



电感耦合等离子体发射光谱法测定不同 pH 土壤的交换性盐

安 帅^{1,2}, 陈鉴惠³, 王伟丹^{1,2}, 马健生^{1,2}, 赵恩好^{1,2}, 周小帆⁴

1. 中国地质调查局 沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110034; 2. 自然资源部 黑土地演化与生态效应重点实验室, 辽宁 沈阳 110034; 3. 辽宁省有色地质勘查总院有限责任公司, 辽宁 沈阳 110121;
4. 辽宁省自然资源厅 事务服务中心, 辽宁 沈阳 110033

摘 要: 交换性盐是评价土壤供肥、保肥及土壤缓冲能力的重要指标, 传统测量方法是采用乙酸铵/氯化铵-乙醇提取后直接检测, 存在基体干扰大、分析步骤繁琐以及重现性差等问题。为了提高测试精度和效率, 对不同 pH 值土壤的提取液进行优化设计, 经水浴蒸干后高温去盐、复溶, 标准曲线无需进行乙酸铵/氯化铵基体匹配, 采用同一标准曲线通过电感耦合等离子体发射光谱法测量交换性钾钠钙镁盐的含量。用该方法对 ASA-11、ASA-14、ASA-16、ASA-20 等 4 个土壤有效态成分分析标准物质进行分析, 测量结果均在不确定度范围内, 4 个元素的测量值与标准值的相对误差介于 -1.32%~+7.27% 之间, 相对标准偏差小于 3.50%, 最大相对相差为 9.92% (<10%), 满足分析测试的要求。应用本方法对不同 pH 值的土壤样品处理结果重现性好, 克服了传统方法分析过程单一、繁琐以及重现性差的缺点, 同时在线完成 K、Na、Mg、Ca 的测量, 缩短分析步骤, 提高分析效率并节约了成本。

关键词: 土壤; 交换性盐; 高温复溶; 电感耦合等离子体发射光谱法

DETERMINATION OF EXCHANGEABLE BASES IN SOILS OF DIFFERENT pH VALUES BY ICP-AES

AN Shuai^{1,2}, CHEN Jian-hui³, WANG Wei-dan^{1,2}, MA Jian-sheng^{1,2}, ZHAO En-hao^{1,2}, ZHOU Xiao-fan⁴

1. Shenyang Center of China Geological Survey, Shenyang 110034, China; 2. Key Laboratory of Black Land Evolution and Ecological Effects, MNR, Shenyang 110034, China; 3. Liaoning Nonferrous Geological Exploration Institute Co., Ltd., Shenyang 110121, China;
4. Service Center, Department of Nature Resources of Liaoning Province, Shenyang 110033, China

Abstract: Exchangeable base is an important index to evaluate soil fertilizer supply, fertilizer conservation and soil buffering ability. There are some problems such as large matrix interference, cumbersome analysis steps and poor reproducibility by traditional measurement method, which uses direct determination after ammonium acetate/ammonium chloride-ethanol extraction. To improve the test precision and efficiency, the extraction solutions of soil with different pH values are optimized, through desalting and redissolving at a high temperature after being dried in a water bath, no ammonium acetate/ammonium chloride matrix matching required for standard curve. The contents of exchangeable K, Na, Mg and Ca are determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) using the same standard curve. The method is used to analyze 4 standard substances for available nutrients of soil, including ASA-11, ASA-14, ASA-16 and ASA-20. The measurement results are all within the range of

收稿日期: 2023-05-19; 修回日期: 2023-07-14. 编辑: 黄欣.

基金项目: 中国地质调查局项目“黑土地土壤样品测试方法与质量监控”(DD20221779-06); “硼矿石标准物质研制”(DD20230329-02).

作者简介: 安帅(1988—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事岩石矿物化学分析测试方法研究, 通信地址 辽宁省沈阳市皇姑区黄河北大街 280 号, E-mail://Chemical1618@126.com

通信作者: 马健生(1983—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事岩石矿物、有机地球化学分析测试方法研究, 通信地址 辽宁省沈阳市皇姑区黄河北大街 280 号, E-mail://mjs1015@163.com

uncertainty, with the relative error between the measured value and standard value of the 4 elements from -1.32% to $+7.27\%$, the relative standard deviation less than 3.50% , and the maximum relative difference of 9.92% ($<10\%$), which meets the requirements of analytical test. The method has good reproducibility for soil samples with different pH values, overcoming the shortcomings of being too simple or cumbersome in the traditional analysis process with poor reproducibility, completing the on-line detection of K, Na, Mg and Ca simultaneously, shortening the analysis steps, and improving the analysis efficiency and saving costs.

Key words: soil; exchangeable base; high temperature resolution; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)

0 引言

土壤交换性盐是评价土壤吸附性能的重要指标之一,其含量受土壤酸碱值(pH)^[1-3]的影响,不同 pH 下土壤质地、有机质也多有不同,进而导致土壤团聚体及其胶结物质^[4-5]发生变化,造成土壤胶体的比表面积不同,其吸附性能^[6-7]也受影响,直接影响到土壤的供肥、保肥及缓冲能力。

根据土壤 pH 可将土壤分为酸性 ($\text{pH}<6.5$)、中性 ($6.5\leq\text{pH}\leq 7.5$)和石灰性 ($\text{pH}>7.5$) 土壤。受 pH 影响,交换性盐的提取和测量方法也多有不同,提取方法常用乙酸铵(酸性、中性)^[8-10]和氯化铵(石灰性)^[11-13]交换提取, NY/T 1615—2008 标准方法中所用交换液需加入乙醇等有机试剂。提取液中高浓度有机试剂导致原子吸收光谱和火焰光度计雾化效率低,且基体干扰大,测试结果重现性差。刘静等^[14-16]采用原子吸收光谱法和火焰光度计法进行 K、Na 元素分析,原子吸收光谱法为单元素分析,不同分析元素需更换检测灯,操作繁琐,检测效率低;火焰光度计分析时存在基体效应干扰,灵敏度低。段勤、范卫平等^[17-19]采用 EDTA 滴定法和原子吸收分光光度法检测了 Mg、Ca 含量,滴定法操作复杂,受待测元素影响,测量误差大;原子吸收光谱法测定 Mg、Ca 时易受 Al、P、Si 等元素干扰,需加入掩蔽剂去除干扰,且为单元素分析,分析效率低。随着测试技术发展,电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)具有检出限低、灵敏度高、测量范围宽及重现性好等优点,在水质、岩石矿物^[20-22]分析中有广泛的应用,在土壤交换性盐的测量上也有报道。但针对石灰性土壤交换性盐的测定,难以直接进行 ICP-AES 测试,原因是基体中大量有机试剂,样品无法雾化,易导致设备等离子体火焰熄灭,少有相关分析方法的报道。

ICP-AES 法具有多元素同时在线检测的特点,因此在土壤交换性盐的测试上更有优势,能够大大提高

分析效率和测量精度。针对上述问题,本研究在前人工作的基础上,采用水浴蒸干、酸消解等方法对土壤提取液进行处理,并通过实验条件优化,降低基体干扰,确定了一种准确可靠的采用 ICP-AES 测定不同 pH 值土壤中交换性 K、Na、Mg、Ca 含量的分析方法,实验研究了分析方法的检出限、精密度和准确度,得到了理想的分析结果。

1 实验部分

1.1 仪器条件

iCAP PRO 系列全谱直读等离子体发射光谱仪(美国赛默飞公司),仪器条件:射频功率 1 350 W;雾化气 0.8 L/min;冷却气 10 L/min;辅助气 0.2 L/min;进样速度 1.0 mL/min,进样时间 25 s。

TD5 型台式离心机(长沙英泰仪器有限公司):最高转速 5 000 r/min。

QHZ-12B 型恒温振荡器(金坛市晶玻实验仪器厂):振荡频率 50~300 rpm;控温范围 5~60 ℃。

Thermolyne 高温炉(美国赛默飞公司):控温范围 100~1200 ℃。

pH700 酸度计(美国 Eutech 优特公司):pH 值量程-2.00~+16.00;pH 分辨率 0.01;相对精度 ± 0.01 。

1.2 主要试剂和标准物质

乙酸铵(分析纯)、氯化铵(分析纯)、冰乙酸(分析纯)均购自国药集团化学试剂有限公司;乙醇(95%)购自沈阳市东兴试剂厂;氨水(分析纯)购自沈阳市新化试剂厂;盐酸(分析纯)购自西陇科学股份有限公司。

乙酸铵提取液:准确称取 77.09 g 乙酸铵,用去离子水溶解定容至 1 L,用氨水或冰乙酸调节 pH 至 7.0,配置成 1 mol/L 的乙酸铵溶液。

氯化铵-乙醇提取液:准确称取 5.35 g 氯化铵溶于少量水中,加入 737 mL 95%乙醇,用水稀释至 1 L,

用氨水或盐酸调节 pH 至 8.5, 配置成 0.1 mol/L 氯化铵-70%乙醇溶液。

70%乙醇溶液:取 737 mL 95%乙醇,用水稀释至 1 L,配置成 70%乙醇溶液。

K、Na、Mg、Ca 标准储备液:浓度均为 1 000 $\mu\text{g/mL}$,购自国家钢铁材料测试中心。

土壤有效态成分分析标准物质:ASA-11、ASA-14、ASA-16、ASA-20,为农业农村部环境质量监督检验测试中心(天津)和津标(天津)计量检测有限公司共同研制。

去离子水由纯水机(重庆澳凯龙医疗器械研究有限公司)制备,电阻率 $\leq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.3 实验方法

1.3.1 乙酸铵提取酸性、中性土壤

准确称取过 2 mm 孔筛的土壤样品 2.0000 g 于 100 mL 离心管中,加入 30.0 mL 乙酸铵提取液,离心管盖塞后置于恒温振荡器中振荡 30 min 使其充分交换,离心收集上清液于 250 mL 烧杯中,继续用乙酸铵提取液洗涤土样,每次 20 mL,重复 3 次,将上清液合并于 250 mL 烧杯中,水浴蒸干,放入 500 $^{\circ}\text{C}$ 高温炉中灼烧 15 min,使乙酸铵分解完全,冷却后加入 5 mL 的 1+2 盐酸溶液,低温加热溶解残渣,用水洗入 100 mL 容量瓶中,定容待测。按照上述步骤进行空白实验。

1.3.2 氯化铵-乙醇提取石灰性土壤

准确称取过 2 mm 孔筛的土壤样品 2.0000 g 于 100 mL 离心管中,加入 50.0 mL 70%的乙醇溶液,充分搅拌后静置过夜,离心弃去上清液,用 50 mL 70%的乙醇溶液洗涤土样,搅拌后离心弃去上清液,重复 2 次去除土壤中可溶性 Cl^- 和 SO_4^{2-} 。洗完后的土壤样品加入 30.0 mL 氯化铵-乙醇提取液,离心管盖塞后置于恒温振荡器中振荡 30 min 使其充分交换,离心收集上清液于 250 mL 烧杯中,继续用氯化铵-乙醇提取液洗涤土样,每次 20 mL,重复 3 次,将上清液合并于 250 mL 烧杯中,水浴蒸干,放入 500 $^{\circ}\text{C}$ 高温炉中灼烧 15 min,使氯化铵分解完全,冷却后加入 5 mL 的 1+2 盐酸溶液,低温加热溶解残渣,用水洗入 100 mL 容量瓶中,定容待测。按照上述步骤进行空白实验。

1.3.3 标准溶液的配制

前处理过程通过高温灼烧去除了乙酸铵、氯化铵,大大降低了基体效应的影响,只需配制一套酸消解体

系的标准曲线即可达到分析测试的要求,无需进行乙酸铵/氯化铵-乙醇基体匹配。将 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的 K、Na、Mg、Ca 标准储备液逐级稀释配制成 Ca 含量分别为 0、5、10、25、50、100 $\mu\text{g/mL}$, K、Na、Mg 含量分别为 0、1、5、10、15、20 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准系列溶液,标准溶液用 1.5%的盐酸定容。实验以 K、Na、Mg、Ca 元素的质量浓度做横坐标(X),信号强度做纵坐标(Y)绘制标准曲线。K 元素标准曲线回归方程为: $y=163.88x+19.41$,相关系数为 0.9998; Na 元素标准曲线回归方程为: $y=620.44x+1412.2$,相关系数为 0.9997; Mg 元素标准曲线回归方程为: $y=32472x+5080$,相关系数为 0.9998; Ca 元素标准曲线回归方程为: $y=400.24x+410.84$,相关系数为 0.9999,满足测试要求。

1.3.4 样品测试

取 1.3.1 和 1.3.2 节处理的样品,按 ICP-AES 仪器条件进行测试,得到 K、Na、Mg、Ca 相关浓度,按照下列公式计算交换性盐的含量(cmol/kg)。

$$\text{交换性盐} = \frac{C \cdot V}{m \cdot M \cdot 1000} \cdot 100$$

式中: C 为 K(或 Na、Mg、Ca)的浓度($\mu\text{g/mL}$); V 为测定液体积(mL); m 为称样量(g); M 为待测元素的摩尔质量, K 为 39.1 g/mol , Na 为 23.0 g/mol , Ca/2 为 20.04 g/mol , Mg/2 为 12.15 g/mol 。

2 结果与讨论

2.1 提取液的选择

交换性 K、Na、Mg、Ca 是土壤表面的负电荷通过库仑力^[23]与 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 结合形成的,可以通过加入吸附亲和力更强的阳离子进行交换。 NH_4^+ 的离子水合半径大于 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的离子水合半径,与土壤的吸附亲和力更强,能与酸性、中性土壤吸附的钾钠镁钙进行交换^[24-25],因此实验选用含有 NH_4^+ 的乙酸铵和氯化铵作为提取剂。两种提取方法在复溶过程中均采用 500 $^{\circ}\text{C}$ 高温灼烧去除乙酸铵和氯化铵,不会引入乙酸铵基体干扰,因此实验采用较高浓度的乙酸铵(1 mol/L)确保与土壤的交换性盐充分交换。

石灰性土壤含有大量的碳酸盐和硫酸盐^[26],直接采用乙酸铵提取会将碳酸盐和硫酸盐上的钙镁^[27]洗脱下来,造成测定结果偏高。在提取过程中需采用 70%的乙醇和交换液调节 pH 至 8.5,以抑制碳酸盐及硫酸

盐的溶解^[28],以土壤有效态标准物质 ASA-16、ASA-20 为研究对象,研究了不同浓度氯化铵对交换性 K、Na、Mg、Ca 提取效果,结果如表 1 所示.氯化铵浓度小于 0.05 mol/L 时,由于溶液中 NH₄⁺含量较低,无法完全将 K、Na、Mg、Ca 进行交换;随着氯化铵浓度增加至 0.20 mol/L 时, K、Na、Mg、Ca 完全被交换到溶液中;氯化铵浓度增加到 0.50 mol/L 时,受盐效应^[29-31]影响,铵离子浓度的增加促进碳酸盐和硫酸盐的溶解,造成测试结果偏高.因此实验采用 0.1 mol/L 的氯化铵进行交换以降低土壤盐效应.

2.2 分析谱线的选择

分析谱线是影响测试结果的直接因素,在选择分

析谱线时要综合考虑待测元素的检出限、干扰元素和背景^[32].在仪器最佳实验条件下,选取 K、Na、Mg、Ca 不同的分析谱线,按照 1.3.3 节系列标准进行分析,分析谱线如图 1 所示. Na 在 588.995 nm 和 818.326 nm 处空白干扰大, K、Mg、Ca 的分析谱线受空白干扰小,但 Mg 在 279.553 nm 处、Ca 在 393.366 nm 处信号灵敏度要优于其他谱线.最终确定 K 的分析谱线为 766.490 nm, Na 的分析谱线为 589.592 nm, Mg 的分析谱线为 279.553 nm, Ca 的分析谱线为 393.366 nm.

2.3 方法检出限和测定下限

采用相同的实验条件,分别对两种前处理方法进行全流程空白实验,分别重复操作 10 次,按照公式

表 1 氯化铵浓度对交换性盐提取的影响

Table 1 Effect of NH₄Cl concentration on the extraction of exchangeable K, Na, Mg and Ca

氯化铵/(mol/L)	交换性钾/(cmol/kg)		交换性钠/(cmol/kg)		交换性镁/(cmol/kg)		交换性钙/(cmol/kg)	
	ASA-16	ASA-20	ASA-16	ASA-20	ASA-16	ASA-20	ASA-16	ASA-20
0.01	0.42	0.41	0.25	0.20	1.02	0.92	8.55	6.25
0.02	0.47	0.49	0.35	0.23	1.59	1.21	9.87	7.35
0.05	0.47	0.52	0.39	0.28	1.70	1.28	10.34	7.40
0.10	0.47	0.51	0.42	0.34	1.73	1.30	10.35	7.43
0.15	0.48	0.52	0.40	0.35	1.75	1.33	10.44	7.46
0.30	0.54	0.55	0.51	0.44	1.98	1.56	11.12	8.11
0.50	0.71	0.65	0.58	0.56	2.21	1.87	12.44	9.78
标准值	0.47±0.06	0.50±0.05	0.38±0.06	0.30±0.06	1.77±0.08	1.36±0.10	10.4±1.2	7.4±0.6

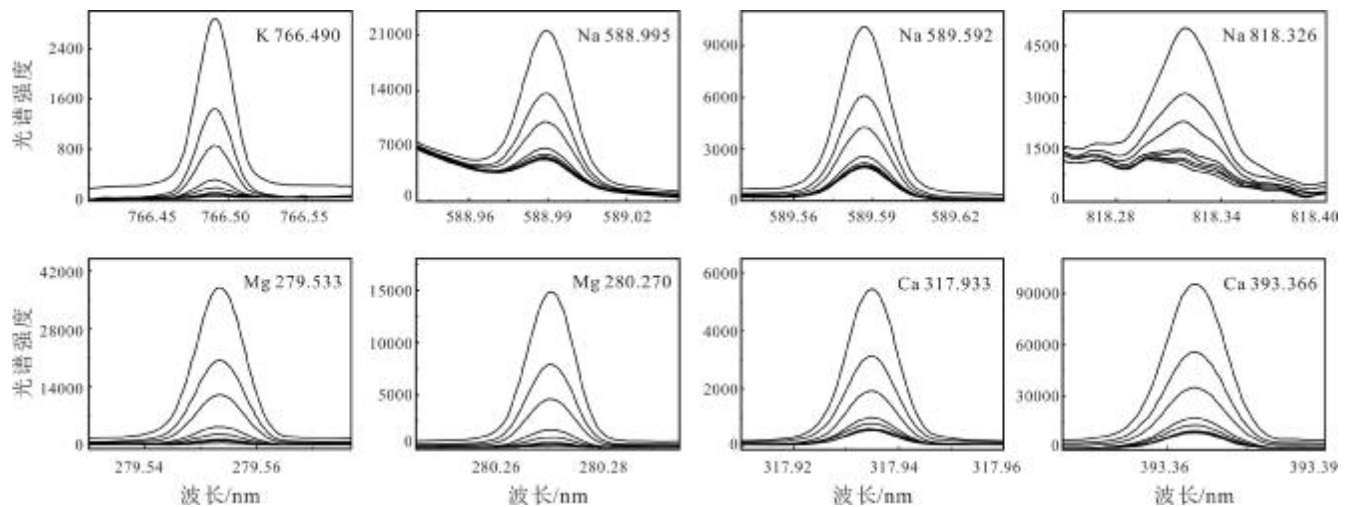


图 1 不同谱线下钾钠镁钙标准溶液分析谱图

Fig. 1 Analytical spectrograms of K, Na, Mg and Ca standard solutions at different spectral lines

$MDL=t_{(n-1, 0.99)} \times s$ 计算电感耦合等离子体发射光谱法测定 K、Na、Mg、Ca 的检出限,并以 4 倍检出限作为测定下限,计算结果如表 2 所示. 乙酸铵提取 K、Na、Mg、Ca 的检出限分别为:0.009、0.010、0.063、0.040 cmol/kg,测定下限为:0.036、0.042、0.25、0.16 cmol/kg; 氯化铵-乙醇提取 K、Na、Mg、Ca 的检出限分别为:0.007、0.011、0.020、0.025 cmol/kg,测定下限为:0.029、0.046、0.081、0.098 cmol/kg. 在《中性土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定》(NY/T 295—1995)和《石灰性土壤交换性盐基及盐基总量的测定》(NY/T 1615—2008)中没有检出限和测定下限的说明,本方法研究也是对上述两种方法的补充完善.

2.4 方法精密度和准确度

选取具有不同 pH 值的标准物质 ASA-11(pH 6.69)、ASA-14(pH 6.54)、ASA-16(pH 8.32)、ASA-20(pH 8.53),依据土壤 pH 按照 1.3.1 和 1.3.2 节分析步骤分别进行样品前处理,平行测定 12 次,研究分析方法的精密度和准确度. 实验结果如表 3 所示,该方法 K、Na、Mg、Ca 的相对误差分别在-0.33%~+7.27%、-1.32%~+5.28%、-0.98%~+0.92%、1.24%~+4.47%之间, K、Na、Mg、Ca 相对标准偏差分别小于 3.73%、3.50%、3.00%、3.35%. 同时按照 NY/T 295—1995 和 NY/T 1615—2008 方法分别计算 12 次测定结果的相对相差,12 次平行测定 K、Na、Mg、Ca 最大相对相差分别为 9.90%、9.52%、9.59%、9.77%,低于方法中不大于 10%的要求,说明本文采用的方法能够准确测定土壤中交换性钾、

钠、镁、钙,同时建立的精密度和准确度也是对标准方法的补充完善.

2.5 实际样品分析

选取沈阳市苏家屯和大连市瓦房店地区 6 个实际样品用本方法进行测定,同时采用 NY/T 295—1995 和 NY/T 1615—2008 的方法对土壤样品进行分析,两种方法比较结果见表 4. 从表 4 数据可以看出,本方法对实际样品的检测结果与标准方法的测定结果基本一致,本方法可用于不同 pH 值土壤交换性盐的测定.

3 结论

本文根据土壤 pH 选取提取液,经水浴蒸干、高温复溶去除基体干扰,建立了电感耦合等离子体发射光谱法测定不同 pH 土壤中的交换性 K、Na、Mg、Ca 含量的方法. 与传统分析方法相比,该方法实现了 K、Na、Mg、Ca 同时在线检测,重现性好,缩短了分析步骤,提高了分析效率并节约成本,为不同 pH 土壤中的交换性 K、Na、Mg、Ca 及总量的测定提供了新方法.

参考文献(References):

[1]杨泽, 刘国栋, 戴慧敏, 等. 黑龙江省兴凯湖平原土壤 pH 值时空变化特征分析[J]. 地质与资源, 2020, 29(6): 614-620.
Yang Z, Liu G D, Dai H M, et al. Analysis on the spatiotemporal variation of soil pH in Xingkai Lake Plain, Heilongjiang Province[J]. Geology and Resources, 2020, 29(6): 614-620.
[2]唐贤, 梁丰, 徐明岗, 等. 长期施用化肥对农田土壤 pH 影响的整合分析[J]. 吉林农业大学学报, 2020, 42(3): 316-321.

表 2 两种提取法测定 K、Na、Mg、Ca 的检出限和测定下限
Table 2 Detection limits and lower limits of K, Na, Mg and Ca determined by two extraction methods

提取方法	交换性盐	10 次测定结果	平均值	检出限	测定下限
乙酸铵	K	0.030, 0.026, 0.027, 0.033, 0.032, 0.027, 0.026, 0.029, 0.032, 0.033	0.030	0.009	0.036
	Na	0.013, 0.018, 0.020, 0.016, 0.012, 0.019, 0.017, 0.017, 0.010, 0.013	0.016	0.010	0.042
	Mg	0.13, 0.10, 0.14, 0.14, 0.12, 0.11, 0.13, 0.11, 0.09, 0.10	0.120	0.063	0.250
	Ca	0.15, 0.10, 0.13, 0.14, 0.13, 0.13, 0.12, 0.13, 0.14, 0.12	0.130	0.040	0.160
氯化铵-乙醇	K	0.035, 0.037, 0.036, 0.034, 0.033, 0.037, 0.030, 0.037, 0.036, 0.032	0.035	0.007	0.029
	Na	0.024, 0.021, 0.028, 0.027, 0.025, 0.028, 0.027, 0.018, 0.021, 0.019	0.024	0.011	0.046
	Mg	0.16, 0.16, 0.17, 0.15, 0.17, 0.15, 0.15, 0.16, 0.15, 0.16	0.160	0.020	0.081
	Ca	0.17, 0.18, 0.17, 0.17, 0.18, 0.16, 0.17, 0.18, 0.16, 0.18	0.170	0.025	0.098

单位: cmol/kg.

表 3 土壤标准物质中 K、Na、Mg、Ca 的测定结果

Table 3 Determination results of K, Na, Mg and Ca in soil standard substances

交换性盐	标准物质	标准值/(cmol/kg)	平均值/(cmol/kg)	RE/%	RSD/%	最大相对相差/%	标准方法限值/%
K	ASA-11	0.56±0.05	0.56	0.00	3.14	8.85	<10%
	ASA-14	0.80±0.06	0.79	-1.67	2.99	8.92	
	ASA-16	0.47±0.06	0.50	7.27	3.73	9.90	
	ASA-20	0.50±0.05	0.50	-0.33	3.18	8.00	
Na	ASA-11	0.29±0.03	0.29	0.00	2.94	6.90	<10%
	ASA-14	0.57±0.03	0.58	0.88	3.19	8.70	
	ASA-16	0.38±0.06	0.38	-1.32	3.50	8.00	
	ASA-20	0.30±0.06	0.32	5.28	3.15	9.52	
Mg	ASA-11	1.61±0.05	1.59	-0.98	1.59	5.61	<10%
	ASA-14	4.44±0.14	4.41	-0.58	1.73	4.99	
	ASA-16	1.77±0.08	1.79	0.89	2.96	8.50	
	ASA-20	1.36±0.10	1.37	0.92	3.00	9.59	
Ca	ASA-11	8.2±0.4	8.30	1.24	2.46	7.24	<10%
	ASA-14	23.9±1.5	24.6	2.71	2.41	2.86	<5%
	ASA-16	10.4±1.2	10.9	4.47	3.35	4.89	<5%
	ASA-20	7.4±0.6	7.55	1.99	3.20	9.77	<10%

表 4 实际样品中交换性盐的检测结果与标准方法对比

Table 4 Determination result comparison of exchangeable K, Na, Mg and Ca in practical samples by different methods

样品编号	土壤 pH	交换性钾/(cmol/kg)		交换性钠/(cmol/kg)		交换性镁/(cmol/kg)		交换性钙/(cmol/kg)	
		本方法	标准方法	本方法	标准方法	本方法	标准方法	本方法	标准方法
1	8.00	0.17	0.19	0.36	0.36	1.20	1.21	3.67	3.65
2	5.27	0.18	0.18	0.055	0.060	0.66	0.68	2.89	2.92
3	8.03	0.19	0.18	0.25	0.26	0.88	0.91	14.43	14.50
4	7.56	0.37	0.38	0.36	0.37	1.77	1.81	9.44	9.41
5	6.25	0.35	0.35	0.16	0.17	2.23	2.25	10.73	10.71
6	5.02	0.36	0.37	0.089	0.091	1.30	1.31	5.53	5.58

Tang X, Liang F, Xu M G, et al. A meta-analysis of effects of long-term application of chemical fertilizer on pH of farmland soil[J]. Journal of Jilin Agricultural University, 2020, 42(3): 316–321.

[3]徐仁扣, 李九玉, 周世伟, 等. 我国农田土壤酸化调控的科学问题与技术措施[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(2): 160–167.

Xu R K, Li J Y, Zhou S W, et al. Scientific issues and controlling strategies of soil acidification of croplands in China[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2018, 33(2): 160–167.

[4]谷忠元, 康黎, 罗梦娟, 等. 湘东地区典型土壤团聚体稳定性的影响因素[J]. 水土保持通报, 2018, 38(5): 58–63, 69.

Gu Z Y, Kang L, Luo M J, et al. Factors affecting stability of soil aggregate in eastern Hu'nan Province[J]. Bulletin of Soil and Water

- Conservation, 2018, 38(5): 58–63, 69.
- [5] 高健永, 王楚涵, 张慧芳, 等. 复垦土壤团聚体稳定性和胶结物质对不同施肥的响应[J]. 应用与环境生物学报, 2022, 28(4): 1042–1050.
- Gao J Y, Wang C H, Zhang H F, et al. Responses of cementing materials to different fertilization regimes and stability of reclaimed soil aggregates[J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2022, 28(4): 1042–1050.
- [6] 崔申申, 杜晓丽, 刘殿威, 等. 降雨入渗对下渗设施土壤胶体-重金属共释放迁移的影响[J]. 环境化学, 2022, 41(9): 2842–2849.
- Cui S S, Du X L, Liu D W, et al. Influence of rainfall infiltration on soil colloids-heavy metals co-release and co-migration in infiltration column[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(9): 2842–2849.
- [7] 张蓉蓉, 蒋代华, 史鼎鼎, 等. 岩溶区棕色石灰土胶体对镉铅的等温吸附特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(3): 554–562.
- Zhang R R, Jiang D H, Shi D D, et al. Isothermal adsorption of cadmium and lead by brown calcareous soil colloids in a karst area[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(3): 554–562.
- [8] 郭春雷, 李娜, 彭靖, 等. 秸秆直接还田及炭化还田对土壤酸度和交换性能的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2018, 24(5): 1205–1213.
- Guo C L, Li N, Peng J, et al. Direct returning of maize straw or as biochar to the field triggers change in acidity and exchangeable capacity in soil[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizers, 2018, 24(5): 1205–1213.
- [9] 田圣贤, 冯盼, 杨山, 等. 东北阔叶红松林腐殖质层土壤阳离子交换性能及其主要影响因素[J]. 生态学杂志, 2018, 37(9): 2549–2558.
- Tian S X, Feng P, Yang S, et al. Soil cation exchange capacity and its main impact factors in the humic layer of broadleaved Korean pine forest in Northeast China[J]. Chinese Journal of Ecology, 2018, 37(9): 2549–2558.
- [10] 谢玉俊, 李燕猛, 魏建强. 振荡浸提电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤中速效钾及交换性钙、镁[J]. 中国土壤与肥料, 2020(3): 224–227.
- Xie Y J, Li Y M, Wei J Q. Simultaneous determination of soil available potassium and exchangeable calcium and magnesium by inductively coupled plasma emission spectrometry with oscillating extraction[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2020(3): 224–227.
- [11] 段九存, 和振云, 李瑞仙, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定膨润土中的交换性阳离子钙镁钾钠[J]. 岩矿测试, 2013, 32(2): 244–248.
- Duan J C, He Z Y, Li R X, et al. Determination of exchangeable cations of Ca, Mg, K and Na in bentonite by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(2): 244–248.
- [12] 岳中慧, 龙寿坤, 郭子强, 等. 超声交换-抽滤淋洗-全自动凯氏定氮法测定土壤中阳离子交换量[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(2): 197–201.
- Yue Z H, Long S K, Guo Z Q, et al. Determination of cation exchange capacity in soil by automatic Kjeldahl nitrogen method after ultrasonic exchange and suction filtration leaching[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(2): 197–201.
- [13] 张思文, 陈晓辉, 童灵, 等. 土壤交换性钙和镁测定方法的改进研究[J]. 云南农业大学学报(自然科学), 2020, 35(6): 1081–1088.
- Zhang S W, Chen X H, Tong L, et al. Method improvement for determination of soil exchangeable calcium and magnesium[J]. Journal of Yunnan Agricultural University (Natural Science), 2020, 35(6): 1081–1088.
- [14] 刘静, 彭展, 马慧侠, 等. 偏硼酸锂熔融-火焰原子吸收光谱法测定铝土矿中 K_2O 和 Na_2O 含量的研究[J]. 轻金属, 2022(2): 53–57.
- Liu J, Peng Z, Ma H X, et al. Determination of K_2O and Na_2O content in bauxite by flame atomic absorption spectrometry with lithium metaborate fusion[J]. Light Metals, 2022(2): 53–57.
- [15] 墨淑敏, 李爱娣, 邱长丹, 等. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定氮化铝粉中钾和钠[J]. 冶金分析, 2020, 40(9): 70–74.
- Mo S M, Li A C, Qiu C D, et al. Determination of potassium and sodium in aluminum nitride powder by microwave digestion-flame atomic absorption spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(9): 70–74.
- [16] 任嘉欣, 杨文娜, 李忠意, 等. 基体效应对火焰光度计测定土壤和植株钾素含量准确性的影响[J]. 浙江农业学报, 2019, 31(6): 955–962.
- Ren J X, Yang W N, Li Z Y, et al. Influence of matrix effect on determination accuracy of potassium content in soil and plant samples by flame photometer[J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2019, 31(6): 955–962.
- [17] 段勤, 温光和, 杨雪燕, 等. 盐酸超声提取-火焰原子吸收光谱法测定加热不燃烧卷烟烟丝中钾、钙、钠、镁的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(2): 193–196.
- Duan Q, Wen G H, Yang X Y, et al. Determination of K, Ca, Na, Mg in heat not burning cigarette by flame atomic absorption spectrometry with hydrochloric acid ultrasonic extraction[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(2): 193–196.
- [18] 齐海燕, 唐万侠, 方奇. 火焰原子吸收法分析花椒中锰、钙、锌、铁、镁[J]. 中国调味品, 2017, 42(4): 116–118.
- Qi H Y, Tang W X, Fang Q. Determination of Mn, Ca, Zn, Fe, Mg in *Zanthoxylum bungeanum* by flame atomic absorption spectrometry[J]. China Condiment, 2017, 42(4): 116–118.
- [19] 范卫平. 乙二胺四乙酸滴定法测定钙镁保健食品中钙、镁的含量

- [J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(4): 473-475
- Fan W P. Determination of Ca and Mg in Calcium and Magnesium health products by Ethylenediamine Tetraacetic Acid Titration [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(4): 473-475.
- [20] 窦向丽, 张旺强, 黑文龙, 等. 敞开酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法测定石煤钒矿中钒铁铝磷[J]. 岩矿测试, 2022, 41(4): 673-679.
- Dou X L, Zhang W Q, Hei W L, et al. Determination of vanadium, iron, aluminum and phosphorus in stone coal vanadium ore by ICP-OES with open acid dissolution [J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4): 673-679.
- [21] 胡璇. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铝土矿中的稀土氧化物[J]. 岩矿测试, 2020, 39(6): 954-960.
- Hu X. Determination of rare earth oxides in bauxite by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(6): 954-960.
- [22] 李恒. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定大气降尘中的铅、镉、铬、锌、锰、镍、铜、铊[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(4): 34-39.
- Li H. Determination of Pb, Cd, Cr, Zn, Mn, Ni, Cu, Tl in atmospheric dust by ICP-AES and ICP-MS [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(4): 34-39.
- [23] 余海, 王世杰. 土壤中钙形态的连续浸提方法[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6): 436-440.
- Yu H, Wang S J. A new sequential extraction of calcium species in soil samples [J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(6): 436-440.
- [24] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 162-163.
- Huang C Y. Soil science [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000: 162-163.
- [25] 马怡飞, 张尼, 魏增, 等. 振荡交换-抽滤淋洗结合凯氏定氮法快速测定土壤中的阳离子交换量[J]. 岩矿测试, 2019, 38(1): 129-135.
- Ma Y F, Zhang N, Wei Z, et al. Rapid determination of soil cation exchange capacity by automatic Kjeldahl analyzer after oscillating exchange and suction filtration [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(1): 129-135.
- [26] 陶澍, 马东豪, 张丛志, 等. 石灰性土壤团聚体中钙形态特征及其与有机碳含量的关系[J]. 土壤, 2021, 53(4): 715-722.
- Tao L, Ma D H, Zhang C Z, et al. Distribution characteristics of calcium forms and their relations with organic carbon content in calcareous soil aggregates [J]. Soils, 2021, 53(4): 715-722.
- [27] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 169-170.
- Bao S D. Soil and agricultural chemistry analysis [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000: 169-170.
- [28] 李雪梅, 廖立兵, 李瑞, 等. 氯化铵-乙醇法测定蛭石的阳离子交换容量[J]. 岩矿测试, 2008, 27(3): 204-206.
- Li X M, Liao L B, Li R, et al. Measurement of the cation exchange capacity of vermiculite by ammonium chloride-ethanol method [J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(3): 204-206.
- [29] 同志为. 硫酸根离子对方解石和白云石溶解度的影响[J]. 中国岩溶, 2008, 27(1): 24-31.
- Yan Z W. Influences of SO_4^{2-} on the solubility of calcite and dolomite [J]. Carsologica Sinica, 2008, 27(1): 24-31.
- [30] 盛金昌, 吴彦青, 白柯含, 等. 不同溶液渗透溶蚀作用下碳酸盐岩渗透特性研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2019, 38(S2): 3279-3286.
- Sheng J C, Wu Y Q, Bai K H, et al. Study on the permeability evolution of carbonate rocks under seepage corrosion effect of different solutions [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2019, 38(S2): 3279-3286.
- [31] 黄奇波, 覃小群, 程瑞瑞, 等. 硫酸型酸雨参与碳酸盐岩溶蚀的研究进展[J]. 中国岩溶, 2019, 38(2): 149-156.
- Huang Q B, Qin X Q, Cheng R R, et al. Research progress of sulfuric acid rain participating in the dissolution of carbonate rocks [J]. Carsologica Sinica, 2019, 38(2): 149-156.
- [32] 张莉娟, 方蓬达, 王力强, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定砂岩型铀矿中的铀钍[J]. 岩矿测试, 2022, 41(5): 798-805.
- Zhang L J, Fang P D, Wang L Q, et al. Determination of uranium and thorium in sandstone uranium deposits by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with microwave digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(5): 798-805.