

重量法测定土壤水溶性盐总量的优化

刘丽丽¹ 马会芳^{1#} 占国艳¹ 潘晓威¹ 梁耀辉¹
欧阳小雪² 陈淑贤¹ 潘政^{1*} 叶剑芝^{1*}

- (1. 中国热带农业科学院 农产品加工研究所/农业农村部农产品加工
质量安全风险评估实验室(湛江), 广东 湛江 524001;
2. 天津市农业科学院 农产品质量安全与营养研究所, 天津 300381)

摘 要 土壤水溶性盐是表征土壤盐碱化程度的重要指标,也是评价耕地地力的重要参数,被纳入第三次全国土壤普查(“三普”)监测指标体系中。重量法是测定土壤水溶性盐总量的最常用方法,其测定过程易受多种因素影响,导致其测定结果不准。鉴于此,分别验证水溶性盐浸提和浸提液固液分离这两个过程对测定结果的影响,结果表明,浸提液固液分离是影响土壤水溶性盐总量测定准确度和精密度的主要因素。基于此进一步探究 4 种不同固液分离方式(布氏漏斗过滤、滤膜真空抽滤、离心、滤纸组合过滤)对测定结果的影响,结果表明,相较于其他方式,滤纸组合过滤测定结果准确度高,适用于土壤水溶性盐总量的测定。对改进后的重量法测定土壤水溶性盐总量进行方法学确认,结果表明,其检出限为 0.01 g/kg,测定下限为 0.04 g/kg;方法的准确度和精密度、适用范围等均符合相关要求。旨在为“三普”内业检测提供参考和借鉴,为全面摸清不同区域土壤水溶性盐含量水平及土壤盐渍化程度提供技术支撑。

关键词 第三次全国土壤普查;水溶性盐总量;重量法;方法验证

中图分类号: O655 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2023)06-0661-10

Optimization of Water-soluble Salt in Soil by Gravimetric Method

LIU Lili¹, MA Huifang^{1#}, ZHAN Guoyan¹, PAN Xiaowei¹, LIANG Yaohui¹,
OUYANG Xiaoxue², CHEN Shuxian¹, PAN Zheng^{1*}, YE Jianzhi^{1*}

- (1. Agricultural Products Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences(Zhanjiang),
Zhanjiang, Guangdong 524001, China;

2. Institute of Agricultural Product Quality, Safety and Nutrition, Tianjin Academy of Agricultural Sciences, Tianjin 300381, China)

Abstract As an important index to characterize the degree of soil salinization and an important parameter to evaluate the cultivated land productivity, soil water-soluble salt has been included in the 3rd National Soil Survey monitoring index system. Gravimetric method is the most primary method for the determination

收稿日期: 2023-04-23 **修回日期:** 2023-05-07

基金项目: 海南省自然科学基金资助项目(323QN289, 320QN327, 321QN0927, 221QN0923); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项项目(1630082022006)

作者简介: 刘丽丽, 女, 技师(二级), 主要从事产地环境监测与污染修复研究。E-mail: 1308942779@qq.com

共同第一作者: 马会芳, 女, 助理研究员, 主要从事产地环境监测与污染修复研究。E-mail: 923101126@qq.com

*** 通信作者:** 潘政, 男, 研究实习生, 主要从事产地环境监测与污染修复研究。E-mail: panzheng361@163.com

叶剑芝, 男, 副研究员, 主要从事食品质量安全与风险评估研究。E-mail: 1284938717@qq.com

引用格式: 刘丽丽, 马会芳, 占国艳, 等. 重量法测定土壤水溶性盐总量的优化[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(6): 661-670.

LIU Lili, MA Huifang, ZHAN Guoyan, et al. Optimization of Water-soluble Salt in Soil by Gravimetric Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(6): 661-670.

of water-soluble salt in soil, but many factors would have effects on the determination of water-soluble salt, which would result in inaccurate results. In view of this, experiments were designed to verify the effects of water-soluble salt extraction and liquid-solid separation on the determination results, respectively. It was proved that the separation of liquid-solid separation was the main factor affecting the accuracy and precision of the determination of water-soluble salt in soil. Furthermore, it was explored the influence of four different liquid-solid separation methods, including Brinell funnel filtration, filter membrane vacuum filtration, centrifugation and filter paper combination filtration, on the determination of water-soluble salt in soil. Compared with other methods, the result of filter paper combination filtration had high accuracy, which was suitable for the determination of water-soluble salt in soil. The limit of detection of water-soluble salt in soil by the improved gravimetric method was 0.01 g/kg, and the limit of quantitation was 0.04 g/kg. More detailed, the accuracy, precision and range of application of the improved gravimetric method meet the relevant requirements. The purpose of this paper is in order to provide reference for the 3rd National Soil Survey, and to provide technical support for the comprehensive understanding of soil water-soluble salt content level and soil salinization degree in different regions.

Keywords the 3rd National Soil Survey; water-soluble salt; gravimetric method; method validation

土壤水溶性盐是评价耕地地力的重要指标之一,也是表征土壤盐碱化程度的重要参数,同时还是限制作物生长的胁迫因子^[1-2]。盐土中含有大量水溶性盐类,影响作物生长;并且同一浓度的不同盐分危害作物的程度也不一样,严重时可导致作物绝收^[1]。我国盐渍土面积大、种类多,其中盐渍土总面积约为 5.5 亿亩(1 亿亩 = 66667 km²,下同),1.85 亿亩具有农业利用前景^[3-4]。为守住 18 亿亩耕地红线,相关部门实施了《关于加强盐碱地治理的指导意见》;并于 2015 年在中央“一号文件”提出“实施粮食丰产科技工程和盐碱地改造科技示范”^[3,5];2021 年世界土壤日的主题是“防止土壤盐渍化,提高土壤生产力”。这些都充分表明监测土壤水溶性盐的重要性与必要性,以摸清我国不同区域土壤水溶性盐含量水平及土壤盐渍化程度,为盐渍土的治理、改良和利用提供理论基础。

土壤水溶性盐总量是全国测土配方施肥、耕地质量保护与提升、耕地质量等级调查评价、农药化肥减量增效等项目的必测项;同时第二次、第三次全国土壤普查也将其纳入监测指标体系中^[6]。测定土壤水溶性盐总量的方法有重量法、比重计法、电导法、八大离子测定法、八大离子差减法^[7-8];其中重量法、电导法是最常用的主流方法。重量法因其准确度高、适用范围广而被广泛应用,但其操作繁琐、测量时间长^[9];国外则直接用电导率表示土壤的盐渍化程度^[10-11],电导法操作简便、工作量小、测试速度快,在一定程度上也被广泛应用。大量研究表明在一定的浓度范围内,土壤全盐量与土壤浸提液电导

率呈显著正相关关系^[6,12-15];但随着全盐量的增加,土壤全盐量和电导率呈现一定的非线性关系,并且以土壤全盐量为阈值的分段函数拟合效果优于一次函数和二次函数^[12]。此外,潘洁等^[16]开展了野外饱和土浆法快速测定土壤含盐量的研究,结果表明野外饱和土浆法与土壤全盐量之间呈现分段极显著正相关关系,并且野外饱和土浆法推算出的土壤含盐量与质量法实测的土壤含盐量有很好的吻合性。王立艳等^[8]探究了重量法、八大离子测定法和八大离子差减法对土壤含盐量测定结果的影响,八大离子测定法的结果不仅高于差减法,并且更接近质量法的测定结果。高仁先^[17]利用土壤浸出液的主要阴离子总量计算土壤盐分总量的方法,并进行验证,结果表明该法精度高、适用范围广。上述不同的测定方法均操作繁琐、耗时长,电流-电压四端法、电磁感应法、盐分传感器监测法、四电极法、磁感应电导率盐分传感器、时域反射仪、高光谱遥感、卫星遥感等均可用于土壤盐分快速测定,并且获得的效果良好^[9,18-21]。

第三次全国土壤普查(“三普”)意义重大,并且土壤水溶性盐总量是表征耕地地力、土壤盐渍化重要指标,因此必须统一监测指标的检测方法,使其满足“三普”数据的真实性、可靠性、可溯源等要求,同时应符合适用性、普及性、技术文件等相关要求。土壤中水溶性盐的测定,对了解盐分、对种子发芽和作物生长的影响及拟订改良措施具有指导意义^[1]。针对土壤水溶性盐总量测定不准,前人研究了水土比、振荡时间、浸提方式等对土壤水溶性盐总量测定结

果影响^[14],在此基础上,本文设计试验验证水溶性盐浸提和固液分离这两个过程对测定结果的影响,分别探究布氏漏斗过滤、滤膜真空抽滤、离心、滤纸组合过滤对土壤水溶性盐总量测定准确度和精密度的影响,以优选出最适的固液分离方式,提高测试结果的可信度。结合本实验室在“三普”内业检测试点工作中的经验,以期“三普”内业检测提供参考和借鉴,为全面摸清不同区域土壤水溶性盐含量水平及土壤盐渍化程度提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

AUY220 电子天平(岛津,感量 0.000 1 g)、DTT-A1000 电子天平(福州华志,感量 0.01 g)、电热恒温干燥箱(BINDER, ED 53)、隔膜真空泵(津腾, GM-0.33 II)、火焰光度计(上海仪电, 6410)、离心机(日立, CR22G III)。

过氧化氢(H_2O_2)、硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ 均为分析纯、滤纸、滤膜(0.45 μm , 水系)。

中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制的土壤有效态成分分析质控标准物质广东砂土(ASA-6b-CZ)、黑龙江黑土(ASA-7a-CZ)、陕西黄土(ASA-9a-CZ), 定值日期为 2022 年 4 月, 有效期均为 5 年, 现均在有效期内。

钠、钾混合标准溶液:将市售有证钠标准溶液($\rho=1\,000\text{ mg/L}$)、钾标准溶液($\rho=1\,000\text{ mg/L}$)等体积混合, 摇匀即为 500 mg/L 钠、钾混合标准溶液。

硫酸铝溶液(0.10 mol/L): 34.0 g 硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ 溶于水, 稀释至 1 L, 摇匀。

1.2 实验方法

森林土壤水溶性盐分参考 LY/T 1251—1999 测定。用台秤准确称取通过 2 mm 筛孔的风干土样 50.0 g, 放入干燥的 500 mL 锥形瓶中。用量筒准确加入无二氧化碳的纯水 250 mL, 加塞, 振荡 3 min。按土壤悬浊液是否易滤清的情况过滤, 以获得清亮的浸出液, 滤液用干燥锥形瓶承接。全部滤完后, 将滤液充分摇匀, 塞好, 供测定用。

吸取完全清亮的土壤浸出液 50 mL, 放入已知质量的玻璃蒸发皿中, 在水浴上蒸干。小心地用皮头滴管加入少量 10%~15% H_2O_2 , 转动蒸发皿, 使与残渣充分接触, 继续蒸干。如此重复用过氧化氢处理, 至有机质氧化殆尽, 残渣呈白色为止。将蒸干残渣在 105~110 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中烘 2 h, 在干燥器中冷

却约 30 min 后称量。重复烘、称, 直至达到恒定质量, 即前后两次质量之差不大于 1 mg。

土壤水溶性盐总量参考 NY/T 1121.16—2006 测定。称取通过 2 mm 筛孔风干土壤样品 50 g(精确到 0.01 g), 放入 500 mL 大口塑料瓶中, 加入 250 mL 无二氧化碳蒸馏水。将塑料瓶用橡皮塞塞紧后在振荡机上振荡 3 min, 其中温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 振荡频率为 180 r/min。振荡后立即抽气过滤, 开始滤出的 10 mL 滤液弃去, 以获得清亮的滤液, 加塞备用。

吸取待测清液 20~50 mL(视含盐量而定, 所取体积中含盐 50~200 mg 为宜), 放入已知烘干重量的瓷蒸发皿中。将瓷蒸发皿放在水浴上蒸干。近干时, 如发现有黄褐色物质, 应滴加过氧化氢溶液氧化至白色。用滤纸片擦干瓷蒸发皿外部, 放入 100~105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干 4 h, 然后移至干燥器中冷却用分析天平称重(一般冷却 30 min)。称好后的样品继续放入烘箱中烘 2 h 后再称重, 直至恒重(即二次重量相差小于 0.000 3 g), 即得烘干残渣。

土壤中水溶性钠和钾离子参考 LY/T 1251—1999 进行测定。吸取 5.00 mL 土壤浸出液, 置于 25 mL 容量瓶中, 加入 1 mL 硫酸铝溶液(0.10 mol/L), 用蒸馏水准确稀释至刻度, 摇匀待测。

1.3 标准溶液及标准曲线的绘制

将 500 mg/L 钠、钾混合标准溶液准确稀释为 125 mg/L 钠、钾混合标准溶液。准确吸取浓度为 125 mg/L 钠、钾混合标准溶液 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、8.00、10.00 mL 于 25 mL 容量瓶中, 各加入 1 mL 硫酸铝溶液(0.10 mol/L), 用水准确稀释至刻度, 即为含钠和钾分别为 0、5.00、10.00、15.00、20.00、25.00、30.00、40.00、50.00 mg/L 的标准系列溶液。在火焰光度计上分别测得钠、钾标准系列溶液在检流计上的读数。以此读数为纵坐标, 浓度(mg/L)为横坐标, 绘制工作曲线。

1.4 结果计算

参考 LY/T 1251—1999 中重量法测定森林土壤水溶性盐分时测定结果以式(1)进行计算, 参考 NY/T 1121.16—2006 测定土壤水溶性盐总量时以式(2)进行结果计算, 参考 LY/T 1251—1999 中火焰光度法测定土壤水溶性 K^+ 、 Na^+ 时测定结果分别以式(3)、(4)进行计算。方法的检出限、测定下限等参考《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)进行计算。

$$w = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 1000 \quad (1)$$

$$\omega = \frac{(m_2 - m_1) \times D}{m} \times 1000 \quad (2)$$

$$\omega_{\text{Na}^+} = \frac{c_{\text{Na}} \times 25}{m_3 \times 230 \times 10^3} \times 1000 \times 0.230 \quad (3)$$

$$\omega_{\text{K}^+} = \frac{c_{\text{K}} \times 25}{m_3 \times 390 \times 10^3} \times 1000 \times 0.390 \quad (4)$$

式中: ω —土壤样品中有效硫的质量分数, g/kg;

m_0 ——相当于 50 mL 浸出液(或 100 mL)的干土质量, g, 本实验中吸取完全清亮的土壤浸出液体积为 50 mL, 即 $m_0 = 10$ g;

m_1 —蒸发皿质量, g;

m_2 —全盐量加蒸发皿质量, g;

m —称取风干试样质量, g, 本实验为 50 g;

1 000—换算成千克含量;

D —分取倍数, $250/50 = 5$;

ω_{Na^+} —土壤中水溶性 Na^+ 含量, g/kg;

ω_{K^+} —土壤中水溶性 K^+ 含量, g/kg;

c_{Na^+} —待测液中 Na^+ 浓度, $\mu\text{g/mL}$;

c_{K^+} —待测液中 K^+ 浓度, $\mu\text{g/mL}$;

25—测定体积, mL;

m_3 —相当于分析时所取浸出液体积的干土质量, g, 本实验中吸取完全清亮的土壤浸出液体积为 5 mL, 即 $m_0 = 1.00$ g;

390 和 230—每单位物质的量的 K^+ 和 Na^+ 质量, mg/cmole;

0.390 和 0.230—每单位物质的量的 K^+ 和

Na^+ 的质量, g/cmole。

1.5 数据处理

所有统计分析均使用 Microsoft Excel 2013 和 SPSS 23.0 进行, 使用 Origin 9.0、Auto CAD 2007 软件绘制图形。

2 结果与分析

2.1 浸提过程对实验的影响

鉴于土壤水溶性盐总量测定值不准, 需进一步明确水溶性盐浸提和固液分离这两个过程对实验结果的影响, 以阐明影响土壤水溶性盐总量测定准确度和精密度的主控因素。浸提过程中的水土比、振荡时间、浸提方式都对土壤盐分的溶出量有影响, 前人已有大量研究^[14]。为验证水溶性盐浸提过程对实验结果的影响, 严格按照相关标准 LY/T 1251—1999、NY/T 1121.16—2006 中的规定对土壤标准物质进行浸提, 取浸提后的上清液利用火焰光度计测定上清液中的水溶性 K^+ 、 Na^+ , 测定结果如表 1 所示。由表 1 可知, 浸提后土壤中的水溶性 K^+ 、 Na^+ 含量均在标准物质的真值范围内, 这表明浸提过程已将土壤中的水溶性盐充分提取出来, 其对土壤水溶性盐总量测定准确度和精密度的影响较小。据此推断, 浸提液固液分离过程可能会对土壤水溶性盐总量测定准确度和精密度产生影响。

表 1 浸提后土壤标准物质中的水溶性 K^+ 、 Na^+ 含量

Table 1 Content of water-soluble K^+ and Na^+ in soil reference materials after extraction / (mg · kg⁻¹)

土壤标准物质	LY/T 1251—1999		NY/T 1121.16—2006		真值	
	K^+	Na^+	K^+	Na^+	K^+	Na^+
ASA-6b-CZ	7.10±0.7	60.3±4.2	6.9±0.8	61.5±2.7	7.90±1.5	63±7
ASA-9a-CZ	18.2±1.5	39.4±5.9	18.9±2.3	41.6±4.5	(20)	44±7
ASA-7a-CZ	61.2±3.9	113±3.8	67.5±2.5	108±5	65±9	111±6

注: 括号内的数据为参考值。

为验证上述推论, 将浸提液严格按照相关标准 LY/T 1251—1999、NY/T 1121.16—2006 中的规定并利用中速定性滤纸 ($d = 7$ cm) 进行过滤。分别取 50 mL 清亮的滤液 2 份, 1 份基于重量法用作后续的水溶性盐总量测定, 另 1 份测定其中水溶性 K^+ 、 Na^+ 的含量。过滤后土壤标准物质中的水溶性盐总量、水溶性 K^+ 、 Na^+ 测定结果如表 2 所示。由表 2 可知, 与标准物质的真值相比, 过滤后土壤标准物质中的水溶性盐总量、水溶性 K^+ 、

Na^+ 的测定值均偏低, 且在真值范围外; 其中测定值比真值低 11.1%~32.4%。可能原因是过滤未能将浸提的水溶性盐、水溶性 K^+ 、 Na^+ 等全部转移到滤液中, 部分水溶性盐截留在中速定性滤纸表面或吸附在滤纸孔径中。这表明浸提液固液分离过程是影响土壤水溶性盐总量测定准确度和精密度的主要因子。后文将进一步深入讨论浸提液固液分离方式对土壤水溶性盐总量测定实验结果的影响。

表 2 过滤后土壤标准物质中的水溶性盐总量、水溶性 K⁺、Na⁺ 含量

Table 2 Total water-soluble salt and contents of water-soluble K⁺ and Na⁺ in soil reference materials after filtration

/(mg · kg⁻¹)

项目		标准物质		
		ASA-6b-CZ	ASA-9a-CZ	ASA-7a-CZ
LY/T 1251—1999	K ⁺ /(mg · kg ⁻¹)	5.80±1.3	15.8±2.5	53.7±3.2
	Na ⁺ /(mg · kg ⁻¹)	52.6±2.8	35.2±3.4	96.2±4.7
	全盐量/(g · kg ⁻¹)	0.25±0.03	0.68±0.02	0.93±0.04
NY/T 1121.16—2006	K ⁺ /(mg · kg ⁻¹)	6.10±1.5	16.5±2.1	51.4±2.8
	Na ⁺ /(mg · kg ⁻¹)	54.3±2.6	34.6±3.2	98.7±2.5
	全盐量/(g · kg ⁻¹)	0.27±0.04	0.67±0.05	0.91±0.05
真值	K ⁺ /(mg · kg ⁻¹)	7.9±1.5	(20)	65±9
	Na ⁺ /(mg · kg ⁻¹)	63±7	44±7	111±6
	全盐量/(g · kg ⁻¹)	0.37±0.08	0.85±0.11	1.2±0.2

注:括号内的数据为参考值。

2.2 浸提液固液分离方式对实验的影响

固液分离的方式主要有过滤、离心、倾析、重力沉降,其中过滤、离心是最常用的主流方法。前人开发了利用聚丙烯酰胺(PAM)、聚环氧乙烷(PeO)水溶液絮凝浸提剂,结果表明,2种絮凝剂的测定结果均十分稳定,重现性很好,满足土壤分析精度的要求^[22]。结合浸提过程的分析结果,本文主要探究布氏漏斗过滤、滤膜真空抽滤、离心、滤纸组合过滤等方式对土壤水溶性盐测定精密度和准确度的影响,以选出最适的固液分离方式,提高测试结果的可信度。

2.2.1 布氏漏斗过滤

选用布氏漏斗结合慢速定性滤纸($d=7\text{ cm}$)进行过滤,为得到清亮的滤液,在过滤时将两张滤纸叠加,结果如图 1 所示。由图 1 可知,采用布氏漏斗过滤,3个土壤标准物质的水溶性盐总量测定值均显著高于标准物质的真值($P<0.05$),即与标准物质的真值相比,采用布氏漏斗叠加双层滤纸过滤土壤水溶性盐总量测定值均偏高,其中测定值比真值高 20.0%~37.8%。仔细观察滤液后发现,滤液浑浊略微呈现微黄色,且滤液底部有肉眼可见的细小颗粒物;采用二次过滤,滤液仍然浑浊仍有细小颗粒物,这可能是引起结果偏高的原因之一。此外,蒸干残渣中仍有部分结晶水存在,易引起测定结果偏高^[23]。并且布氏漏斗过滤的土壤样品重复性较差,3次平行测定间的允许相对偏差大于 20%,不符合作业指导书及相关标准的要求。同时,这也表明布氏漏斗结合两张慢速定性滤纸过滤不适用于土壤中的水溶性盐浸提后的固液分离,易引起测定结果偏高。此外,在实验过程中发现,布氏漏斗过滤耗时较长,样品全部过滤完约需 0.5~3.0 h,并且过滤时滤纸容易破损。

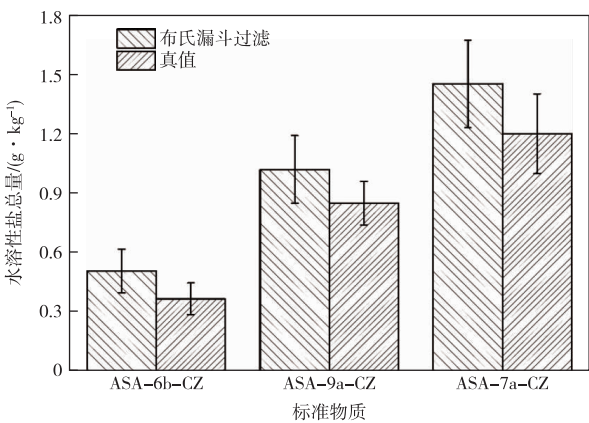


图 1 布氏漏斗过滤测定土壤水溶性盐总量

Figure 1 Measurement of total water-soluble salt in soil by Brinell funnel filtration.

2.2.2 滤膜真空抽滤

选用 0.45 μm 水系滤膜利用真空泵进行抽滤,结果如图 2 所示。由图 2 可知,采用滤膜真空抽滤,3个土壤标准物质的水溶性盐总量测定值均显著低于标准物质的真值($P<0.05$)。与标准物质的真值相比,滤膜真空抽滤后土壤水溶性盐总量测定值为真值的 62.2%~80.0%。可能原因是滤膜孔径较小,部分水溶性离子无法通过滤膜,导致结果偏低。此外,蒸发过程中,Cl⁻ 损失也会引起测定值偏低^[23]。与布氏漏斗过滤相比,滤膜真空抽滤后的滤液相对清亮、无色,且滤液底部无颗粒物;无需二次过滤。滤膜真空抽滤的土壤样品重复性较好,3次平行测定间的允许相对偏差小于 10%,符合作业指导书及相关标准的要求。此外,滤膜真空抽滤的初期滤液过滤速度较快,中、后期可能由于滤膜孔径堵塞过滤速度较慢,这可能也会对测定结果造成影响;并且滤膜真空抽滤耗时为 0.25~1.5 h。

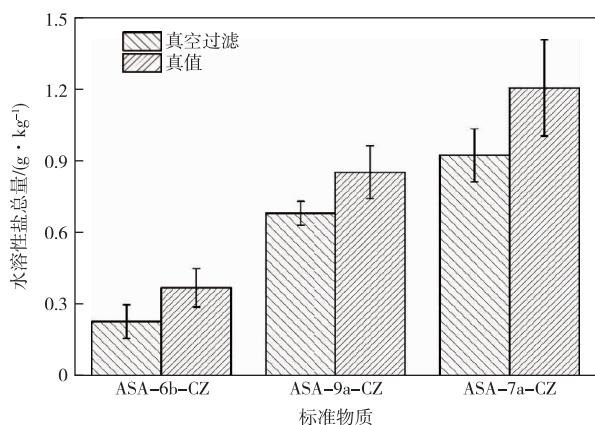


图2 真空抽滤测定土壤水溶性盐总量

Figure 2 Determination of total water-soluble salt in soil by vacuum filtration.

2.2.3 离心

鉴于布氏漏斗过滤、滤膜真空抽滤耗时较长,为缩短土壤样品处理时间,提高效率,采用离心对浸提液进行固液分离,其中离心速度为 3 500 r/min,离心时间为 3 min,结果如图 3 所示。由图 3 可知,采用离心,3 个土壤标准物质的水溶性盐总量测定值均显著低于标准物质的真值($P < 0.05$)。与标准物质的真值相比,离心后土壤水溶性盐总量测定值比真值低 16.5%~27.0%。这可能是由于部分水溶性盐基离子被土壤包被,离心时随土壤沉淀到底层而与上层清液分离。此外,加热(蒸发、烘干)过程中, HCO_3^- 转化为 CO_3^{2-} 也会引起测定值偏低^[23]。与布氏漏斗过滤、滤膜真空抽滤相比,离心可大幅缩短实验时间,获得的滤液清亮,但水-土分界面的滤液分离效果相对较差,这部分滤液可能弃去,将导致获得的滤液体积较前两种处理方法少,获得的滤液不足以支持后续 8 种盐基离子的测定。若这部分滤

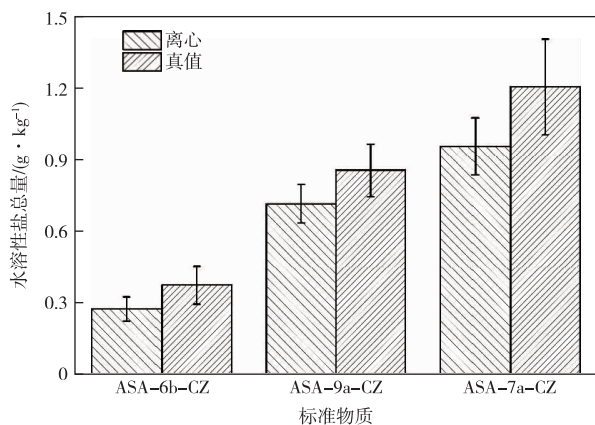


图3 离心测定土壤水溶性盐总量

Figure 3 Determination of total water-soluble salt in soil by centrifugation.

液保留,可能引入杂质导致测定结果偏高。相较而言,离心不适用于土壤中的水溶性盐浸提后的固液分离,易引起测定结果偏低。

2.2.4 滤纸组合过滤

由于其他固液分离方式得到的上清液不够清亮、有残渣等,需二次过滤。在此采用上层为中速定性滤纸($d=18\text{ cm}$)、下层为慢速定性滤纸($d=12.5\text{ cm}$)的叠加组合方式对浸提液进行自然过滤(图 4a),结果如图 4b 所示。由图 4b 可知,采用滤纸组合过滤,3 个土壤标准物质的水溶性盐总量测定值均在标准物质的真值范围内。与布氏漏斗过滤、滤膜真空抽滤、离心相比,滤纸组合过滤获得的滤液清亮,且土壤样品重复性较好,3 次平行测定间的允许相对偏差小于 10%;但其耗时于布氏漏斗过滤、滤膜真空抽滤相当。

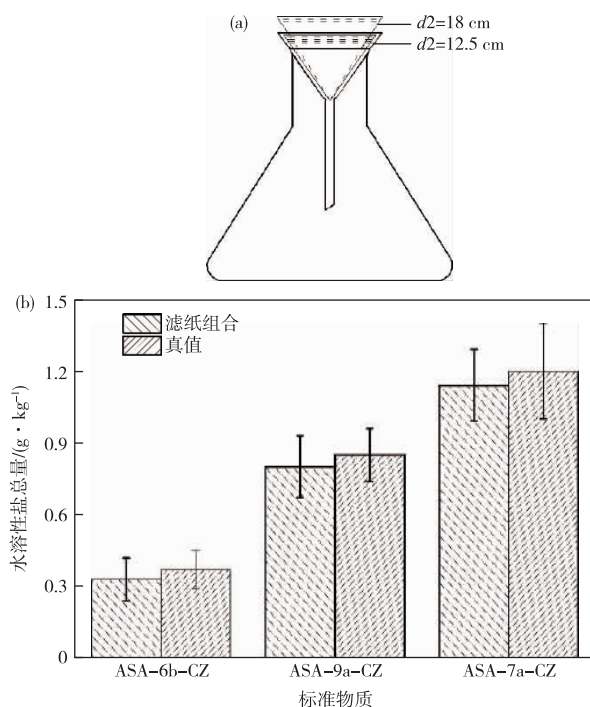


图4 滤纸组合测定土壤水溶性盐总量

Figure 4 Filter paper combination to determine the total water-soluble salt in soil.

综合上述分析可知,土壤样品采用 1:5 土水比 180 r/min 振荡浸提 3 min。浸提液立即采用滤纸叠加组合自然过滤,其中上层为中速定性滤纸($d=18\text{ cm}$),下层为慢速定性滤纸($d=12.5\text{ cm}$),滤液的水溶性盐总量均在标准物质的真值范围内,同时符合作业指导书及相关标准的要求。后文将以此为基础从检出限、方法准确度和精密度、适用范围等对重量法测定土壤水溶性盐总量进行深入探讨。

2.3 检出限

方法的检出限按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)中的具体要求执行。用重量法,以天平感量误差值 $\pm 0.000\ 1\ \text{g}$ 为空白测试结果。空白除不加土壤外,采用与样品前处理相同的试剂和步骤,制备全程序空白溶液。分别对空白样品进行 8 次独立测试,方法检出限参照 HJ 168—2020 的附录 A 进行计算,并以 4 倍检出限作为测定下限。重量法测定水溶性盐总量的检出限、测定下限见表 3。方法的检出限为 $0.01\ \text{g/kg}$,测定下限为 $0.04\ \text{g/kg}$ 。

这与重量法测定水中全盐量的检测下限一致^[24]。

2.4 方法准确度和精密度

选取 3 种市售有证标准物质进行测定,分别为 ASA-6b-CZ 广东砂土、ASA-7a-CZ 黑龙江黑土、ASA-9a-CZ 陕西黄土,测定结果如表 4 所示。土壤标准物质的测定结果均在标准值范围内,相对标准偏差 $< 5\%$,表明方法的精密度较高;相对误差 $< 10\%$,表明准确度范围较好,均满足《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》(GB/T 27417—2017)对方法准确度和精密度的要求。

表 3 重量法测定土壤水溶性盐总量的检出限、测定下限结果

Table 3 Results of the limit of detection and limit of quantitation of total water-soluble salt in soil by gravimetric method

测量次数	LY/T 1251—1999 空白含量/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	NY/T 1121.16—2006 空白含量/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
1	0.01	0.02
2	0.01	0.01
3	0.02	0.01
4	0.01	0.01
5	0.01	0.01
6	0.01	0.01
7	0.01	0.01
8	0.01	0.01
平均值	0.01	0.01
标准偏差	3.54	3.54
检出限	0.01	0.01
测定下限	0.04	0.04

表 4 重量法的方法精密度和准确度

Table 4 The precision and accuracy of gravimetric method

项目	LY/T 1251—1999			NY/T 1121.16—2006		
	ASA-6b-CZ 广东砂土	ASA-7a-CZ 黑龙江黑土	ASA-9a-CZ 陕西黄土	ASA-6b-CZ 广东砂土	ASA-7a-CZ 黑龙江黑土	ASA-9a-CZ 陕西黄土
测定结果/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	1	0.37	0.87	1.25	0.36	0.86
	2	0.36	0.85	1.30	0.38	0.88
	3	0.35	0.86	1.31	0.40	0.83
	4	0.38	0.83	1.29	0.39	0.84
	5	0.38	0.88	1.28	0.38	0.89
	6	0.36	0.86	1.31	0.37	0.85
平均值 $\bar{X}$ /($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.37	0.86	1.29	0.38	0.86	1.29
标准偏差/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03
相对标准偏差/%	3.3	2.0	1.8	3.7	2.7	2.4
有证标准物质含量/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.37 ± 0.08	0.85 ± 0.11	1.2 ± 0.2	0.37 ± 0.08	0.85 ± 0.11	1.2 ± 0.2
相对误差/%	2.7	1.2	7.5	2.7	1.2	7.5

2.5 实际样品比对测试

为进一步验证方法的适用性,采用多人比对的方法,选取我国农业主产区的湖北长江中下游黄棕壤、河北栗钙土、四川紫色土作为典型代表进行比对实验,测定结果如表 5 所示。结果表明不同

人员采用滤纸组合过滤结合重量法测定土壤水溶性盐总量的测定结果无显著性差异,其相对偏差为 $2.2\% \sim 8.1\%$,这表明 1:5 土水比浸提结合滤纸组合过滤的方法可用于土壤水溶性盐总量的测定。

表 5 土壤水溶性盐总量人员比对测定结果
Table 5 Measurement results of total water-soluble salt in soil by personnel comparison

项目		全盐量/(g·kg ⁻¹)			相对偏差/%
		人员 1	人员 2	人员 3	
湖北黄棕壤	平行 1	0.61	0.58	0.62	8.1
	平行 2	0.57	0.61	0.57	
	平行 3	0.58	0.59	0.60	
	平均值	0.59	0.59	0.60	
河北栗钙土	平行 1	1.38	1.45	1.47	3.5
	平行 2	1.41	1.47	1.39	
	平行 3	1.39	1.48	1.43	
	平均值	1.39	1.47	1.43	
四川紫色土	平行 1	0.89	0.97	0.93	2.2
	平行 2	0.92	0.99	0.97	
	平行 3	0.96	0.92	0.91	
	平均值	0.92	0.96	0.94	

3 讨论

针对土壤水溶性盐总量测定值不准的问题,本文设计实验验证水溶性盐浸提和固液分离这两个过程对测定结果的影响,结果表明,浸提液固液分离是影响土壤水溶性盐总量测定准确度和精密度的主要因素。进一步探究布氏漏斗过滤、滤膜真空抽滤、离心、滤纸组合过滤等 4 种方式对测定结果的影响,分别从滤液的性质、重现性、实验耗时等方面进行剖析,表 6 总结了本文中不同的固液分离方式的特点。综合分析可知,滤纸组合过滤的土壤测定值均在标准物质真值范围内,适用于土壤水溶性盐总量的测定;而其它固液分离方式的测定结果与真值相偏高或偏低。加热过程中 HCO₃⁻、Cl⁻ 的失重易引起测试结果偏低;蒸发残渣中含有结晶水易引起测试结果偏高^[23]。除上述因素外,重复实验、量取体积以及称量样品等三个过程在全盐量的测定过程中对测定结果的不确定度影响较大^[25]。

表 6 不同固液分离方式的特点
Table 6 The characteristics of different solid-liquid separation methods

固液分离方式	特点
布氏漏斗过滤	滤液略微浑浊、呈现微黄色、有颗粒物,需二次过滤,滤液仍然浑浊有颗粒物,测定结果偏高,重复性较差,耗时约 0.5~3 h
滤膜真空抽滤	滤液相对清亮、无色、无颗粒物,无需二次过滤,测定结果偏低,重复性较好,耗时约 0.25~1.5 h
离心	滤液清亮、无色,无需二次过滤,滤液损失较多,测定结果偏低,单个样品耗时 3 min
滤纸组合过滤	滤液清亮,无需二次过滤,重复性较好,测定结果准确,平均耗时约 1 h

重量法精密度、准确度均较高、适用范围广,但操作繁琐,不适用自动化动态监测^[6,9,14,18]。对于批量样品,传统的重量法对实验场地、实验器材(如:真空泵、水浴锅、烘箱)、人员等需求较大,可能不太适用于批量土壤样品测试,因此亟需对传统重量法测定土壤水溶性盐总量进行改进、优化,以满足第三次全国土壤普查的要求。相较于重量法,电导法测定土壤水溶性盐总量操作简单快速,省时省力,单人即可分析大批量样品^[6,9,14]。但不同区域的土壤含盐量存在差异,与电导率之间的对应关系也不同,需针对不同地区建立不同的线性方程以估测土壤全盐量^[15]。但电导法受温度影响较大,我国南北气温差异大,并且部分地区气温季节性差异显著,这将导致测定结果不准。前人研究表明,在一定的浓度范围内,电导率与溶液的含盐量呈正相关关系。电导法只能间接估测土壤水溶性盐总量,具有一定的不确定度,且置信区间有限,这将导致测定结果可比性较差。阴阳离子总和计算法虽可通过计算 8 种盐基离子的总和间接表征土壤水溶性盐总量,无需再利用重量法进行测定,但其与实际情况不符,忽略了 PO₄³⁻、SiO₃²⁻、NO₃⁻、Fe、Al、Mn 等^[23]。理论上,土壤水溶性盐总量包括但不限于前述 8 种盐基离子,即土壤水溶性盐总量高于或等于 8 种盐基离子的总和,利用 8 种盐基离子的总和表征土壤水溶性盐总量忽略了其他盐基离子的贡献,与实际不符。由此可知,亟需开发新的检测技术(如:遥感技术、盐传感器等)填补相关技术空白,使土壤水溶性盐总量测定向仪器检测过渡,以促进土壤水溶性盐总量检测快速化、无损化发展。

4 结论

1)土壤样品采用 1:5 土水比浸提,180 r/min 振荡 3 min,对水溶性盐总量的测定准确度和精密度的影响较小。

2)浸提液采用上层为中速定性滤纸(*d*=18 cm)、下层为慢速定性滤纸(*d*=12.5 cm)的滤纸组合自然过滤,其测定结果的准确度和精密度符合相关要求。

3)重量法测定土壤水溶性盐总量的检出限为 0.01 g/kg,测定下限为 0.04 g/kg。

参考文献

[1] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京:中国农业出版社,2000.

- BAO Shidan. Soil agrochemical analysis [M]. 3rd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
- [2] 朱晓涛, 米晓辉, 王玉萍. 两种测定土壤全盐量方法的比较[J]. 甘肃农业科技, 2010(4): 14-16.
ZHU Xiaotao, MI Xiaohui, WANG Yuping. Comparative study on the two testing methods of soil total salt[J]. Gansu Agricultural Science and Technology, 2010(4): 14-16.
- [3] 杨劲松, 姚荣江. 我国盐碱地的治理与农业高效利用[J]. 中国科学院院刊, 2015, 30(增刊1): 257-265.
YANG Jinsong, YAO Rongjiang. Management and efficient agricultural utilization of salt-affected soil in China[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2015, 30(Sup1): 257-265.
- [4] 杨劲松, 姚荣江, 王相平, 等. 中国盐渍土研究: 历程、现状与展望[J]. 土壤学报, 2022, 59(1): 10-27.
YANG Jinsong, YAO Rongjiang, WANG Xiangping, et al. Research on salt-affected soils in China: history, status quo and prospect[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59(1): 10-27.
- [5] 赵其国, 杨劲松, 周华. 保障我国“耕地红线”及“粮食安全”十字战略方针[J]. 土壤, 2011, 43(5): 681-687.
ZHAO Qiguo, YANG Jinsong, ZHOU Hua. ‘Ten Words’ strategic policy for ensuring Red Line of Farmland and food security in China[J]. Soils, 2011, 43(5): 681-687.
- [6] 姜秀清. 大通县土壤水溶性全盐两种测定方法的比较研究[J]. 青海农林科技, 2019(2): 98-100.
JIANG Xiuqing. Comparative study on two methods for determination of water-soluble total salts in Datong county[J]. Qinghai Agriculture and Forestry Science and technology, 2019(2): 98-100.
- [7] 奚旦立, 孙裕生. 环境监测[M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2010.
XI Danli, SUN Yusheng. Environmental monitoring [M]. 4th ed. Beijing: Higher Education Press, 2010.
- [8] 王立艳, 潘洁, 于彩虹, 等. 天津滨海盐碱地土壤含盐量测定方法的研究[J]. 天津农业科学, 2011, 17(5): 40-42.
WANG Liyan, PAN Jie, YU Caihong, et al. Study on the determination of soil salt content in Tianjin Binhai saline land[J]. Tianjin Agricultural Sciences, 2011, 17(5): 40-42.
- [9] 朱文霞, 张欣艳, 钱飞隆, 等. 快速测定盐碱土质含盐量的研究[J]. 黑龙江工业学院学报(综合版), 2019, 19(4): 84-88.
ZHU Wenxia, ZHANG Xinyan, QIAN Feilong, et al. Method for rapid determination of soluble salt content in saline soil[J]. Journal of Heilongjiang University of Technology, 2019, 19(4): 84-88.
- [10] ALAVIPANAH S K, ZEHTABIAN G R. A database approach for soil salinity mapping and generalization from remotely sensed data and geographic information system[M]. Washington, D. C. USA: Proceedings of FIG XXII International Congress, 2002.
- [11] SHRESTHA D P, MARGATE D E, VAN DER MEER F, et al. Analysis and classification of hyperspectral data for mapping land degradation: an application in southern Spain[J]. International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation, 2005, 7(2): 85-96.
- [12] 许尔琪, 张红旗, 许咏梅. 伊犁新垦区土壤全盐量和电导率定量关系探讨[J]. 资源科学, 2012, 34(6): 1119-1124.
XU Erqi, ZHANG Hongqi, XU Yongmei. The quantitative relationship between soil salt content and electrical conductivity based on environmental factors in Newly Reclaimed Area in Yili[J]. Resources Science, 2012, 34(6): 1119-1124.
- [13] 王艳, 王正祥, 廉晓娟, 等. 天津滨海地区土壤电导率的测定及其与含盐量的关系[J]. 天津农业科学, 2011, 17(2): 18-21.
WANG Yan, WANG Zhengxiang, LIAN Xiaojuan, et al. Measurement of soil electric conductivity and relationship between soluble salt content and electrical conductivity in Tianjin Coastal area[J]. Tianjin Agricultural Sciences, 2011, 17(2): 18-21.
- [14] 张冬梅, 高娃, 张东旭, 等. 土壤水溶性全盐含量 S 与电导率 $EC_{5:1}$ 之间的关系[J]. 长江蔬菜, 2017(20): 92-94.
ZHANG Dongmei, GAO Wa, ZHANG Dongxu, et al. Relationship between soil water-soluble total salt content S and electrical conductivity $EC_{5:1}$ [J]. Journal of Changjiang Vegetables, 2017(20): 92-94.
- [15] 左丽明. 唐山市丰南沿海地区土壤电导率与含盐量的关系[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(26): 10632, 10642.
ZUO Liming. Relationship between soil conductivity and saltiness in Tangshan Fengnan Coastal Area[J]. Anhui Agricultural Sciences, 2013, 41(26): 10632, 10642.
- [16] 潘洁, 王立艳, 廉晓娟, 等. 野外饱和土浆法快速测定土壤含盐量的研究[J]. 天津农业科学, 2015, 21(4): 33-36.
PAN Jie, WANG Liyan, LIAN Xiaojuan, et al. Study on rapid determination of soil salt content by field saturated soil paste method[J]. Tianjin Agricultural Sciences, 2015, 21(4): 33-36.
- [17] 高仁先. 用土壤浸出液的主要阴离子总量计算土壤盐

- 分总量的方法[J]. 山东农业科学, 1996(5):46-49.
- GAO Renxian. Using total value of main anions in extract liquid from soil to calculate total salt in soil[J]. Shandong Agricultural Sciences, 1996(5):46-49.
- [18] 张鹤航, 石军. 电导法在土壤盐渍化程度评估中的应用[J]. 天津农业科学, 1995(3):27-28.
- ZHANG Hehang, SHI Jun. Application of conductivity method in soil salinization evaluation [J]. Tianjin Agricultural Sciences, 1995(3):27-28.
- [19] 林义成, 丁能飞, 傅庆林, 等. 土壤溶液电导率的测定及其相关因素的分析[J]. 浙江农业学报, 2005(2):83-86.
- LIN Yicheng, DING Nengfei, FU Qinglin, et al. The measurement of electric conductivity in soil solution and analysis of its correlative factors[J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2005(2):83-86.
- [20] 张成雯, 唐家奎, 于新菊, 等. 黄河三角洲土壤含盐量定量遥感反演[J]. 中国科学院研究生院学报, 2013, 30(2):220-227.
- ZHANG Chengwen, TANG Jiakui, YU Xinju, et al. Quantitative retrieval of soil salt content based on remote sensing in the Yellow River delta[J]. Journal of Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2013, 30(2):220-227.
- [21] 李娟, 陈超, 王昭. 基于不同变换形式的干旱区土壤盐分高光谱特征反演[J]. 水土保持研究, 2018, 25(1):197-201.
- LI Juan, CHEN Chao, WANG Zhao. Inversion of high spectral characteristics of soil salt in arid area based on different transform forms [J]. Research of Soil and Water Conservation, 2018, 25(1):197-201.
- [22] 李耀华. 一种快速澄清土壤可溶盐水浸液的方法[J]. 土壤, 1982, 1(8):27-30.
- LI Yaohua. A fast clarifying method for soil soluble brine leaching[J]. Soils, 1982, 1(8):27-30.
- [23] 陈书伦. 土壤全盐量分析方法的探讨-重量法的误差来源及校正方法[J]. 盐碱地利用, 1988(1):45-50.
- CHEN Shulun. Discussion on analysis method of soil total salt content-error source and correction method of gravimetric method[J]. Utilization of Saline-alkali Land, 1988(1):45-50.
- [24] 国家环境保护总局. 水质 全盐量的测定 重量法: HJ/T 51—1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- State Environmental Protection Administration. Water quality determination of total salt content-gravimetric method: HJ/T 51—1999 [S]. Beijing: China Standard Press, 1999.
- [25] 陈英. 土壤全盐量测定的不确定度评定[J]. 科技展望, 2016, 26(29):291.
- CHEN Ying. Evaluation of uncertainty in soil total salinity determination[J]. Prospect of Science and Technology, 2016, 26(29):291.