

中、酸性土壤交换性盐基及盐基总量测定方法的改良研究

颜廷来 沈 飞 何 贵 韦 平 张梦安

四川省地质矿产勘查开发局区域地质调查队 成都 610213

摘 要: 为提高中、酸性土壤交换性盐基及盐基总量的精密度和测试效率,在保留规范(《土壤分析技术规范(第2版)》和《第三次全国土壤普查样品制备与检测》培训教材3.6交换性盐基及盐基总量的测定)方法原理的基础上,对传统手动搅拌进行优化,并针对盐基总量滴定易过量问题提出返滴定补救方法。研究发现:磁力搅拌3 min、搅拌速率300~500 rpm、土液比1:20的条件下,交换性钾、钠、钙、镁的检出限分别为0.006、0.014、0.032、0.009 cmol(+)/kg;盐基总量滴定过量时,采用返滴定补救的测定结果与常规滴定的差异处于允许误差范围内。采用国家有证标准物质GBW(E)070332、GBW(E)070339、GBW(E)070401进行验证,测定值均在不确定度范围内,相对标准偏差(RSD)为0.77%~3.14%。优化后的方法,前处理效率提升9倍,标准偏差降低1~2倍,过量滴定补救及时率提升180倍,适用于批量土壤样品的快速精准测定。

关键词: 中、酸性土壤;交换性盐基;盐基总量;磁力搅拌;返滴定

中图分类号: O655.22, S151.9

文章编号: 1671-9212(2025)04-0058-08

文献标识码: A

DOI: 10.19451/j.cnki.issn1671-9212.2025.04.008

Research on the Improvement of Methods for Determining Exchangeable Bases and Total Bases in Neutral and Acidic Soils

Yan Tinglai, Shen Fei, He Gui, Wei Ping, Zhang Meng'an

Regional Geological Survey Brigade of Sichuan Bureau of Geology, Chengdu, 610213

Abstract: To improve the precision and testing efficiency of exchangeable bases and total bases in neutral and acidic soils, this study optimized traditional manual stirring while retaining the principles outlined in the standards (Soil Analysis Technical Specifications (2nd Edition) and Training Materials for Soil Sample Preparation and Testing during the Third National Soil Census, section 3.6 on exchangeable bases and total bases determination). A back titration correction method was proposed to correct over-titration errors in the determination of the total base. The research found that, under conditions of magnetic stirring for 3 minutes at 300 ~ 500 rpm with a soil-to-liquid ratio of 1 : 20, the detection limits for exchangeable potassium, sodium, calcium and magnesium were 0.006, 0.014, 0.032 and 0.009 cmol(+)/kg, respectively. When excess titration occurred in total base determination, the results using the back titration correction method fell within the acceptable error range compared to conventional titration. Validation using certified reference materials GBW(E)070332, GBW(E)070339 and GBW(E)070401 showed that all measured values were within the uncertainty range, with relative standard deviations (RSD) ranging from 0.77% ~ 3.14%. The optimized method increased pretreatment efficiency by 9 times, reduced standard deviation by 1 ~ 2 times, and improved the timeliness of excess titration correction by 180 times, making it suitable for rapid and accurate batch soil sample analysis.

[收稿日期] 2025-04-25

[作者简介] 颜廷来,女,1986年生,工程师,主要从事土壤、岩矿、工业产品测试工作,E-mail: 1181546002@qq.com。



Key words: neutral and acidic soils; exchangeable bases; total exchangeable bases; magnetic stirring; back titration

交换性盐基是指土壤胶体吸附可交换的阳离子总和, 主要包括 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 等碱金属和碱土金属离子^[1], 其含量高低对于土壤的化学性质、养分状况以及植物生长有重要影响。在农业生产中, 如何快速、准确地测定土壤交换性盐基含量, 不仅是指导合理施肥和改良土壤的关键依据, 更是第三次全国土壤样品普查中的重要检测指标。

《土壤分析技术规范(第2版)》^[2]和《第三次全国土壤普查样品制备与检测》培训教材 3.6 交换性盐基及盐基总量的测定^[3](二者以下简称“规范”)规定, 中、酸性土壤交换性盐基及盐基总量的测定方法为“手动搅拌-乙酸铵交换法”, 即向 2.00 g 试样中加入 20 mL 乙酸铵(土液比 1 : 10)后, 用玻璃棒手动搅拌含乙酸铵交换液的土壤, 清洗玻璃棒后静置 5 min, 离心, 收集上清液, 如此反复数次直至无 Ca^{2+} 反应, 用火焰光度计、原子吸收光谱仪或电感耦合等离子体发射光谱仪测定交换性钾、钠、钙、镁含量。规范中盐基总量用“中和滴定法”测定, 即将交换液经水浴蒸干、高温灼烧、盐酸溶解后, 用氢氧化钠标准溶液滴定至红色变成黄色为终点。然而, 规范中该方法有 3 大技术难点: 一是土液比过低需多次交换, 每次交换后均需清洗玻璃棒并静置, 使得前处理耗时长, 一个样品约需 1 h; 二是搅拌时间和搅拌力度人为操作差异, 将影响测试的重复性和再现性; 三是滴定过程要求操作人员具备较高的专业水准和丰富的经验^[4], 否则一旦滴定过量, 需对交换液重新处理(至少需 3 h)后再滴定, 严重降低测试效率和精准度。因此, 建立一种普通操作人员可快速掌握的精准高效测定方法具有重要现实意义。

目前, 交换性盐基的测定方法已有多篇文献报道, 相对于系统稳定性要求高的原子吸收光谱法和灵敏度低的火焰光度法^[5~7], 电感耦合等离子体发射光谱法可同时测定多元素且具有灵敏度高、检出限低等特点, 已成为主流方法^[8~9]。近年来,

随着分析技术的发展, 学者们对传统手动搅拌进行多种改良替代研究, 如涡旋提取法^[1, 6]、自动搅拌法^[10]、振荡法^[8]、超声浸提法^[11]等, 在处理质地黏重或有机质含量高的土壤时, 这些改良方式很难快速有效地将土壤分散成浆状, 批量化效率较低, 且可能造成交叉污染, 磁力搅拌法在此方面具有无可比拟的优势。陈勇等^[12]在处理这种类型土壤时, 在重复交换前用强性磁铁松动搅拌子, 手拿离心管在磁力搅拌器上呈 45° 角慢慢旋转分散, 即可使黏附在离心管上的土壤完全搅散成泥浆状, 其测定的 CEC 和交换性钙、镁的结果均与标准物质认定值吻合, 相对标准偏差(RSD) < 5%, 但缺乏对交换性钠、钾和盐基总量的研究。王华等^[13]用磁力搅拌-离心代替振荡-淋洗测定石灰性土壤中交换性盐基, 虽样品前处理更加简便、高效, 但未对搅拌条件和中、酸性土壤的适用性进行深入研究。此外, 针对盐基总量滴定过量如何进行快速补救的方法鲜有报道。

本研究在保留规范方法原理的基础上, 通过优化磁力搅拌时间、搅拌速率、土液比等因素, 对浸提方式进行改良, 并采用返滴定法对过量滴定进行快速补救, 以破解规范方法中的技术难点以及其他替代方法不宜处理质地黏重土壤的局限性, 建立一种精准高效、便于普通操作人员快速掌握、适用于多种土壤类型批量测定交换性盐基及盐基总量的新方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器设备: 5800 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国安捷伦科技有限公司), SN-MS-90 型多联磁力搅拌器(上海尚普仪器设备有限公司), TDZ5-WS 型低速台式离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司)。

标准溶液与试剂: 1000 mg/L 钙、镁、钾、

钠单元素标准溶液 (GSB 04-1720-2004、GSB 04-1735-2004、GSB 04-1733-2004、GSB 04-1738-2004, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)。酸性土壤标准物质: GBW(E)070332 (ASA-11, 江西水稻土)、GBW(E)070339 (ASA-18, 吉林通化棕壤)、GBW(E)070401 (ASA-26, 黑龙江黑土) [农业农村部环境保护科研监测所/津标 (天津) 计量检测有限公司]。实际土壤样品: 编号 CT0546, 源自第三次全国土壤普查项目 - 四川省广元市朝天区耕园表层。乙酸铵、盐酸、氢氧化钠 (分析纯), 0.0991 mol/L 盐酸标准溶液, 0.0247 mol/L 稀盐酸标准溶液, 0.0497 mol/L 氢氧化钠标准溶液 (按照 GB/T 601—2016《化学试剂标准滴定溶液的制备》中“4.1 氢氧化钠标准滴定溶液和 4.2 盐酸标准滴定溶液”进行制备和标定); 实验用水为屈臣氏饮用水 (105 °C 专业蒸馏, 广州屈臣氏食品饮料有限公司)。

1.2 仪器工作条件

电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 工作条件如下: RF 功率 1.20 kW, 等离子体气流量 12 L/min, 辅助气流量 1.0 L/min, 雾化气流量 0.7 L/min, 观测模式为径向, 观测高度 8 mm, 钙、镁、钠、钾的分析谱线依次为 317.933 nm、280.270 nm、588.995 nm、766.491 nm。

1.3 试验步骤

1.3.1 溶液配制

镁、钾、钠标准储备液: 分别移取镁、钾单元素标准溶液 (1000 mg/L) 各 10.00 mL, 钠单元素标准溶液 (1000 mg/L) 5.00 mL, 置于 100 mL 容量瓶中, 用蒸馏水定容后摇匀。1 L 该溶液含有 100 mg 镁、100 mg 钾和 50 mg 钠。

钙、镁、钠、钾混合标准系列溶液: 精确移取 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL 镁、钠、钾标准储备液, 0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 钙单元素标准溶液, 置于一组 100 mL 容量瓶中, 用 pH=7 的 1 mol/L 乙酸铵溶液定容, 配制成钙含量为 0.00、2.50、5.00、10.00、20.00、30.00、40.00、50.00 mg/L, 钾、镁含量为 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、

8.00、10.00 mg/L, 钠含量为 0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mg/L 的系列溶液。

1.3.2 样品前处理

称取通过 2 mm 孔径筛的风干试样 2.00 g (m), 放入 100 mL 离心管中。加入 pH=7 的 1 mol/L 乙酸铵溶液 40 mL, 放入长 2 cm 柱形搅拌子, 在电子天平上粗称使对称放置的离心管重量基本一致, 置于磁力搅拌器搅拌 3 min, 速率 300 ~ 500 rpm, 再对称地放入离心机中离心 4 min, 转速 4000 rpm, 将离心管中的上清液通过快速定量滤纸 (灰分和杂质含量较定性滤纸更低) 过滤后收集在 250 mL 容量瓶中。重复上述交换操作 3 ~ 5 次, 直至上清液中无 Ca^{2+} 反应 (取上清液约 5 mL 于三角瓶中, 加 pH=10 缓冲溶液 1 mL, 摇匀, 再加少许钙镁指示剂混合, 溶液呈蓝色表示无 Ca^{2+} , 呈紫红色则表示有 Ca^{2+} 存在), 最后用乙酸铵溶液定容至刻度并摇匀。

1.3.3 样品测定

(1) 交换性盐基。按照 1.2 设置 ICP-OES 工作条件, 按照 1.3.1 配置的标准系列溶液浓度点, 待等离子稳定后绘制标准曲线。同样条件下, 将乙酸铵处理后的交换液, 按照空白和样品的顺序, 依次测定其交换性钾、钠、钙、镁含量。

(2) 交换性盐基总量。吸取上述交换液 50.00 mL 放入瓷蒸发皿中, 水浴蒸干后, 将瓷蒸发皿放入 500 °C 高温电炉中灼烧 15 min。取出蒸发皿, 冷却后准确加入 10.00 mL (记为 V_1) 0.1 mol/L (记为 c_1) 盐酸标准溶液, 用橡皮头玻璃棒小心擦洗瓷蒸发皿后, 将瓷蒸发皿在 45 °C 左右加热 5 min 以溶解残余物。冷却后, 用除去 CO_2 的水将瓷蒸发皿中的溶液完全无损地转移至 100 mL 三角瓶中, 加 2 滴甲基红指示剂, 用 0.05 mol/L (记为 c_2) 氢氧化钠标准溶液滴定至溶液突变为黄色 (终点), 记录消耗的氢氧化钠体积 V_2 。若滴定过量, 采用如下补救措施: 用 0.025 mol/L (记为 c') 稀盐酸标准溶液滴定至溶液呈红色, 记录稀盐酸的体积 V' , 再用少许 0.05 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至溶液突变为黄色 (终点), 记录消耗氢氧化钠总体积 V_2 。



2 结果与分析

2.1 土液比对测定结果的影响

考虑到乙酸铵交换液增加后, 交换液与土壤胶体的接触面积变大, 确保了足够的 NH_4^+ 参与交换, 提高交换率。因此, 选择高、低含量土壤标准物质 GBW(E)070332 (ASA-11) 和 GBW(E)070401 (ASA-26), 在磁力搅拌速率 300 ~ 500 rpm, 搅拌 3 min 的条件下, 固定土壤样品质量为 2.00 g, 乙酸铵交换液的体积分别采用 20 mL (土液比为 1 : 10)、40 mL (土液比为 1 : 20)、60 mL (土液比为 1 : 30) 进行处理, 每组 7 个平行样, 以获得最佳土液比, 测定平均值及交换次数见表 1 (“1.3.2 样品前处理” 所述内容即为磁力搅拌下最佳条件)。

由表 1 可以看出, 土液比为 1 : 10 时, 两种

标准物质的交换性钾、钠的测定值分别低于不确定度范围下限的 3.75% ~ 3.77% 和 3.85% ~ 18.5%, 表明交换液体积不足, 导致土壤胶体与 NH_4^+ 接触不充分, 交换反应未达平衡, 部分阳离子未被完全置换; 土液比为 1 : 20 和 1 : 30 时, 交换性钾、钠、钙、镁和盐基总量的测定值接近且均在不确定度范围内, 说明交换已达到饱和, NH_4^+ 浓度足够确保阳离子完全置换; 采用不同土液比时, 土液比越高交换次数越少。鉴于收集交换液的容量瓶容积为 250 mL, 如盐基含量更高, 过高土液比可能导致总体积超限, 需要增加交换次数, 试验效率降低。

综合考虑测试效率和交换的完全性, 最佳土液比宜为 1 : 20, 即 2.00 g 试样时, 每次添加 40 mL 乙酸铵交换液, 既能确保阳离子交换完全, 又可优化测试流程。

表 1 不同浸提条件下测定的交换性阳离子含量 ($n=7$)

Tab.1 The content of exchangeable cations determined under different extraction conditions ($n=7$) cmol(+)/kg

标准物质名称	指标	单次交换液体积 / 交换次数 ^a			搅拌时间 (min)				搅拌速率 (rpm)				不确定度范围 ^b
		20 mL/ 5 次	40 mL/ 4 次	60 mL/ 3 次	1	3	5	10	100	300	500	1000	
GBW(E)070332 (ASA-11)	钙	7.91	7.80	7.83	7.77	7.78	7.82	8.11	7.97	7.87	7.92	7.95	8.10 ± 0.70
	钾	0.51	0.54	0.55	0.51	0.54	0.54	0.55	0.55	0.56	0.54	0.55	0.58 ± 0.05
	镁	1.64	1.59	1.60	1.67	1.58	1.59	1.64	1.63	1.61	1.61	1.62	1.59 ± 0.11
	钠	0.22	0.29	0.28	0.17	0.30	0.28	0.28	0.28	0.27	0.28	0.27	0.30 ± 0.03
	总量	10.4	10.3	10.3	10.2	10.3	10.3	10.6	10.5	10.4	10.4	10.5	10.9 ± 0.9
GBW(E)070401 (ASA-26)	钙	25.1	25.6	25.6	25.5	25.5	25.6	26.1	25.8	25.5	26.0	25.7	25.0 ± 2.0
	钾	0.77	0.83	0.80	0.75	0.80	0.83	0.84	0.87	0.84	0.84	0.85	0.86 ± 0.06
	镁	6.71	6.52	6.51	6.58	6.49	6.52	6.65	6.69	6.53	6.65	6.67	6.30 ± 0.50
	钠	0.25	0.29	0.30	0.10	0.29	0.28	0.29	0.30	0.28	0.31	0.29	0.30 ± 0.04
	总量	32.9	33.3	33.3	33.0	33.1	33.3	33.9	33.7	33.2	33.9	33.6	33.0 ± 2.0

注: a 指从第 3 次交换后开始检测 Ca^{2+} 含量, 如果检测无 Ca^{2+} , 则不再继续交换; 以 “40 mL/4 次” 为例, 每次添加 40 mL 交换液时, 直至交换 4 次才无 Ca^{2+} 含量。b 指该列数据源自标准物质证书, ± 前的数值是参考值, ± 后为该参考值的不确定度。

2.2 搅拌时间对测定结果的影响

搅拌时间长短对交换性盐基及盐基总量有较大影响, 时间过短可能导致交换不彻底, 时

间过长会降低测试效率^[12], 因此选择高、低含量土壤标准物质 GBW(E)070332 (ASA-11) 和 GBW(E)070401 (ASA-26), 在固定土壤质量为

2.00 g、每次使用 40 mL 乙酸铵交换液、磁力搅拌速率 300 ~ 500 rpm 的条件下, 分别以 1、3、5、10 min 搅拌时间进行处理, 每组 7 个平行样, 以获得最佳搅拌时间, 测定平均值见表 1。

由表 1 可以看出, 磁力搅拌 1 min 时两种标准物质的交换性钾、钠的测定值明显低于不确定度范围, 较范围下限分别降低了 3.77% ~ 6.25%、37.0% ~ 61.5%; 3 min 以上时交换性钾、钠、钙、镁和盐基总量的测定值均在不确定度范围内且趋于稳定, 10 min 时钙镁含量略有增多, 但依然在不确定范围内, 再次验证了陈勇等^[12]得出的“对于质地黏重的土壤, 即使延长搅拌时间, 测定结果也无明显影响”这一结论, 但其提出的“1 min 最佳搅拌时间”并不适合交换性钾、钠的测试。综合考虑测试效率与交换充分, 最佳搅拌时间宜为 3 min。

2.3 搅拌速率对测定结果的影响

鉴于搅拌速率可能影响交换强度, 因此选择高、低含量土壤标准物质 GBW(E)070332 (ASA-11) 和 GBW(E)070401 (ASA-26), 在固定土壤质量为 2.00 g、每次使用 40 mL 乙酸铵交换液、磁力搅拌 3 min 的条件下, 分别以 100、300、500、1000 rpm 搅拌速率进行处理, 每组 7 个平行样, 以获得最佳搅拌速率, 测试结果见表 1。

由表 1 可以看出, 不同搅拌速率对交换性盐基和盐基总量无明显影响, 在一定程度上表明传统手动搅拌时操作人员的搅拌强度差异对结果无实际影响^[10]。测试中发现, 搅拌速率为 100 rpm 时, 搅拌旋涡不明显; 300 rpm 时, 液面中心和边缘形成明显旋涡。综合考虑黏性较大的土壤在 100 rpm 时可能会发生搅不匀的情况、高速率搅拌会加快搅拌子和离心管损耗的问题, 搅拌速率宜为 300 ~ 500 rpm。

2.4 线性方程及检出限

将标准系列溶液按低浓度到高浓度顺序依次进样测试发射强度, 以发射强度 y 为纵坐标, 待测元素系列浓度 x 为横坐标绘制待测元素的标准曲线, 交换性钾、钠、钙、镁的线性方程分别为 $y=940.58x+213.70$, $y=15680.05x+8492.74$, $y=2296.63x+78.17$, $y=54720.96x+197.53$, 线性相关

系数分别为 0.9998、0.9999、0.9999、0.9999。

在与土壤样品相同处理条件下, 测 10 份空白样品, 以检出数值 3 倍的标准偏差作为检出限, 交换性钾、钠、钙、镁的检出限分别为 0.006、0.014、0.032 ($1/2\text{Ca}^{2+}$)、0.009 ($1/2\text{Mg}^{2+}$) $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ 。

2.5 返滴定对盐基总量的影响

规范中盐基总量的测定是用氢氧化钠标准溶液滴定含有盐酸的待测液, 终点滴定时溶液颜色由红色变为黄色。该终点判断对操作者专业要求比较高, 对于含量未知的样品, 极易滴定过量问题, 可采用低浓度的稀盐酸进行返滴定以快速补救。选择中间含量的土壤标准物质 GBW(E)070339 (ASA-18), 平行取样 14 份, 平均分成两组, 一组常规滴定, 另一组过量滴定。对于过量滴定的样品, 先用 0.025 mol/L 的稀盐酸滴定至红色后, 再用 0.05 mol/L 的氢氧化钠标准溶液滴定至黄色, 对比常规滴定和返滴定测定结果以探讨返滴定的有效性, 测定结果见表 2。

常规滴定和过量返滴定时, 盐基总量 [风干基, 单位为 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$] 的计算公式分别见 (1) 和 (2)。

$$\text{盐基总量} = \frac{(c_1V_1 - c_2V_2) \times D}{m \times 10} \times 1000 \quad (1)$$

$$\text{盐基总量} = \frac{(c_1V_1 + c'V' - c_2V_2) \times D}{m \times 10} \times 1000 \quad (2)$$

其中, 稀释因子 $D=5$; m 为土壤样品质量; c_1 、 V_1 、 c_2 、 V_2 、 c' 、 V' 分别指代的内容, 详见 1.3.3。

《第三次全国土壤普查全程质量控制技术规范》^[14] 规定, 当盐基总量测定值为 10 ~ 30 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ 时, 平行样允差 $\leq 1.5 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$ 。对比表 2 中返滴定与常规滴定的结果, 两种滴定方法的平均值均在不确定度范围内; 平行样允差符合规范要求; 采用返滴定补救时, 即使氢氧化钠标准溶液过量 1 ~ 2 mL, 测试结果也与常规滴定结果无明显差异。实际操作中, 用稀盐酸返滴定后, 再用少许氢氧化钠标准溶液即可将终点滴定至黄色, 可有效避免再次滴定过量。因此, 当不慎滴定过量时, 仅需花费 1 min 的返滴定进行补救, 即可有效避免返工, 该方法既易于操作又能保证测试的正确度。

表 2 盐基总量的返滴定与常规滴定结果对比 ($n=7$)Tab.2 Comparison of back titration and normal titration results for total exchangeable bases ($n=7$)

滴定方式	V_{HCl} (mL)	V'_{HCl} (mL)	V_{NaOH} (mL)	盐基总量 [cmol(+)/kg]	允差 [cmol(+)/kg]	平均值 [cmol(+)/kg]	标准偏差 [cmol(+)/kg]	不确定度范围 [cmol(+)/kg]
常规滴定	10.00	0.00	18.35	19.8	1.1	19.6	0.381	19.3 ± 1.5
	10.00	0.00	18.31	20.2				
	10.00	0.00	18.38	19.4				
	10.00	0.00	18.33	20.0				
	10.00	0.00	18.37	19.5				
	10.00	0.00	18.36	19.6				
	10.00	0.00	18.41	19.1				
返滴定	10.00	0.30	18.47	20.1	1.0	19.5	0.325	
	10.00	2.35	19.55	19.4				
	10.00	0.10	18.45	19.1				
	10.00	0.53	18.65	19.3				
	10.00	1.67	19.20	19.5				
	10.00	0.89	18.80	19.7				
	10.00	3.25	20.00	19.3				

2.6 正确度和精密度

《第三次全国土壤普查全程质量控制技术规范》规定：交换性钙、镁的 $\text{RSD} < 2.7\%$ ，交换性钾的 $\text{RSD} < 3.8\%$ ，交换性钠的 $\text{RSD} < 5.3\%$ ；交换性钙的相对误差 (RE) $< 10\%$ ，交换性钾、钠、镁的 $\text{RE} < 15\%$ 。采用磁力搅拌法处理高、中、低含量的 3 种土壤标准物质 GBW(E)070332 (ASA-11)、GBW(E)070339 (ASA-18) 和 GBW(E)070401 (ASA-26)，每种标准物质 7 个平行样，计算测定结果的 RE 和 RSD 。如有滴定过量，采用稀盐酸返滴定补救。测定结果及计算值见表 3。

由表 3 可以看出，在优化条件下，3 种标准物质的交换性盐基及盐基总量测定结果均在标准物质不确定度范围内， RE 和 RSD 均符合《第三次全国土壤普查全程质量控制技术规范》要求，验证了该方法的准确性与精密度。

2.7 与规范中方法对比

针对中、酸性土壤，分别用本文建立的方法与规范中的传统方法^[2, 3]对高、中、低含量的 3 种土壤标准物质 GBW(E)070332 (ASA-11)、

GBW(E)070339 (ASA-18)、GBW(E)070401 (ASA-26) 和朝天耕园土壤样品进行测试，每个样品称取 14 个平行样，本方法和规范方法各测定 7 份，并用 F 检验法和 t 检验法评价测定结果是否存在显著差异，对比结果见表 4。

可以看出， F 和 t 的计算值均小于查表值，说明这两种方法的精密度和平均值不存在明显差异，但本方法的标准偏差较传统方法降低 1 ~ 2 倍，证实磁力搅拌法可减少传统“手动搅拌”人为操作的不确定性。

传统的手动搅拌法，1 名操作人员通常只能处理 1 个样品，而且需要先将玻璃棒清洗干净后再静置 5 min 才能离心，1 个样品耗时约 1 h。采用磁力搅拌法，1 名操作人员不仅可同时处理多个样品，而且省去清洗操作，也不需静置即可离心，1 h 约能处理 10 个样品，前处理效率提升 9 倍。此外，规范中盐基总量的滴定分析，对操作人员专业水平要求较高，普通操作人员正确率不佳、返工率高，本方法仅需增加 1 min 的返滴定补救，便可快速提高测试效率和正确率，大幅降低操作门槛。

表 3 磁力搅拌法的正确度和精密度测试结果 ($n=7$)Tab.3 Results of accuracy and precision tests for magnetic stirring method ($n=7$)

标准物质名称	指标	测定值 [cmol(+)/kg]							平均值 [cmol(+)/kg]	不确定度范围 [cmol(+)/kg]	RE (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7				
GBW(E)070332 (ASA-11)	钙	7.78	7.82	7.97	7.87	7.92	7.95	7.85	7.88	8.10 ± 0.70	-2.72	0.89
	钾	0.54	0.54	0.55	0.56	0.54	0.55	0.54	0.55	0.58 ± 0.05	-5.91	1.44
	镁	1.58	1.59	1.63	1.61	1.61	1.62	1.60	1.61	1.59 ± 0.11	0.99	1.07
	钠	0.29	0.28	0.28	0.27	0.28	0.27	0.29	0.28	0.30 ± 0.03	-6.67	2.92
	总量	10.3	10.3	10.5	10.4	10.4	10.5	10.3	10.4	10.9 ± 0.90	-4.72	0.87
GBW(E)070339 (ASA-18)	钙	15.4	15.5	15.4	15.3	15.2	15.2	15.3	15.3	16.1 ± 1.40	-4.79	0.73
	钾	0.55	0.53	0.54	0.54	0.53	0.55	0.56	0.54	0.60 ± 0.08	-9.52	2.05
	镁	2.22	2.17	2.20	2.18	2.19	2.21	2.23	2.20	2.15 ± 0.22	2.33	0.98
	钠	0.39	0.42	0.39	0.40	0.41	0.41	0.42	0.41	0.45 ± 0.07	-9.84	3.14
	总量	18.7	18.3	18.5	18.6	18.5	18.4	18.5	18.5	19.3 ± 1.50	-4.16	0.71
GBW(E)070401 (ASA-26)	钙	25.5	25.6	25.8	25.5	26.0	25.7	25.8	25.7	25.0 ± 2.00	2.80	0.71
	钾	0.80	0.83	0.87	0.84	0.84	0.85	0.86	0.84	0.86 ± 0.06	-2.16	2.70
	镁	6.49	6.52	6.69	6.53	6.65	6.67	6.60	6.59	6.30 ± 0.50	4.65	1.22
	钠	0.29	0.28	0.30	0.28	0.30	0.29	0.30	0.29	0.30 ± 0.04	-2.86	3.09
	总量	33.1	33.3	33.6	33.1	33.8	33.5	33.4	33.4	33.0 ± 2.00	1.21	0.77

表 4 本方法与规范中方法测试结果对比 ($n=7$)Tab.4 Comparison of test results between the proposed method and the method in the standard ($n=7$)

样品名称	指标	本方法		规范中方法		$t(6)_{0.05}$	$F(6, 6)_{0.05}$
		平均值	标准偏差	平均值	标准偏差		
		[cmol(+)/kg]	[cmol(+)/kg]	[cmol(+)/kg]	[cmol(+)/kg]		
GBW(E)070332 (ASA-11)	钙	7.88	0.070	7.84	0.203	0.583	8.496
	钾	0.55	0.008	0.56	0.014	2.338	3.231
	镁	1.61	0.017	1.58	0.042	1.758	5.839
	钠	0.28	0.008	0.29	0.015	1.607	3.357
	总量	10.4	0.090	10.3	0.180	2.005	3.985
GBW(E)070339 (ASA-18)	钙	15.3	0.111	15.5	0.326	2.155	8.577
	钾	0.54	0.011	0.56	0.022	2.314	3.769
	镁	2.20	0.022	2.19	0.054	0.587	6.249
	钠	0.41	0.013	0.40	0.014	2.334	1.183
	总量	18.5	0.131	18.7	0.283	2.342	4.650
GBW(E)070401 (ASA-26)	钙	25.7	0.183	25.6	0.465	0.678	6.500
	钾	0.84	0.023	0.84	0.033	0.152	2.056
	镁	6.59	0.080	6.55	0.094	1.539	1.376
	钠	0.29	0.009	0.30	0.015	0.966	2.824
	总量	33.4	0.258	33.2	0.479	1.562	3.447



表 4 续

样品名称	指标	本方法		规范中方法		$t(6)_{0.05}$	$F(6, 6)_{0.05}$
		平均值 [cmol(+)/kg]	标准偏差 [cmol(+)/kg]	平均值 [cmol(+)/kg]	标准偏差 [cmol(+)/kg]		
朝天耕园土壤 (CT0546)	钙	30.0	0.120	29.8	0.356	1.721	8.801
	钾	0.20	0.011	0.21	0.017	2.022	2.388
	镁	0.70	0.015	0.71	0.022	1.567	2.151
	钠	0.22	0.007	0.21	0.014	2.368	4.000
	总量	31.2	0.162	30.9	0.370	2.357	5.216

3 结论

在传统手动搅拌基础上，通过探索磁力搅拌参数，建立了磁力搅拌法测定土壤中交换性盐基及盐基总量的前处理方法，并验证了返滴定技术在盐基总量测定中应对过量滴定的有效性。本文将磁力搅拌与返滴定补救有效结合，具有快速、准确、易操作等优点。最佳处理参数：磁力搅拌 3 min、搅拌速率 300 ~ 500 rpm、土液比 1 : 20，该条件下前处理效率提升 9 倍，标准偏差降低 1 ~ 2 倍，过量滴定补救及时率提升 180 倍。利用国家有证标准物质验证，本方法的平行样允差、正确度和精密度均符合文献 [14] 要求，不仅能为农业施肥、环保等工作提供参考，更适用于批量中、酸性土壤样品交换性盐基及盐基总量的快速分析，实践应用价值良好。

参考文献

[1] 袁雨珍, 杜衍红, 周燕敏. 涡旋提取-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定酸性和中性土壤中交换性盐基总量[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(12): 1408 ~ 1413.

[2] 全国农业技术推广服务中心. 土壤分析技术规范(第2版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006.

[3] 国务院第三次全国土壤普查领导小组办公室. 《第三次全国土壤普查样品制备与检测》培训教材[EB/OL]. <https://max.book118.com/html/2024/0416/5331222141011142.shtm>.

[4] 陆文苑, 蒋倩, 唐昊冶, 等. 酸中性土壤交换性盐基总量检测方法的影响因素[J]. 中国无机分析化学,

2024, 14(11): 1554 ~ 1562.

[5] 张玉革, 肖敏, 董怡华, 等. 乙酸铵浸提原子吸收光谱法同时测定土壤交换性盐基离子组成[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(8): 2242 ~ 2245.

[6] 王勤勤, 张大鹏, 孙娟. 乙酸铵交换法测定中性、酸性土壤交换性盐基组成的浸提方法改良[J]. 当代化工研究, 2024(5): 73 ~ 75.

[7] 陈婉华, 程秋莲, 王恒宇. 火焰光度法测定土壤交换性钠的应用[J]. 河南农业科学, 1987(1): 14 ~ 16.

[8] 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.

[9] 叶旭标. 一种快速测定土壤中速效钾和交换性钾、钠、镁的方法初探[J]. 腐植酸, 2024(1): 62 ~ 66.

[10] 黄环, 唐荣盛, 谷娟平, 等. 多位电动搅拌交换-全自动凯氏定氮法测定土壤中阳离子交换量[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(12): 1414 ~ 1419.

[11] 王荣慧, 白冬, 章路, 等. 超声浸提 ICP-OES 法同时测定土壤中交换性钙、镁和速效钾[J]. 浙江农业科学, 2021, 62(9): 1853 ~ 1856.

[12] 陈勇, 邹献中, 卢瑛, 等. 磁力搅拌法改进土壤阳离子交换量测定的研究[J]. 土壤学报, 2020, 57(2): 508 ~ 514.

[13] 王华, 和振云, 李凯学, 等. 磁力搅拌-电感耦合等离子体发射光谱测定石灰性土壤中交换性盐基[J]. 中国土壤与肥料, 2024(7): 236 ~ 240.

[14] 国务院第三次全国土壤普查领导小组办公室. 第三次全国土壤普查全程质量控制技术规范(修订版)[Z]. 关于印发第三次全国土壤普查技术规程规范(修订版)的通知, 2023-02-27.