硫酸体积应为2V<sub>1</sub>。式(29)中“(V<sub>2</sub>-2V<sub>1</sub>)”错误,应为“(V<sub>2</sub>-V<sub>1</sub>)”。具体原因解析同前文。式(28)和(29)应修正如下:

$$\text{土壤中水溶性CO}_3^{2-}\text{含量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{2V_1 c t s}{m} \times 30 \quad (30)$$

$$\text{土壤中水溶性HCO}_3^-\text{含量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{(V_2 - V_1) c t s}{m} \times 61 \quad (31)$$

⑥《土壤分析技术指南》<sup>[14]</sup>第92页“D.结果计算”:

$$\text{HCO}_3^- [\text{mmol} (\text{HCO}_3^-) \cdot \text{kg}^{-1}] = \frac{(V_2 - 2V_1) \times c \times D}{m} \times 1000 \quad (32)$$

式中,V<sub>1</sub>和V<sub>2</sub>—分步滴定消耗硫酸标准溶液的体积,mL;c—1/2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>标准溶液的浓度,mol·L<sup>-1</sup>;1000—g换算成kg的系数;m—风干土样的质量,g;D—分取倍数,250/25;

式(32)中“(V<sub>2</sub>-2V<sub>1</sub>)”错误,应为“(V<sub>2</sub>-V<sub>1</sub>)”。具体原因解析同前文。式(32)应修正如下:

$$\text{HCO}_3^- [\text{mmol}(\text{HCO}_3^-) \cdot \text{kg}^{-1}] = \frac{(V_2 - V_1) \times c \times D}{m} \times 1000 \quad (33)$$

⑦《土壤学实验与实习指导》<sup>[15]</sup>第122页“(四)结果计算”:

$$\text{CO}_3^{2-} \left(\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}\right) (\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{2V_1 \times c \times ts}{m} \times 100 \quad (34)$$

$$\text{HCO}_3^- (\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{(V_2 - 2V_1) \times c \times ts}{m} \times 100 \quad (35)$$

式中, V<sub>1</sub>为酚酞指示剂达终点时所消耗的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体积,此时碳酸盐只是半中和,因此需要 2V<sub>1</sub>, mL; V<sub>2</sub>为溴酚蓝为指示剂达终点时所消耗的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体积, mL; c 为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 标准溶液的浓度, mol·L<sup>-1</sup>; ts—分取倍数, 250 mL/20 mL; 0.0610 为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的毫摩尔质量, g·mmol。

式(34)和式(35)等号右边式子系数“100”应为“1 000”。右边式子不乘系数 100 时,其单位为 (mL×mol)/(L×g)=mol·kg<sup>-1</sup>, 将其与等号左边式子单位 mmol·kg<sup>-1</sup> 保持一致时需乘系数 1 000, 即 mol·kg<sup>-1</sup>=mmol·kg<sup>-1</sup>×1 000, 因此系数“100”应为“1 000”。式(35)中“(V<sub>2</sub>-2V<sub>1</sub>)”错误,应为“(V<sub>2</sub>-V<sub>1</sub>)”。具体原因解析同前文。指代意义“0.0610—HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的毫摩尔质量, g·mmol”中的“g·mmol”应为“g·mmol<sup>-1</sup>”。此外,指代意义中应补充“m”的含义“烘干土样质量, g”。式(34)、式(35)和部分指代意义应修正如下:

$$\text{CO}_3^{2-} \left(\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}\right) (\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{2V_1 \times c \times ts}{m} \times 1000 \quad (36)$$

$$\text{HCO}_3^- (\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{(V_2 - V_1) \times c \times ts}{m} \times 1000 \quad (37)$$

式中, 0.0610 为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的毫摩尔质量, g·mmol<sup>-1</sup>; m 为烘干土样质量, g。

### (3) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量计算公式有 4 本书出现错误, 占比 33.3%, 下面对这些错误进行解析并提出修正措施。

①《土壤农化分析》(第三版)<sup>[6]</sup>第 198 页“9.5.3.1.4 结果计算”:

$$\text{土壤水溶性SO}_4^{2-}\text{含量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}(\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) \times 0.0480 \quad (38)$$

式中, 0.0480—1/2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的摩尔质量, kg·mol<sup>-1</sup>。

式(38)中“0.0480”错误,应为“0.480”,其代表的含义为每 cmol 1/2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的质量(g),单位为 g·cmol<sup>-1</sup>。此时等号右边两部分相乘的结果为 (cmol·kg<sup>-1</sup>)×(g·cmol<sup>-1</sup>)=g·kg<sup>-1</sup>,与等号左边所表达的意义和单位一致。式(38)和指代意义应修正如下:

$$\text{土壤水溶性SO}_4^{2-}\text{含量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}(\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) \times 0.480 \quad (39)$$

式中, 0.480—1/2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的 cmol 质量, g·cmol<sup>-1</sup>。

②《土壤分析技术规范》(第二版)<sup>[9]</sup>第 105 页“14.5.13 结果计算”:

$$\text{SO}_4^{2-} [\text{mmol}(\text{SO}_4^{2-}) \cdot \text{kg}^{-1}] = \frac{[V_0 - (V_1 - V_2)] \times c \times D \times 2}{m} \times 1000 \quad (40)$$

式中, V<sub>0</sub>—空白试验所消耗 EDTA 标准溶液体积, mL; V<sub>1</sub>—滴定待测液中 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>及与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>作用后剩余钡镁混合液中 Ba<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>所消耗的 EDTA 标准溶液体积, mL; V<sub>2</sub>—滴定待测液中 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>含量所消耗的 EDTA 标准溶液体积, mL; c—EDTA 标准溶液的浓度, mol·L<sup>-1</sup>; m—称取试样质量, 本试验为 50 g; D—分取倍数, 250/(5~25); 1 000—换算成 1 kg 土样的含量。

根据书中所述实验原理和操作步骤,在式(40)中,等号右边式子的计算结果表明此公式中硫

酸根的基本单元为“ $1/2\text{SO}_4^{2-}$ ”，因此等号左边的“ $\text{mmol}(\text{SO}_4^{2-})\cdot\text{kg}^{-1}$ ”应为“ $\text{mmol}(1/2\text{SO}_4^{2-})\cdot\text{kg}^{-1}$ ”。式(40)应修正如下：

$$\text{SO}_4^{2-}[\text{mmol}(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})\cdot\text{kg}^{-1}] = \frac{[V_0 - (V_1 - V_2)] \times c \times D \times 2}{m} \times 1000 \quad (41)$$

③《土壤学实验》<sup>[11]</sup>有2处错误：

(A) 第174页“4.结果计算”：

$$\text{土壤中水溶性}\text{SO}_4^{2-}\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\text{含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) \times 0.0480 \quad (42)$$

式中，0.0480—为 $1/2\text{SO}_4^{2-}$ 的摩尔质量， $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

式中“0.0480”错误，应为“0.480”，具体原因解析同上文。式(42)和指代意义应修正如下：

$$\text{土壤中水溶性}\text{SO}_4^{2-}\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\text{含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) \times 0.480 \quad (43)$$

式中，0.480— $1/2\text{SO}_4^{2-}$ 的 $\text{cmol}$ 质量， $\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1}$ 。

(B) 第175页“5.结果计算”：

$$\text{土壤水溶性}\text{SO}_4^{2-}\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\rho \times ts}{m} \times 1000 \quad (44)$$

$$\text{土壤水溶性}\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\text{的含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\text{SO}_4^{2-}\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})}{0.0480} \quad (45)$$

式中， $\rho$ —为待测液中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的质量浓度 ( $\text{mg}\cdot 25\text{mL}^{-1}$ )； $ts$ —为分取倍数 (土壤浸出液总量/土壤浸出液吸取量)； $m$ —为相当于分析时所取浸出液体积的干土质量， $\text{mg}$ ；0.0480—为 $1/2\text{SO}_4^{2-}$ 的摩尔质量， $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

式(44)等号右边式子应乘“25”，25为吸取的土壤浸出液体积 ( $\text{mL}$ )。指代意义中“ $m$ ”含义错误，应为“土壤样品的烘干质量 ( $\text{mg}$ )”，代表的意义为制备土壤浸出液时所称取的相当于烘干土质量的风干土，因为此式中已经包含了分取倍数“ $ts$ ”，所以“ $m$ ”的指代意义应为制备土壤浸出液时所称取的土壤质量。此时等号右边两部分相乘的结果为 ( $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ )  $\times 1000 = \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，与等号左边所表达的意义和单位一致。式(45)中“0.0480”错误，应为“0.480”，代表的含义为每 $\text{cmol } 1/2\text{SO}_4^{2-}$ 的质量 ( $\text{g}$ )，单位为 $\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1}$ 。此时等号右边两部分相除的结果为 ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) / ( $\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1}$ ) =  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，与等号左边所表达的意义和单位一致。式(44)、式(45)和部分指代意义应修正如下：

$$\text{土壤水溶性}\text{SO}_4^{2-}\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\rho \times 25 \times ts}{m} \times 1000 \quad (46)$$

$$\text{土壤水溶性}\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\text{的含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\text{SO}_4^{2-}\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})}{0.480} \quad (47)$$

式中，25—为吸取的土壤浸出液体积， $\text{mL}$ ； $m$ —为土壤样品的烘干质量， $\text{mg}$ ；0.480—为 $1/2\text{SO}_4^{2-}$ 的 $\text{cmol}$ 质量， $\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1}$ 。

④《土壤学实验与实习指导》<sup>[15]</sup>第129页“(四)结果计算”：

$$\text{SO}_4^{2-}(\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{[V_0 - (V_1 - V_2)]c \times ts \times 2}{m} \times 100 \quad (48)$$

$$\text{SO}_4^{2-}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \text{SO}_4^{2-}(\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}) \times 0.0480 \quad (49)$$

式中， $V_0$ —钡镁剂 (空白标定) 所消耗的 EDTA 溶液的体积， $\text{mL}$ ； $V_1$ —待测液中原有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  作用后剩余钡镁剂所消耗的总 EDTA 溶液的体积， $\text{mL}$ ； $V_2$ —同体积待测液中原有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  所消耗的 EDTA 溶液的体积， $\text{mL}$ ； $c$ —EDTA 标准溶液的浓度， $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $ts$ —分取倍数， $250\text{mL}/20\text{mL}$ ；

$m$ —烘干土样质量, g; 0.0480— $1/2\text{SO}_4^{2-}$ 的毫摩尔质量,  $\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}$ 。

根据书中所述实验原理和操作步骤, 在式(48)中, 等号右边式子的计算结果表明此公式中硫酸根的基本单元为“ $1/2\text{SO}_4^{2-}$ ”, 因此等号左边的“ $\text{SO}_4^{2-}(\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1})$ ”应为“ $1/2\text{SO}_4^{2-}(\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1})$ ”。式(48)等号右边式子的系数“100”应为“1 000”。右边式子不乘系数 100 时, 单位为  $(\text{mL}\times\text{mol})/(\text{L}\times\text{g}) = \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 当将其与等号左边式子单位  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  保持一致时需乘系数 1 000, 即  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = \text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}\times 1\,000$ , 因此系数“100”应为“1 000”。式(49)等号右边式子“ $\text{SO}_4^{2-}(\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1})$ ”应为  $\text{SO}_4^{2-}[(1/2\text{SO}_4^{2-})(\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1})]$ , 此时公式右边的计算结果为  $(\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1})\times(\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}) = \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 与公式左边“ $\text{SO}_4^{2-}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$ ”所指代意义相符, 公式左右两边结果一致。式(48)和式(49)应修正如下:

$$\text{SO}_4^{2-}[(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})(\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1})] = \frac{[V_0 - (V_1 - V_2)]\times c \times ts \times 2}{m} \times 1000 \quad (50)$$

$$\text{SO}_4^{2-}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \text{SO}_4^{2-}[(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})(\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1})] \times 0.0480 \quad (51)$$

#### (4) $\text{Cl}^-$

$\text{Cl}^-$ 含量计算公式有 3 本书出现错误, 占比 25.0%, 下面对这些错误进行解析并提出修正措施。

①《土壤农化分析》(第三版)<sup>[6]</sup>第 196 页“9.5.2.1.4 结果计算”:

$$\text{土壤中Cl}^-\text{的含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \text{Cl}^-(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) \times 0.03545 \quad (52)$$

式中, 0.03545— $\text{Cl}^-$ 的摩尔质量,  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

式中“0.03545”错误, 应为“0.3545”, 代表的含义为每  $\text{cmol}\text{Cl}^-$  的质量 (g), 单位为  $\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1}$ 。此时等号右边两部分相乘的结果为  $(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1})\times(\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1}) = \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 与等号左边所表达的意义和单位一致。式(52)和指代意义应修正如下:

$$\text{土壤中Cl}^-\text{的含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \text{Cl}^-(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) \times 0.3545 \quad (53)$$

式中, 0.3545— $\text{Cl}^-$ 的  $\text{cmol}$  质量,  $\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1}$ 。

②《土壤学实验》<sup>[11]</sup>第 172 页“(四) 结果计算”:

$$\text{土壤中水溶性Cl}^-\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \text{Cl}^-\text{含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) \times 0.03545 \quad (54)$$

式中, 0.03545—为  $\text{Cl}^-$ 的摩尔质量,  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

式中“0.03545”错误, 应为“0.3545”, 具体原因解析同上文。式(54)和指代意义应修正如下:

$$\text{土壤中水溶性Cl}^-\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \text{Cl}^-\text{含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) \times 0.3545 \quad (55)$$

式中, 0.3545—为  $\text{Cl}^-$ 的  $\text{cmol}$  质量,  $\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1}$ 。

③《土壤学实验与实习指导》<sup>[15]</sup>第 124 页“(四) 结果计算”:

$$\text{Cl}^-(\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{c \times V \times ts}{m} \times 100 \quad (56)$$

$$\text{Cl}^-(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \text{Cl}^-(\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}) \times 0.03545 \quad (57)$$

式中,  $c$ — $\text{AgNO}_3$  摩尔浓度,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V$ —消耗的  $\text{AgNO}_3$  标准溶液体积, mL;  $ts$ —分取倍数, 250 mL/20 mL;  $m$ —烘干土样质量, g; 0.03545— $\text{Cl}^-$ 的毫摩尔质量,  $\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}$ 。

式(56)等号右边式子系数“100”应为“1 000”。右边式子不乘系数 100 时, 单位为  $(\text{mol}\times\text{mL})/(\text{L}\times\text{g}) = \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 当将其与等号左边式子单位  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  保持一致时需乘系数 1 000, 即  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = \text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}\times 1\,000$ , 因此系数“100”应为“1 000”。指代意义“0.03545— $\text{Cl}^-$ 的毫摩尔质

量, g·mmol”中的“g·mmol”应为“g·mmol<sup>-1</sup>”。式(56)和Cl<sup>-</sup>指代意义的单位应修正如下:

$$\text{Cl}^{-}(\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{c \times V \times ts}{m} \times 1000 \quad (58)$$

式中, 0.03545—Cl<sup>-</sup>的毫摩尔质量, g·mmol<sup>-1</sup>。

### (5) K<sup>+</sup>和Na<sup>+</sup>

K<sup>+</sup>和Na<sup>+</sup>含量计算公式有4本书出现错误, 占比36.4%, 下面对这些错误进行解析并提出修正措施。

①《土壤农化分析》(第三版)<sup>[6]</sup>第193页“9.4.3.5 结果计算”:

$$\text{土壤水溶性K}^{+}, \text{Na}^{+} \text{含量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{\rho(\text{K}^{+}, \text{Na}^{+}) \times 50 \times ts \times 10^{-3}}{m} \quad (59)$$

式中,  $\rho(\text{K}^{+}, \text{Na}^{+})$ —钙或镁的质量浓度,  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ;  $ts$ —分取倍数; 50—待测液体积, mL;  $m$ —烘干样品质量, g。

式(59)指代意义“ $\rho(\text{K}^{+}, \text{Na}^{+})$ ”中的“钙或镁”错误, 应为“钾或钠”。指代意义“ $m$ ”含义不明确, 应修正为“烘干土壤样品的质量”。上述2个指代意义应修正如下:

式中,  $\rho(\text{K}^{+}, \text{Na}^{+})$ —钾或钠的质量浓度,  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ;  $m$ —烘干土壤样品的质量, g。

②《土壤学实验指导》<sup>[8]</sup>第192页“5.结果计算”:

$$\omega(\text{Na}) \text{或} \omega(\text{K}) = \frac{\rho \times V \times 10^{-4}}{m} \times 100 \quad (60)$$

式中,  $\omega(\text{Na})$ 或 $\omega(\text{K})$ —土壤中钠离子或钾离子的质量分数;  $P$ —从工作曲线查得的Na或K的浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $V$ —提取液体积, mL;  $m$ —土样质量, g。

式中等号右边式子系数“ $10^{-4}$ ”错误, 应为“ $10^{-6}$ ”。根据等号左边各符号所代表的意义, 此公式中Na或K的含量是以质量分数(%)表示的, 则等号右边式子中分子与分母的单位应当一致, 即在乘系数“ $10^{-4}$ ”之前“ $(\rho \times V)$ ”的单位应该为“g”。根据文中所述 $\rho$ 和 $V$ 的指代意义,  $\rho \times V = (\text{mg} \times \text{mL}) / \text{L} = \text{mg} \times 10^{-3} = \text{g} \times 10^{-6}$ , 因此, 等号右边式子的系数“ $10^{-4}$ ”应为“ $10^{-6}$ ”。指代意义“ $\omega(\text{Na})$ 或 $\omega(\text{K})$ ”应添加百分号“%”。指代意义“ $P$ ”应为“ $\rho$ ”。式(60)及部分指代意义应修正如下:

$$\omega(\text{Na}) \text{或} \omega(\text{K}) = \frac{\rho \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad (61)$$

式中,  $\omega(\text{Na})$ 或 $\omega(\text{K})$ —土壤中钠离子或钾离子的质量分数, %;  $\rho$ —从工作曲线查得的Na或K的浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

③《土壤学实验》<sup>[11]</sup>第168页“(五) 结果计算”:

$$\text{土壤水溶性K}^{+} \text{含量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{\rho(\text{K}^{+}) \times 50 \times ts \times 10^3}{m} \quad (62)$$

$$\text{土壤水溶性K}^{+} \text{含量}(\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{\text{K}^{+} \text{含量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})}{0.039} \quad (63)$$

$$\text{土壤水溶性Na}^{+} \text{含量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{\rho(\text{Na}^{+}) \times 50 \times ts \times 10^3}{m} \quad (64)$$

$$\text{土壤水溶性Na}^{+} \text{含量}(\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{\text{Na}^{+} \text{含量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})}{0.023} \quad (65)$$

式中,  $\rho(\text{K}^{+})$ 或 $(\text{Na}^{+})$ —钾或钠的质量浓度,  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ;  $ts$ —分取倍数(土壤浸出液总量/土壤浸出

液吸取量); 50—待测液体积, mL; 0.039 和 0.023—K<sup>+</sup>和 Na<sup>+</sup>的摩尔质量, kg·mol<sup>-1</sup>; *m*—土壤样品的烘干质量, g。

式(62)和式(64)的系数“10<sup>3</sup>”应为“10<sup>-3</sup>”。式(62)和式(64)等号右边式子在不乘系数“10<sup>3</sup>”时所得结果的单位为 (μg×mL)/(mL×g) = μg·g<sup>-1</sup>, 根据等号左边式子的单位“g·kg<sup>-1</sup>”, μg·g<sup>-1</sup>应换算为 g·kg<sup>-1</sup>, 两者之间的换算关系为 g·kg<sup>-1</sup> = μg·g<sup>-1</sup>×10<sup>-3</sup>。因此, 式(62)和式(64)的系数“10<sup>3</sup>”应为“10<sup>-3</sup>”。式(63)和式(65)中的“0.039”和“0.023”错误, 应为“0.39”和“0.23”, 其代表的含义为每 cmol K<sup>+</sup>和 Na<sup>+</sup>的质量 (g), 单位为 g·cmol<sup>-1</sup>。此时等号右边两部分相除的结果为 (g·kg<sup>-1</sup>)/(g·cmol<sup>-1</sup>) = cmol·kg<sup>-1</sup>, 与等号左边所表达的意义和单位一致。式(62)~式(65)和部分指代意义应修正如下:

$$\text{土壤水溶性K}^+\text{含量(g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{)} = \frac{\rho(\text{K}^+) \times 50 \times ts \times 10^{-3}}{m} \quad (66)$$

$$\text{土壤水溶性K}^+\text{含量(cmol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{K}^+\text{含量(g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{)}}{0.39} \quad (67)$$

$$\text{土壤水溶性Na}^+\text{含量(g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{)} = \frac{\rho(\text{Na}^+) \times 50 \times ts \times 10^{-3}}{m} \quad (68)$$

$$\text{土壤水溶性Na}^+\text{含量(cmol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Na}^+\text{含量(g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{)}}{0.23} \quad (69)$$

式中, 0.39 和 0.23—K<sup>+</sup>和 Na<sup>+</sup>的 cmol 质量, g·cmol<sup>-1</sup>。

④《土壤学实验与实习指导》<sup>[15]</sup>第 120 页“(四)结果计算”:

$$\text{K}^+\text{或Na}^+\text{(g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{)} = \frac{\rho \times V \times ts}{m} \times 1000 \quad (70)$$

式中, ρ—K<sup>+</sup>或 Na<sup>+</sup>的质量浓度, μg·mL<sup>-1</sup>; *ts*—分取倍数, 250 mL/20 mL; *V*—待测液体积, 50 mL; *m*—烘干土的质量, g。

式中的系数“1 000”应为“10<sup>-3</sup>”。具体原因解析同上文。式(70)应修正如下:

$$\text{K}^+\text{或Na}^+\text{(g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{)} = \frac{\rho \times V \times ts}{m} \times 10^{-3} \quad (71)$$

### (6) Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>

Ca<sup>2+</sup>含量计算公式有 7 本书出现错误, 占比 63.6%, Mg<sup>2+</sup>含量计算公式有 5 本书出现错误, 占比 45.5%, 下面对这些错误进行解析并提出修正措施。

①《土壤农业化学分析方法》<sup>[7]</sup>第 95 页“8.3.6 结果计算”:

$$S\left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}\right) = \frac{V_2 \times c}{m \times 10} \times 1000 \quad (72)$$

式中, *S*(1/2Ca<sup>2+</sup>)—土壤中钙离子的含量, cmol·kg<sup>-1</sup>; *V*<sub>2</sub>—滴定钙所消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL; *c*—EDTA 的浓度, mol·L<sup>-1</sup>; *m*—待测液相当的土样质量, g。

式中等号右边式子需乘“系数 2”。不乘 2 时, 等号右边式子计算出的是以 Ca<sup>2+</sup>为基本单元的浓度, 而等号左边式子表示的是以 1/2Ca<sup>2+</sup>为基本单元的浓度, 两者之间的换算关系为 1/2Ca<sup>2+</sup>浓度 = Ca<sup>2+</sup>浓度×2。因此等号右边式子需乘系数 2, 计算结果才能与等号左边所表达的意义和单位一致, 等式才成立。式(72)和相关指代意义应修正如下:

$$S\left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}\right) = \frac{V_2 \times c \times 2}{m \times 10} \times 1000 \quad (73)$$

式中, 2—将 mol (Ca<sup>2+</sup>) 换算成 mol (1/2Ca<sup>2+</sup>) 的系数。

同样地,《土壤学实验指导》<sup>[8]</sup>第 191 页“4.结果计算”中公式 *S*(1/2 Ca<sup>2+</sup>) 出现错误与式(72)相同, 具体原因解析及修正措施同式(72)。

②《土壤农化分析》(第三版)<sup>[6]</sup>第191页“9.4.2.4 结果计算”:

$$\text{土壤水溶性钙}(\frac{1}{2}\text{Ca})\text{含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\text{Ca}^{2+}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})}{0.020} \quad (74)$$

$$\text{土壤水溶性镁}(\frac{1}{2}\text{Mg})\text{含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\text{Mg}^{2+}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})}{0.0122} \quad (75)$$

式中, 0.020 和 0.0122— $1/2\text{Ca}^{2+}$ 和  $1/2\text{Mg}^{2+}$ 的摩尔质量,  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

式(74)和(75)中“0.020”和“0.0122”错误, 应为“0.20”和“0.122”, 其所代表含义为每  $\text{cmol } 1/2\text{Ca}^{2+}$ 和  $1/2\text{Mg}^{2+}$ 的质量(g), 单位为  $\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1}$ 。此时等号右边两部分相除的结果为  $(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) / (\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1}) = \text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 与等号左边所表达的意义和单位一致。式(74)、式(75)和指代意义应修正如下:

$$\text{土壤水溶性钙}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})\text{含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\text{Ca}^{2+}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})}{0.20} \quad (76)$$

$$\text{土壤水溶性镁}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})\text{含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\text{Mg}^{2+}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})}{0.122} \quad (77)$$

式中, 0.20 和 0.122—为  $1/2\text{Ca}^{2+}$ 和  $1/2\text{Mg}^{2+}$ 的  $\text{cmol}$  质量,  $\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1}$ 。

③《土壤学实验》<sup>[11]</sup>第166页“5.结果计算”:

$$\text{土壤水溶性钙}(\text{Ca}^{2+})\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\rho(\text{Ca}^{2+}) \times 50 \times ts \times 10^3}{m} \quad (78)$$

$$\text{土壤水溶性钙}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})\text{含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\text{Ca}^{2+}\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})}{0.020} \quad (79)$$

$$\text{土壤水溶性镁}(\text{Mg}^{2+})\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\rho(\text{Mg}^{2+}) \times 50 \times ts \times 10^3}{m} \quad (80)$$

$$\text{土壤水溶性镁}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})\text{含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\text{Mg}^{2+}\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})}{0.0122} \quad (81)$$

式中,  $\rho(\text{Ca}^{2+})$  或  $\rho(\text{Mg}^{2+})$ —钙或镁的质量浓度,  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ;  $ts$ —分取倍数(土壤浸出液总量/土壤浸出液吸取量); 50—待测液体积, mL; 0.020 和 0.0122— $1/2\text{Ca}^{2+}$ 和  $1/2\text{Mg}^{2+}$ 的摩尔质量,  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $m$ —土壤样品的烘干质量, g。

式(78)和式(80)中系数“ $10^3$ ”应为“ $10^{-3}$ ”。公式等号右边式子在不乘系数“ $10^3$ ”时所得结果的单位为  $(\mu\text{g}\times\text{mL}) / (\text{mL}\times\text{g}) = \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 根据等号左边式子的单位“ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ”, 则  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  应换算为  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 两者之间的换算关系为  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} = \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\times 10^{-3}$ 。因此, 式(78)和(80)中的系数“ $10^3$ ”应为“ $10^{-3}$ ”。式(79)和式(81)中“0.020”和“0.0122”错误, 应为“0.20”和“0.122”, 具体原因解析同上文。式(78)~式(81)和相关指代意义应修正如下:

$$\text{土壤水溶性钙}(\text{Ca}^{2+})\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\rho(\text{Ca}^{2+}) \times 50 \times ts \times 10^{-3}}{m} \quad (82)$$

$$\text{土壤水溶性钙}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})\text{含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\text{Ca}^{2+}\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})}{0.20} \quad (83)$$

$$\text{土壤水溶性镁}(\text{Mg}^{2+})\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\rho(\text{Mg}^{2+}) \times 50 \times ts \times 10^{-3}}{m} \quad (84)$$

$$\text{土壤水溶性镁}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})\text{含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\text{Mg}^{2+}\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})}{0.122} \quad (85)$$

式中, 0.20 和 0.122— $1/2\text{Ca}^{2+}$ 和  $1/2\text{Mg}^{2+}$ 的  $\text{cmol}$  质量,  $\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1}$ 。

④《土壤检验技术》<sup>[12]</sup>第81页“4.结果计算”:

$$\text{土壤水溶性钙}(\text{Ca}^{2+})\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\rho(\text{Ca}^{2+}) \times 50ts \times 10^3}{m} \quad (86)$$

$$\text{土壤水溶性镁}(\text{Mg}^{2+})\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\rho(\text{Mg}^{2+}) \times 50ts \times 10^3}{m} \quad (87)$$

式中,  $\rho(\text{Ca}^{2+})$ ,  $\rho(\text{Mg}^{2+})$ —钙或镁的质量浓度,  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ;  $ts$ —分取倍数; 50—待测液体积, mL;  $m$ —土壤样品的质量, g。

式(86)和式(87)中系数“ $10^3$ ”应为“ $10^{-3}$ ”。具体原因解析同上文。式(86)和式(87)应修正如下:

$$\text{土壤水溶性钙}(\text{Ca}^{2+})\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\rho(\text{Ca}^{2+}) \times 50 \times ts \times 10^{-3}}{m} \quad (88)$$

$$\text{土壤水溶性镁}(\text{Mg}^{2+})\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\rho(\text{Mg}^{2+}) \times 50 \times ts \times 10^{-3}}{m} \quad (89)$$

⑤《土壤分析技术指南》<sup>[14]</sup>第102页“D.结果计算”:

$$\text{Ca}^{2+}[\text{mmol}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})\cdot\text{kg}^{-1}] = \frac{c \times V_2 \times D}{m} \times 1000 \quad (90)$$

$$\text{Mg}^{2+}[\text{mmol}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})\cdot\text{kg}^{-1}] = \frac{c \times (V_1 - V_2) \times D}{m} \times 1000 \quad (91)$$

式中,  $V_1$ 和 $V_2$ —滴定 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 总量和 $\text{Ca}^{2+}$ 所消耗EDTA标准溶液的体积, mL;  $c$ —EDTA标准溶液浓度,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $D$ —分取倍数, 250/25;  $m$ —风干土样的质量, g; 1000—g换算成kg的系数。

式(90)和式(91)等号右边式子需乘“系数2”。具体原因解析同前文。式(90)、式(91)和相关指代意义应修正如下:

$$\text{Ca}^{2+}[\text{mmol}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})\cdot\text{kg}^{-1}] = \frac{c \times V_2 \times D \times 2}{m} \times 1000 \quad (92)$$

$$\text{Mg}^{2+}[\text{mmol}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})\cdot\text{kg}^{-1}] = \frac{c \times (V_1 - V_2) \times D \times 2}{m} \times 1000 \quad (93)$$

式中, 2—将 $\text{mol}(\text{Ca}^{2+})$ 或 $\text{mol}(\text{Mg}^{2+})$ 换算成 $\text{mol}(1/2\text{Ca}^{2+})$ 或 $\text{mol}(1/2\text{Mg}^{2+})$ 的系数。

⑥《土壤学实验与实习指导》<sup>[15]</sup>有2处错误:

(A)第116页“(四)结果计算”:

$$\text{Ca}^{2+}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{cV_2 \times 2 \times ts}{m} \times 1000 \quad (94)$$

$$\text{Mg}^{2+}(\frac{1}{2}\text{Mg})(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{c(V_1 - V_2) \times 2 \times ts}{m} \times 1000 \quad (95)$$

式中,  $V_1$ —滴定 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 含量时所用的EDTA体积, mL;  $V_2$ —滴定 $\text{Ca}^{2+}$ 时所用的EDTA体积, mL;  $c$ —EDTA标准溶液的浓度,  $\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ ;  $ts$ —分取倍数, 250 mL/20 mL;  $m$ —烘干土壤样品的质量, g; 2—每克分子浓度换算为当量浓度的系数; 0.020—每毫克当量 $\text{Ca}^{2+}$ 的克数; 0.0122—每毫克当量 $\text{Mg}^{2+}$ 的克数。

指代意义“ $c$ ”中“ $\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ ”错误, 应为“ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ”; 指代意义中“克分子浓度、当量浓度、毫克当量”均为应废除的量, 应修正为国际单位制。式(94)和式(95)等号右边式子的系数“1000”应为“100”。结合修正后“ $c$ ”的单位“ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ”, 公式等号右边式子在不乘系数“1000”时所得结果的单位为 $(\text{mol}\times\text{mL}) / (\text{L}\times\text{g}) = \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 当将其与等号左边式子单位 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 保持一致时需乘系数100, 即 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = \text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1} \times 100$ , 因此式(94)和式(95)中系数“1000”应为“100”。

式(94)、式(95)和部分指代意义应修正如下:

$$\text{Ca}^{2+}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{cV_2 \times 2 \times ts}{m} \times 100 \quad (96)$$

$$\text{Mg}^{2+}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{c(V_1 - V_2) \times 2 \times ts}{m} \times 100 \quad (97)$$

式中,  $c$ —EDTA 标准溶液的浓度,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 2—将  $\text{mol}(\text{Ca}^{2+})$  和  $\text{mol}(\text{Mg}^{2+})$  换算为  $\text{mol}(1/2\text{Ca}^{2+})$  和  $\text{mol}(1/2\text{Mg}^{2+})$  的系数; 0.020—每  $\text{mol}(1/2\text{Ca}^{2+})$  的质量,  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 0.0122—每  $\text{mol}(1/2\text{Mg}^{2+})$  的质量,  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(B) 第 118 页“(四) 结果计算”:

$$\text{Ca}^{2+}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{c}{0.020} \quad (98)$$

$$\text{Ca}^{2+}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{c \times V \times ts}{m} \times 1000 \quad (99)$$

$$\text{Mg}^{2+}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\rho}{0.0122} \quad (100)$$

$$\text{Mg}^{2+}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\rho \times V \times ts}{m} \times 1000 \quad (101)$$

式中,  $V$ —待测液体积, 50 mL;  $V_2$ —滴定  $\text{Ca}^{2+}$  时所用的 EDTA 体积, mL;  $c$ — $\text{Ca}^{2+}$  的质量浓度,  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ;  $\rho$ — $\text{Mg}^{2+}$  的质量浓度,  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ;  $ts$ —分取倍数, 250 mL/20 mL;  $m$ —烘干土壤样品的质量, g; 0.020—每毫克当量  $\text{Ca}^{2+}$  的克数; 0.0122—每毫克当量  $\text{Mg}^{2+}$  的克数。

式(98)~式(101)错误, 根据公式等号右边所给出的式子进行计算无法得到等号左边的计算结果。部分指代意义存在错误, 指代意义中的“ $V_2$ ”在式(98)~式(101)中不涉及, 应删除; “毫克当量”为应废除的量, 应修正为国际单位制。根据文中所述原子吸收分光光度法测定钙和镁的实验步骤和实验原理, 式(98)~式(101)和部分指代意义应修正如下:

$$\text{Ca}^{2+}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{c \times V \times ts}{m \times 10^3 \times 200} \times 1000 \quad (102)$$

$$\text{Ca}^{2+}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{c \times V \times ts \times 0.20}{m \times 10^3 \times 200} \times 1000 \quad (103)$$

$$\text{Mg}^{2+}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\rho \times V \times ts}{m \times 10^3 \times 122} \times 1000 \quad (104)$$

$$\text{Mg}^{2+}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\rho \times V \times ts \times 0.122}{m \times 10^3 \times 122} \times 1000 \quad (105)$$

式中,  $10^3$ —将 mL 换算为 L 的系数; 200—每  $\text{cmol} 1/2\text{Ca}^{2+}$  的质量,  $\text{mg}\cdot\text{cmol}^{-1}$ ; 122—每  $\text{cmol} 1/2\text{Mg}^{2+}$  的质量,  $\text{mg}\cdot\text{cmol}^{-1}$ ; 0.20—每  $\text{cmol} 1/2\text{Ca}^{2+}$  的质量,  $\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1}$ ; 0.122—每  $\text{cmol} 1/2\text{Mg}^{2+}$  的质量,  $\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1}$ ; 1000—换算为每 1 kg 土壤中钙、镁含量的系数。

## 2.4 出错种类归纳分析

根据上述各指标的出错特点和出错原因解析, 将出错种类归纳为系数 2、换算系数、公式、指代意义和公式不规范 5 种类型, 归纳分析结果见表 3。由表 3 可以看出, 5 种出错种类中, 换算系数出错次数最高, 31 处, 占比 45.6%; 其次为公式, 13 处, 占比 19.1%; 最低的是系数 2, 4 处, 占比 5.88%。9 个指标共出错 68 次, 其中  $\text{HCO}_3^-$  出错次数最高, 为 11 处, 占比 16.2%; 其次为  $\text{Ca}^{2+}$ , 10 处, 占比 14.7%; 最低的是可溶性盐总量和  $\text{Cl}^-$ , 4 处, 占比 5.88%。

表 3 各指标出错特征及所占比例

Table 3 Error characteristics and percentage of 9 indexes

排名	指标	出错次数	出错次数占比	出错种类 Error category
----	----	------	--------	---------------------

Ranking	Index	Error No.	Percentage of error No./%	系数 2	换算系数	公式	指代意义	公式不规范
1	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	11	16.2	0	3	6	0	2
2	Ca <sup>2+</sup>	10	14.7	3	5	2	0	0
3	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9	13.2	0	4	1	1	3
4	Mg <sup>2+</sup>	8	11.8	1	5	2	0	0
4	K <sup>+</sup>	8	11.8	0	4	0	4	0
4	Na <sup>+</sup>	8	11.8	0	4	0	4	0
5	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6	8.82	0	3	1	0	2
6	盐总量	4	5.88	0	0	1	2	1
6	Cl <sup>-</sup>	4	5.88	0	3	0	1	0
出错种类次数 Error category No./次				4	31	13	12	8
出错种类占比 Percentage of error category No./%				5.88	45.6	19.1	17.6	11.8

通过对 9 个指标计算公式出错特征的归纳分析, 将易出错单位换算关系汇总至表 4, 以便读者更好地参考改进。

表 4 各单位之间换算关系

**Table 4** Conversion relationships of various units

指标 Index	换算关系 Conversion relationship
盐总量	$\text{总量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})=(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}+\text{K}^{+}+\text{Na}^{+})(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})+(\text{CO}_3^{2-}+\text{HCO}_3^{-}+\text{Cl}^{-}+\text{SO}_4^{2-})(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$ $\text{总量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1})=(1/2\text{Ca}^{2+}+1/2\text{Mg}^{2+}+\text{K}^{+}+\text{Na}^{+})(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1})+(1/2\text{CO}_3^{2-}+\text{HCO}_3^{-}+\text{Cl}^{-}+1/2\text{SO}_4^{2-})(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1})$
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1})\times(\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1})=\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}=\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}\times 1\ 000$ $1/2\text{CO}_3^{2-}(\text{mol}/\text{cmol}/\text{mmol})\text{浓度}=\text{CO}_3^{2-}(\text{mol}/\text{cmol}/\text{mmol})\text{浓度}\times 2$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1})\times(\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1})=\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ $(\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1})\times 1\ 000=\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ $(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})/(\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1})=\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}=\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}\times 1\ 000$ $(\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1})\times(\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1})=\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ $1/2\text{SO}_4^{2-}(\text{mol}/\text{cmol}/\text{mmol})\text{浓度}=\text{SO}_4^{2-}(\text{mol}/\text{cmol}/\text{mmol})\text{浓度}\times 2$
Cl <sup>-</sup>	$(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1})\times(\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1})=\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}=\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}\times 1\ 000$
K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup>	$\text{mg}\times 10^{-3}=\text{g}\times 10^{-6}$ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}=\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\times 10^{-3}$ $(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})/(\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1})=\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$
Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	$(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})/(\text{g}\cdot\text{cmol}^{-1})=\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}=\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\times 10^{-3}$ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}=\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}\times 100$

$$1/2\text{Ca}^{2+}(\text{mol}/\text{cmol}/\text{mmol})\text{浓度}=\text{Ca}^{2+}(\text{mol}/\text{cmol}/\text{mmol})\text{浓度}\times 2$$

$$1/2\text{Mg}^{2+}(\text{mol}/\text{cmol}/\text{mmol})\text{浓度}=\text{Mg}^{2+}(\text{mol}/\text{cmol}/\text{mmol})\text{浓度}\times 2$$

### 3 讨论

#### 3.1 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 含量计算公式标准酸体积易出错原因

通过上述研究可知, 9 个指标计算公式中,  $\text{HCO}_3^-$  含量计算公式出错率最高, 且主要集中在标准酸体积的计算中。经过对 12 本书所述滴定实验操作步骤的统计分析发现, 在采用双指示剂-中和滴定法时  $V_1$  和  $V_2$  是分段记录的, 即  $V_2$  不包含  $V_1$ ; 在采用电位滴定法时  $V_2$  是连续记录的, 即  $V_2$  包含  $V_1$ 。记录标准酸体积方式的不同与两种滴定方法的具体实验操作步骤有关, 在采用双指示剂-中和滴定法时一般采用手动滴定, 即在进行滴定工作时需先将滴定管中的标准酸体积调至刻度 0, 接着开始滴定, 至滴定终点时记录所消耗标准酸体积。为了尽量减小从滴定管上读取数据时产生的误差, 即使在连续的两步滴定操作步骤中也要求在每一步滴定之前均需将标准酸体积调节至滴定管刻度 0 处, 因此  $V_1$  和  $V_2$  是两个独立体积,  $V_2$  不包含  $V_1$ 。在采用电位滴定法时采用的是自动电位计 (或以酸度计代替), 滴定终点的判定是通过设定具体的 pH, 整个滴定过程存在连续性, 即在电位计数据输出终端输出的  $V_1$  和  $V_2$  之间存在关联性,  $V_2$  包含  $V_1$ 。

$\text{CO}_3^{2-}$  含量计算公式中错误将  $2V_1$  写成了  $V_1$ 。当以标准酸滴定土壤浸提液中的  $\text{CO}_3^{2-}$  时,  $\text{CO}_3^{2-}$  的中和反应是分两步进行的, 至第一步滴定终点时, 浸提液中的  $\text{CO}_3^{2-}$  转化为了  $\text{HCO}_3^-$ , 此时消耗的标准酸体积为  $V_1$ 。至第二步滴定终点时, 浸提液中原本存在的  $\text{HCO}_3^-$  和经第一步转化来的  $\text{HCO}_3^-$  均被中和完毕, 此过程中, 经第一步  $\text{CO}_3^{2-}$  转化来的  $\text{HCO}_3^-$  所消耗的标准酸体积与  $V_1$  相同, 即土壤浸提液中的  $\text{CO}_3^{2-}$  在两步滴定中分别以  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  两种形态发生中和反应, 所消耗标准酸体积为  $V_1+V_1=2V_1$ 。因此, 在计算浸提液中  $\text{CO}_3^{2-}$  含量时, 所消耗的标准酸体积是  $2V_1$ , 不是  $V_1$ 。

#### 3.2 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 含量计算公式系数 2 易出错原因

易出错原因在于未弄清系数 2 在以 mol/cmol/mmol 为单位时两种不同基本单元化学式换算中的作用。当将  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Mg}^{2+}$ ) (mol/cmol/mmol) 浓度以  $1/2\text{Ca}^{2+}$  ( $1/2\text{Mg}^{2+}$ ) (mol/cmol/mmol) 浓度表示时, 两者之间的换算关系为  $1/2\text{Ca}^{2+}$  ( $1/2\text{Mg}^{2+}$ ) (mol/cmol/mmol) 浓度 =  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Mg}^{2+}$ ) (mol/cmol/mmol) 浓度  $\times 2$ , 两者之间的换算系数是 2, 不是 1。本研究之所以将系数 2 作为一种错误种类单独列出来, 是因为需要强调一下系数“2”的意义, 让大家对“2”的含义有更深层次的理解, 避免工作中类似错误的再次发生。实际工作中, 2 价的阴阳离子均有可能发生此类错误, 据此着重强调一下, 在公式推导中, 需要科技工作者根据反应原理仔细斟酌各反应物之间的化学计量关系, 准确给出相应的计算公式。

#### 3.3 为什么有 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 两种表示单位?

本研究涉及固体试样和液体试样 2 种状态样品待测组分含量的表示方法。固体试样待测组分的含量通常以质量分数表示, 百分比符号“%”是质量分数的一种表示方法, 可理解为“ $\times 10^{-2}$ ”; 当待测组分含量非常低时, 可用  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$  等来表示<sup>[18]</sup>。液体试样待测组分含量的表示方式具体到本研究中, 主要涉及物质的量浓度和质量摩尔浓度。两者的具体定义为: ①物质的量浓度: 表示待测组分的物质的量除以试液的体积, 常用单位为  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; ②质量摩尔浓度: 表示待测组分的物质的量除以溶剂的质量, 常用单位为  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[18]</sup>。本研究中的土壤属于固体试样, 其待测组分可用质量分数、 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$  等来表示。随着国际和我国单位制度的改革, 以“%”表示的质量分数被逐渐废除, 常用的是以  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$  等为单位的表示方法。根据盐碱土中可溶性盐总量和离子含量的数值范围,  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  是其合适的单位表达形式。

根据固体试样和液体试样待测组分含量的表示方法,  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  属于液体试样待测组分的质量摩尔浓度 ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 表示方法, 考虑到盐碱土中可溶性盐总量和离子含量的数值范围, 常将  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  以  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的形式表示。而根据上述质量摩尔浓度的定义, 其表示的意义为待测组分的物质的量除

以溶剂的质量, 如果应用到本研究中, 其所要表达的含义为可溶性盐离子的物质的量除以土壤的质量, 土壤此时的作用相当于溶剂, 但实际上土壤的一些理化性质使其并不严格符合溶剂的含义, 例如它不是惰性物质, 土壤颗粒可以和可溶性盐离子发生土壤化学反应等。因此, 笔者认为, 应将  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  认为是固体试样中待测组分含量的一种表达形式, 例如可以将以  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$  等单位换算为以  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  等的单位表达形式。需要强调的是, 换算过程必须考虑物质的基本单元, 表达形式必须标明基本单元的化学式。国家技术监督局的李慎安<sup>[19]</sup>对  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  这一单位的表达形式作过详细阐述, 他认为“在给定制系统中的某基本单元之物质的量除以该系统的总质量, 用以表达该系统中这一基本单元的含量, 有时也是要用到的。这时, 其单位与质量摩尔浓度的单位一样, 也是  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。但是, 这里所提到的量不同于质量摩尔浓度, 但其量纲是相同的。当前的问题在于这个量至今在 ISO 中未标准化, 没有标准化的名称与符号。因此, 一般最好避免使用, 必要时作较完整的叙述以免与质量摩尔浓度混淆。”

为什么在可溶性盐总量和离子组分的测定和表达中需要  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  这一单位的存在呢? 这主要基于盐碱土的分类和分级原则。根据我国的实际情况, 王遵亲等<sup>[1]</sup>提出, 确定全国盐渍土类型的方法可采用按阴离子毫克当量占其总量百分率方法来划分。毫克当量属于旧制单位, 是全国推行法定计量单位前的使用单位, 盐渍土中各离子含量以毫克当量 $\cdot$ 100 克土 $^{-1}$  表示。我国要求在 1990 年底以前, 全国各行业全面完成向法定计量单位的过渡<sup>[20]</sup>。全国推行法定计量单位以后, 毫克当量/100 克土换算为厘摩尔 $\cdot$ 千克土 $^{-1}$  ( $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。在实际研究中, 通常需要将盐碱土按照盐的化学成分和含盐量两者结合的方式综合评价盐碱土的类型、级别、危害程度较大的盐离子种类及其含量等, 以便在进行盐碱化土壤改良时可以采取针对性的措施。在此过程中, 当将盐碱土按照盐的化学成分进行分类时需使用以  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  表示的盐离子含量, 当将其按照含盐量进行分级时需使用以  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  表示的盐离子含量。此外, 当将各种离子进行成盐计算时需遵循阳离子与阴离子以等当量方式的结合原则, 需要使用以  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  表示的盐离子含量。因此, 盐碱土研究中全盐量及其离子组分含量以  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  两种单位表示是由其研究意义决定的, 两种表示方式均有其存在意义。

### 3.4 土壤可溶性盐与土壤交换性能研究中 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的区别何在?

在有关土壤学相关研究中, 除了可溶性盐及其组分的研究中使用到单位  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 土壤交换性能研究中的通用单位也为  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤交换性能研究中涉及到单位为  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的指标有阳离子交换量 (CEC)、有效阳离子交换量 (ECEC)、交换性盐基 [ $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  ( $1/2\text{Ca}^{2+}$ )、 $\text{Mg}^{2+}$  ( $1/2\text{Mg}^{2+}$ )] 含量、交换性  $\text{H}^+$  含量、交换性  $\text{Al}^{3+}$  ( $1/3\text{Al}^{3+}$ ) 含量和碱化土壤交换性  $\text{Na}^+$  含量等。这些指标的单位均需以  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  表示, 因为它们的提取是基于适宜的交换剂与土壤表面吸附的阳离子进行等当量交换的原则进行的, 其单位  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  代表的含义是每千克土壤所含相关代换性阳离子的厘摩尔数 (按一价离子计), 常用的表示方式有  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\text{cmol}_{(+)}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $\text{cmol}_c\cdot\text{kg}^{-1}$  等。对土壤可溶性盐与土壤交换性能研究中相关指标的提取、测试分析及计算过程进行比较可以发现, 当以  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  为单位表示相关指标时, 两者之间的意义相似, 均是代表每千克土壤所含相关阳离子的厘摩尔数 (按一价离子计)。但需加以区别的是, 两者所代表的基本含义不同。根据盐碱土的性质, 土壤可溶性盐主要指可溶于水的钠、钙、镁的氯化物或硫酸盐和碳酸盐及重碳酸盐等<sup>[7]</sup>; 可溶性盐测定中所用的浸提剂为水, 浸提的原理是基于可溶性盐分易溶于水的性质<sup>[21]</sup>。根据土壤交换性能的定义<sup>[21]</sup>, 不同指标所使用的交换剂和需要的相应实验条件是不同的, 交换原理是基于交换剂中起作用的阳离子与土壤表面所吸附的相应阳离子之间的离子交换作用, 土壤和阳离子的种类和性质决定了所需交换剂的种类和性质, 其单位以  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  表示, 主要基于一价阳离子的等当量交换原则, 在实际应用中一般需要将  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  标注为  $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\text{cmol}_{(+)}\cdot\text{kg}^{-1}$  或  $\text{cmol}_c\cdot\text{kg}^{-1}$  等形式以强调其所要表达的具体含义。

此外, 土壤交换性能中的很多计算公式也同样涉及到可溶性盐及其组分中相同的参数, 如单位  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的意义、系数 2 以及高价阳离子的表示形式 (如  $\text{Ca}^{2+}$  以  $1/2\text{Ca}^{2+}$  表示、 $\text{Mg}^{2+}$  以  $1/2\text{Mg}^{2+}$  表示、交换性  $\text{Al}^{3+}$  以  $1/3\text{Al}^{3+}$  表示), 但交换性能中的计算公式却几乎没有错误。其原因应该是土壤交换性

能中对相关测试指标和其表示单位所代表的具体含义讲述透彻,使研究者能理解清楚,所以出错几率大大降低。而在可溶性盐及其组分的测定和计算中,牵涉到  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  两种不同单位的表达方式,但又未将它们所代表的具体含义阐述明白,所以导致诸多错误的出现。

### 3.5 土壤样品是风干还是烘干?

笔者在进行本研究时发现,实验中所使用的土壤样品既有风干土,也有烘干土,12本书中,8本选择的是风干土,占比66.7%;4本选择的是烘干土,占比33.3%。鉴于相对于烘干过程,风干对土壤性状的影响要小,所以建议土壤分析实验中选用风干土(特殊要求的除外)。如果时间十分紧急,来不及对土壤进行风干而不得不采用烘干过程,建议烘干温度介于  $35^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$  之间<sup>[22]</sup>,以减轻烘干过程对土壤性质的影响。

### 3.6 教学或参考过程中应对公式进行推导

对于本研究所涉及的专业书籍会出现如此多的公式错误,笔者是很震惊和诧异的。本研究上述错误的出现反映出在目前教学过程中对公式推导过程的严重疏忽,以及对专业书籍质疑精神的严重弱化。希望相关单位在教书育人过程中应加强对这两方面工作的重视。

## 4 结论

土壤可溶性盐及其组分计算公式中存在的诸多错误会导致可溶性盐总量和阴阳离子含量计算结果错误,从而进一步影响对盐碱土的正确分类分级。土壤可溶性盐计算公式存在以  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  两种单位表达形式,在公式中应标明离子的基本单元化学式,以免造成混淆; $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^{-}$ 公式出错主要原因在于未弄清楚两步滴定过程中所消耗标准酸体积所代表的具体含义及两者之间的关系,单位之间的换算系数出错为另一主要原因; $\text{SO}_4^{2-}$ 公式出错原因主要为单位之间的换算系数,其次为基本单元表达式; $\text{Cl}^{-}$ 、 $\text{K}^{+}$ 和 $\text{Na}^{+}$ 公式出错原因主要集中于单位之间的换算系数; $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 公式出错原因主要集中于单位之间的换算系数,其次为基本单元之间的换算系数2。希望本研究提出的纠正措施能引起科技工作者和相关部门的足够重视并得到及时改进,以避免类似错误的发生。

致谢 感谢中国科学院南京土壤研究所杨金玲研究员在相关概念理解中给予的帮助和建议!

## 参考文献 (References)

- [1] Wang Z Q, Zhu S Q, Yu R P, et al. Salt-affected soils in China[M]. Beijing: Science Press, 1993. [王遵亲, 祝寿泉, 俞仁培, 等. 中国盐渍土[M]. 北京: 科学出版社, 1993.]
- [2] Setia R, Gottschalk P, Smith P, et al. Soil salinity decreases global soil organic carbon stocks[J]. Science of the Total Environment, 2013, 465: 267-272.
- [3] Feng G Y, Zhang Q, Qi H, et al. Temporal and spatial variation of soil moisture and salinity and its effect on photosynthetic production of cotton in coastal saline-alkali land[J]. Acta Pedologica Sinica, 2019, 56(4): 1012-1022. [冯国艺, 张谦, 祁虹, 等. 滨海盐碱地水盐时空变化特征及对棉花光合生产的影响[J]. 土壤学报, 2019, 56(4): 1012-1022.]
- [4] Wang J L, Huang X J, Zhong T Y, et al. Review on sustainable utilization of salt-affected land[J]. Acta Geographica Sinica, 2011, 66(5): 673-684. [王佳丽, 黄贤金, 钟太洋, 等. 盐碱地可持续利用研究综述[J]. 地理学报, 2011, 66(5): 673-684.]
- [5] Brady N C, Weil R R. The nature and properties of soils[M]. 14th ed. Li B G, Xu J M. Trans. Beijing: Science Press, 2019. [尼尔·布雷迪, 雷·韦尔. 土壤学与生活(原书第十四版)[M]. 李保国, 徐建明, 译. 北京: 科学出版社, 2019.]
- [6] Bao S D. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. 3rd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2000. [鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 第3版. 北京: 中国农业出版社, 2000.]
- [7] Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. [鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.]
- [8] Lin D Y. Experimental guidance of pedology[M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 2004. [林大仪. 土壤学实验指导[M]. 北京: 中国林业出版社, 2004.]

- [9] Du S, Gao X Z. Technical specification for soil analysis[M]. 2nd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2006. [杜森, 高祥照. 土壤分析技术规范[M]. 第2版. 北京: 中国农业出版社, 2006.]
- [10] Zhang H. Empirical approaches on soil environment[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2009. [张辉. 土壤环境学实验教程[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2009.]
- [11] Lü Y Z, Li B G. Soil experiments[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2010. [吕贻忠, 李保国. 土壤学实验[M]. 北京: 中国农业出版社, 2010.]
- [12] Xiao S M. Soil testing technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011. [肖珊美. 土壤检验技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.]
- [13] Zhang G L, Gong Z T. Soil survey laboratory methods[M]. Beijing: Science Press, 2012. [张甘霖, 龚子同. 土壤调查实验室分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 2012.]
- [14] Zheng B Z. Technical guide for soil analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2012. [郑必昭. 土壤分析技术指南[M]. 北京: 中国农业出版社, 2012.]
- [15] Chi C M, Bu D S, Zhang C L. Soil experiments and practice guidance[M]. Chengdu: Southwest Jiaotong University Press, 2016. [迟春明, 卜东升, 张翠丽. 土壤学实验与实习指导[M]. 成都: 西南交通大学出版社, 2016.]
- [16] Zha T G. Soil physicochemical analysis[M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 2017. [查同刚. 土壤理化分析[M]. 北京: 中国林业出版社, 2017.]
- [17] Yu S Y, Zeng Y H. Soil and fertilizer science[M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2018. [余胜尤, 曾燕红. 土壤肥料[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2018.]
- [18] Wuhan University. Analytical chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2000. [武汉大学. 分析化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.]
- [19] Li S A. Common amount and unit in chemical engineering major (Part III): Concentration and concentration of amount of substance [J]. Chemical Industry Standardization & Quality Supervision, 1991, 11(3): 29-30. [李慎安. 化工专业常用量和单位(之三)浓度与质量摩尔浓度[J]. 化工标准化与质量监督, 1991, 11(3): 29-30.]
- [20] Li T Q. Application problems of legal unit of measurement in soil and agricultural chemistry analysis [J]. Soils and Fertilizers, 1990(6): 41-44. [李棠庆. 法定计量单位在土壤农化分析中的应用问题[J]. 土壤肥料, 1990(6): 41-44.]
- [21] Pansu M, Gautheyrou J. Handbook of soil analysis. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 2003.
- [22] Carter M R, Gregorich E G. Soil sampling and methods of analysis[M]. Florida: CRC Press, 2007.

(责任编辑: 檀满枝)