

《土壤检测 第 16 部分：
土壤水溶性盐总量及盐分离子的测定》标准
农业行业标准编制说明
(征求意见稿)

承担单位：农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心

标准负责人：郑磊

联系电话：010-59196343

邮箱：phoehiex@126.com

一、工作简况，包括任务来源、制定背景、起草过程等

(一) 任务来源

根据农质标函〔2025〕96号《关于下达2025年第二批农业国家和行业标准制修订项目计划的通知》，由农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心（原农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心）“整合修订《土壤检测 第16部分：土壤水溶性盐总量及盐分离子的测定》标准（NY/T 1121.16-2006、NY/T 1121.17-2006、NY/T 1121.18-2006、NY/T 3242-2018、NY/T 1378-2007）”工作。

(二) 立项必要性和依据

土壤水溶性盐是盐碱土重要属性。测定土壤水溶性盐含量是研究盐碱地盐分动态的重要方法，对了解土壤盐分状况，研究盐碱地改良措施十分重要。

土壤水溶性盐分是用一定的水土比例和在一定时间内浸提出来的土壤中所含有的水溶性盐分的量。盐碱土所含的可溶性盐主要是钠、钙、镁的氯化物、硫酸盐及重碳酸盐等。当其在土壤中积累到一定浓度时，就会危害植物的生长，钠盐，尤其是碱性钠盐的存在及其在土

体内的频繁移动会造成土壤碱化。

我国盐碱土的分布广，面积大，类型多。在干旱、半干旱地区盐渍化土壤，以水溶性的氯化物和硫酸盐为主。滨海地区由于受海水浸渍，生成滨海盐土，所含盐分以氯化物为主。在我国南方（福建、广东、广西等省、区）沿海还分布着一种反酸盐土。

土壤中水溶性盐分析一般包括电导率、全盐量、水溶性阳离子（ Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）和水溶性阴离子（ Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等）的测定。对土壤和水在分析土壤盐分的同时，需要对地下水进行鉴定。当地下水矿化度达到2 g/L时，土壤比较容易盐渍化。所以，地下水矿化度大小可以作为土壤盐渍化程度和改良难易的依据。水溶性盐的分析，是判断土壤的盐渍状况、研究盐渍土盐分动态的重要方法之一，对了解盐分对种子发芽和植物生长的影响以及拟订改良措施都是十分必要的。《“十四五”全国农业农村科技发展规划》强调“加强土壤质量与健康评估方法与指标体系研究”，《第三次全国土壤普查工作方案》强调“通过土壤样品采集和测试，普查土壤颜色、质地、有机质、酸碱度、养分情况、容重、孔隙度、重金属等土壤物理、化学指标”，同时，土壤水溶性盐的离子组成常常作为盐碱土分类和利用改良的依据。制定此标准将对大批量样品土壤中水溶性盐分析、评价盐碱地土壤质量提供重要的技术支撑。

耕地土壤的质量直接关系农作物产量和品质，其中，土壤中水溶性盐含量是衡量土壤盐渍化的重要指标。精准高效检测土壤中水溶性盐含量，对于保障农产品质量安全，提升农产品质量，助力我国农业可持续发展等具有重要意义。

现行《土壤检测 第16部分：土壤水溶性盐总量的测定》(NY/T 1121.16-2006)只规定了利用重量法测定总盐量，缺少土壤中水溶性盐中阳离子（ Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）和水溶性阴离子（ Cl^- 、 SO_4^{2-} 、

CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等)的测定,相关指标检测方法分散在多个行业标准中,且钙、镁及硫酸根离子等指标检测方法操作繁琐、存在耗时长、费人工、检测结果存在较大不稳定性。《土壤检测 第17部分:土壤氯离子含量的测定》(NY/T 1121.17-2006)规定了氯离子的硝酸银手动滴定法,《土壤氯离子含量的测定》(NY/T 1378-2007)规定了氯离子的硝酸银电位滴定法,标准整合修订后氯离子的检测方法分为硝酸银手动滴定法、硝酸银电位滴定法和离子色谱法,满足了土壤中水溶性氯离子测定方法的普适性和先进性。《土壤检测 第18部分:土壤硫酸根离子含量的测定》(NY/T 1121.18-2006)规定了EDTA间接滴定法测定土壤中水溶性硫酸根,EDTA间接滴定法操作繁琐,最佳测定范围为50~300 mmol/L硫酸根,但钡镁混合剂的加入量不易确定,滴定终点较难掌握,须在分析前预测样品中硫酸根的大致含量,来确定加入钡镁混合剂的用量。标准整合修订后保留原有方法的基础上增加离子色谱法测定水溶性硫酸根,方法特异性好准确度更高,操作简便。《土壤水溶性钙和水溶性镁的测定》(NY/T 3242-2018)规定了土壤中水溶性钙含量和水溶性镁含量测定的原子吸收分光光度法及EDTA络合滴定法,现行标准中没有水溶性钠离子和钾离子的测定方法,新标准加入了等离子发射光谱法同时测定水溶性钾钠钙镁离子。

本申请标准项目主要解决技术问题:整合修订《土壤检测 第16部分:土壤水溶性盐总量的测定》(NY/T 1121.16-2006)、《土壤检测 第17部分:土壤氯离子含量的测定》(NY/T 1121.17-2006)、《土壤检测 第18部分:土壤硫酸根离子含量的测定》(NY/T 1121.18-2006)、《土壤水溶性钙和水溶性镁的测定》(NY/T 3242-2018)、《土壤氯离子含量的测定》(NY/T 1378-2007)等标准,确立了质量法和电导法测定土壤水溶性盐总量、增加了土壤水溶盐8个离子的相关测定方法,以及氯根、硫酸根离子色谱测定方法等。修订后的标准

不再仅仅提供总盐量这一个粗略指标，而是能够精确量化构成盐渍化的关键离子成分。这使得农业工作者能够准确判断盐渍化类型（如氯化物型、硫酸盐型、苏打型等），从而为开展有针对性的土壤改良（如选择正确的调理剂、制定科学的灌溉方案）提供至关重要的科学数据支撑，最终实现精准治理和土地资源的可持续利用。

（三）起草过程

1、前期准备阶段

2024年11月提交了2025年农业农村部标准制修订工作立项申请，2025年9月获得农业农村部批准立项，纳入《关于下达2025年第二批农业国家和行业标准制修订项目计划的通知》(农质标函〔2025〕96号)，标准计划号为NYB-25349。

2、起草阶段

标准制订任务下达后，2025年9月，组织召开标准制修订项目研讨活动，研究讨论标准制订相关事宜，明确各项目参与单位任务分工和时间安排等，正式启动了标准的研究工作。并组织完成土壤水溶性盐总量及盐分离子的测定的方法学研究与条件考察，包括土壤前处理条件优化（水土比，振荡时间，过滤方式等）、仪器条件选择（包括离子色谱测定土壤阴离子，电感耦合等离子体同时测定水溶性钾钠钙镁等）、不同方法和仪器等结果比对研究，确定分析方法条件选择、方法部分性能指标等。

2025年10-11月，选择系列土壤标准物质和系列不同类型土壤样品，完成本方法与当前实验室方法一致性、准确度与重复性指标实验室间再现性等验证。

3、征求意见阶段

2025年12月，根据比对验证结果，组织完成了《土壤检测 第16

部分：土壤水溶性盐总量及盐分离子的测定》农业行业标准的征求意见稿及编制说明，并公开征求意见。

（四）主要起草单位

农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心、中国农业科学院农业资源与农业区划研究所、农业农村部环境保护科研监测所、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、四川省耕地质量与肥料工作总站、中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所等。参加单位及分工见表 1。

表 1 主要起草单位及分工

单位	单位名称	职责分工
1	农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心	主持起草、组织讨论、组织开展方法验证及征求意见
2	中国农业科学院农业资源与农业区划研究所	负责资料收集、文本编制、方法验证方案起草、数据处理，开展方法研究和验证
3	中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
4	农业农村部环境保护科研监测所	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
5	四川省耕地质量与肥料工作总站	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
6	中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议

二、标准编制原则、主要内容及其确定依据，修订行业标准时，还包括修订前后技术内容的对比

（一）标准的编写原则

本标准的编写制定过程中以提高方法的选择性、精密度、检测限、准确度和分析效率为总原则，反映科学技术的先进成果和先进经验。

标准编制遵循“实用性、统一性、规范性”的原则，注重标准的通用性和适用性，按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的规定起草。

(二) 主要内容及其确定依据

1 标准的主要内容

1.1 范围

本文件描述了质量法和电导法测定土壤水溶性盐总量；双指示剂中和滴定法测定水溶性碳酸根和碳酸氢根；容量法、电位滴定法和离子色谱法测定水溶性氯离子；EDTA 间接滴定法和离子色谱法测定水溶性硫酸根离子；EDTA 络合滴定法、原子吸收分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法测定水溶性钙、镁离子；火焰光度法和电感耦合等离子体发射光谱法测定水溶性钾、钠离子等的方法。

本文件适用于各类土壤的水溶性盐总量及盐分离子的测定。

1.2 土壤浸出液的制备

称取通过 2 mm 孔径筛的风干土样 50 g (精确至 0.01 g)，置于 500 mL 大口塑料瓶中，准确加入 250 mL 无二氧化碳的水，盖紧瓶口，摇匀后，在振荡机上以 $180\pm20 \text{ r/min}$ 振荡 3 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；若最初的滤液呈浑浊状，则须重新抽滤。再将得到的溶液全部倒入砂芯抽滤装置中抽滤，得到清亮溶液为止。收集滤液备用。

除不加试样外，按相同步骤进行空白试验。

1.3 水溶性盐总量的测定

1.3.1 重量法

(1) 方法原理：取一定量的清亮土壤浸出液，蒸干、用过氧化氢除去有机质后，在 $105^{\circ}\text{C}\sim110^{\circ}\text{C}$ 烘干，称重即为土壤水溶性盐总量。

(2) 操作步骤：准确吸取土壤浸出液 20 mL~50 mL (视含盐量而定，所取体积中含盐 50 mg~200mg 为宜)，放入已知质量的玻璃蒸发皿中。将玻璃蒸发皿于水浴上蒸干 (亦可用砂浴)。近干时，如发现有黄褐色物质，应滴加少量 15% 过氧化氢溶液氧化残渣至白色。

用滤纸擦干玻璃蒸发皿外部，放入 105℃~110℃ 烘箱中烘 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）。再重复烘 2 h，冷却，称重，直至恒重，即前后两次重量之差不大于 0.0003 g。

1.3.2 电导法

(1) 方法原理：土壤中的水溶性盐是强电解质，其水溶液具有导电作用，导电能力的强弱用电导率表示。在一定的盐浓度范围内，溶液的含盐量与电导率呈正相关。含盐量愈高，溶液的渗透压愈大，电导率也愈大。土壤中水溶盐可按一定的水土比例制备浸出液后，用电导仪测得 25℃ 时的电导率。这个数值可直接表示土壤含盐量的高低。

(2) 操作步骤：根据电导率仪使用说明书和样品浓度，选择对应的氯化钾标准溶液校准仪器。取土壤浸出液 30~40 mL，于 50 mL 烧杯中。用少量待测液冲洗电极 2~3 次，将电极插入待测液中（电极的铂片部分应全部浸没在溶液中），测定溶液的电导率。每个样品测定结束，用水冲洗干净电极，并用滤纸吸干。

1.4 水溶性碳酸根和碳酸氢根的测定

(1) 方法原理：浸出液中同时存在的碳酸根和碳酸氢根，可用标准酸分步滴定。第一步在待测液中加入酚酞指示剂，用标准酸滴定至溶液由红色变为不明显的浅红色终点(pH 8.3)，此时中和了碳酸根的一半量。再加入甲基橙指示剂，继续用标准酸滴定至溶液由黄色变至橙红色终点(pH 3.8)，此时溶液中的碳酸根和碳酸氢根全部被中和。由标准酸的两步用量分别求出土壤中碳酸根及碳酸氢根含量。

(2) 操作步骤：土壤浸出液制备后应立即进行分析。吸取土壤浸出液 25.00 mL，放入 150 mL 三角瓶中，加入酚酞指示剂 1 滴。如溶液不显红色，表示无碳酸根存在；如显红色，在不断摇动下，用硫酸标准溶液滴定，直至粉红色不很明显 (pH 8.3) 为止。记录所用硫

酸标准溶液体积 V_1 。再向试液中加入甲基橙指示剂 2 滴，继续用则用硫酸标准溶液滴定至溶液刚由黄色变为橙红色（pH 3.8）为止。记录此段滴定所用硫酸标准溶液体积 V_2 。

1.5 水溶性氯离子的测定

1.5.1 容量法

(1) 方法原理：在 pH 6.5~10.0 的溶液中，根据分别沉淀的原理，以铬酸钾(K_2CrO_4)为指示剂，用硝酸银($AgNO_3$)标准溶液滴定氯离子(Cl^-)。在等当点前，银离子首先与氯离子作用生成氯化银($AgCl$)白色沉淀，而在等当点之后，银离子与铬酸根作用生成砖红色铬酸银(Ag_2CrO_4)沉淀，指示达到终点。由所消耗硝酸银标准溶液的量计算出土壤中氯离子(Cl^-)含量。

(2) 操作步骤：继续向滴定过碳酸根和碳酸氢根的土壤浸出液中滴加碳酸氢钠溶液约 4 滴，至变为纯黄色（pH 约为 7）或直接吸取土壤浸出液 25.00 mL，放入 150 mL 三角瓶中，然后滴加铬酸钾指示剂 8 滴，在不断摇动下，用硝酸银标准溶液滴定至出现砖红色沉淀且经摇动不再消失为止，记录所用硝酸银标准溶液体积 V_3 。移取 25.00 mL 蒸馏水，同上法作空白试验，记录消耗硝酸银标准溶液体积 V_4 。

1.5.2 电位滴定法

(1) 方法原理：以银电极为指示电极，用硝酸银标准滴定溶液滴定氯离子，借助自动电位滴定仪的电位突变确定反应终点，由消耗的硝酸银标准滴定溶液体积计算氯离子含量。

(2) 操作步骤：1) 空白试验：按仪器说明书进行空白值测定。2) 硝酸银溶液的标定：准确吸取 3.0 mL 氯离子标准溶液于滴定杯中，加水至液面没过电极后标定。两次标定值的相对相差应不大于 0.5%。3) 测定：移取一定体积的土壤浸出液于自动电位滴定仪的滴定杯中，加水至液面没过电极，用已标定的硝酸银溶液进行滴定。

1.5.3 离子色谱法

(1) 方法原理:土壤浸出液中的阴离子,经阴离子色谱柱交换分离,抑制型电导检测器检测,根据保留时间定性,峰高或峰面积定量。

(2) 操作步骤: 1) 标准曲线的绘制: 分别准确移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.0 mL、20.0 mL 混合标准使用液置于一组 100 mL 容量瓶中,用水稀释定容至标线,混匀。配制成 6 个不同浓度的混合标准系列 0、1、2、5、10、20 mg/L 的混合标液。可根据被测样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围。按其浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪,记录峰面积(或峰高)。以各离子的质量浓度为横坐标,峰面积(或峰高)为纵坐标,绘制标准曲线。2) 试样的测定: 将土壤浸提液过 0.22um 的水系滤膜于 2 mL 进样小瓶中备用。按照与绘制标准曲线相同的色谱条件和步骤,将试样注入离子色谱仪测定阴离子浓度,以保留时间定性,仪器响应值定量。

1.6 水溶性钙、镁离子的测定

1.6.1 EDTA 络合滴定法

(1) 方法原理: 在 pH>12 的溶液中, Mg²⁺沉淀为 Mg(OH)₂,用 EDTA 标准溶液直接滴定 Ca²⁺,以钙-羧酸为指示剂,终点由酒红色变为纯蓝色。由消耗 EDTA 标准溶液所消耗的量计算 Ca²⁺量。在 pH 约为 10 的溶液中,用 EDTA 标准溶液滴定 Ca²⁺、Mg²⁺的含量,以铬黑 T 为指示剂,终点由酒红色变为纯蓝色。由消耗 EDTA 标准溶液的量计算 Ca²⁺、Mg²⁺的含量,再减去 Ca²⁺量,即得 Mg²⁺量。

(2) 操作步骤: 1) Ca²⁺、Mg²⁺含量的测定:吸取土壤浸出液 25.00 mL, 放入 150 mL 三角瓶中,加盐酸溶液 2 滴,煮沸 1 min 去除二氧化碳。冷却后,加 pH 10 氨缓冲液 4 mL, 加铬黑 T 指示剂 1 小勺(约 0.1g),摇匀,用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色为终点。记录消耗 EDTA 标准溶液的体积 V₁。2) Ca²⁺的测定:另吸取

土壤浸出液 25.00 mL，加盐酸溶液 2 滴，煮沸 1 min 去除二氧化碳。冷却后，加氢氧化钠溶液 2 mL，摇匀，放置 1 min，加钙-羧酸指示剂 1 小勺(约 0.1g)，用 EDTA 标准溶液滴定，接近终点时须逐滴加入，充分摇动，直到溶液由酒红色变为纯蓝色为终点。记录所耗 EDTA 标准溶液的体积 V_8 。

1.6.2 原子吸收分光光度法

(1) 方法原理：试样溶液中的钙或镁以一定量的镧盐作释放剂，在贫燃性空气-乙炔焰中原子化，所产生的原子蒸气吸收从空心阴极灯射出特征波长光，吸光度值与一定浓度范围内的钙或镁含量成正比。

(2) 操作步骤：1) 标准曲线的制作：分别吸取 100 mg/L 钙标准溶液 0.00 mL、1.25 mL、2.5 mL、5.0 mL、7.5 mL、10.0 mL、15.0 mL 于七个 50 mL 容量瓶中，分别加入 2.5 mL 氯化钠溶液和 5.0 mL 氯化镧溶液，用水定容，混匀。此标准系列钙的质量浓度分别为 0.00 mg/L、2.5 mg/L、5.00 mg/L、10.00 mg/L、15.0 mg/L、20.0 mg/L、30.0 mg/L。在选定最佳工作条件下，于波长 422.7 nm 处，使用贫燃性空气-乙炔火焰，以钙的质量浓度为 0.00 mg/L 的标准溶液为参比溶液调零，测定各标准溶液的吸光度值。以各标准溶液钙的质量浓度 (mg/L) 为横坐标，相应吸光度值为纵坐标，制作标准曲线。分别吸取 50 mg/L 镁标准溶液 0.00 mL、0.5mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、5.0 mL、7.0 mL 于七个 50 mL 容量瓶中，分别加入 2.5 mL 氯化钠溶液和 5.0 mL 氯化镧溶液，用水定容，混匀。此标准系列镁的质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.5 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L、7.00 mg/L。在选定最佳工作条件下，于波长 285.2 nm 处，使用贫燃性空气-乙炔火焰，以镁的质量浓度为 0.00 mg/L 的标准溶液为参比溶液调零，测定各标准溶液的吸光度值。以各标准溶液镁的质量浓度 (mg/L) 为横坐标，相应吸光度值为纵坐标，制作标准曲线。2) 试样溶液的

测定:吸取 5.00~10.00 mL 土壤浸出液(视浸出液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量而定)于 50mL 容量瓶中, 分别加入 2.5 mL 氯化钠溶液和 5.0 mL 氯化镧溶液, 用水定容。与测定标准系列溶液相同的仪器条件下, 分别在 422.7 nm (Ca) 及 285.2 nm (Mg) 波长处测定 Ca 和 Mg 的吸收值。与标准系列比较, 得到试样溶液中 Ca 和 Mg 的相应质量浓度(mg/L)。

1.6.3 电感耦合等离子体发射光谱法

(1) 方法原理:试样溶液中的元素在电感耦合等离子(ICP)光源中原子化并激发至高能态, 处于高能态的原子跃迁至基态时产生具有特征波长的电磁辐射, 辐射强度与原子浓度成正比, 从而测得试样中的相应元素的含量。

(2) 操作步骤: 1) 标准曲线的制作: 分别准确移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.0 mL、20.0 mL 混合标准使用液置于一组 100 mL 容量瓶中, 用水稀释定容至标线, 混匀。配制成 6 个不同浓度的混合标准系列 0、1、2、5、10、20 mg/L 的混合标液。测定前, 根据待测元素性质和仪器性能, 进行氩气流量、观测高度、射频发生器功率、积分时间等测量条件优化。然后用等离子体发射光谱仪在波长 317.933 nm (钙), 波长 285.213 nm (镁), 波长 589.59 nm (钠), 波长 766.491 nm (钾) 测定各标准溶液各元素的辐射强度。以各标准溶液待测元素的质量浓度(mg/L)为横坐标, 相应的辐射强度为纵坐标, 制作标准曲线。2) 试样溶液的测定: 试样溶液直接(或适当稀释后), 在与测定标准系列溶液相同的条件下, 测得各元素的辐射强度, 与标准系列比较, 得到试样溶液中各元素的相应质量浓度(mg/L)。

1.7 水溶性硫酸根离子的测定

1.7.1 EDTA 间接滴定法

(1) 方法原理: 在土壤浸出液中加入钡镁混合液, Ba^{2+} 将溶液中的 SO_4^{2-} 完全沉淀并过量。过量的 Ba^{2+} 和加入的 Mg^{2+} 连同浸出液中

原有的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 在 pH10 的条件下, 以铬黑 T 为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定, 由沉淀 SO_4^{2-} 净消耗的 Ba^{2+} 量, 计算吸取的浸出液中 SO_4^{2-} 量, 添加一定量的 Mg^{2+} , 可使终点清晰, 为了防止 BaCO_3 沉淀生成, 土壤浸出液必须酸化, 同时加热至沸以赶去 CO_2 , 并趁热加入钡镁混合液, 以促进 BaSO_4 沉淀熟化。吸取的土壤浸出液中 SO_4^{2-} 量的适宜范围约为 0.5 mg~10.0 mg, 如 SO_4^{2-} 浓度过大, 应减少浸出液的用量。

(2) 操作步骤: 吸取土壤浸出液 25.00 mL 于 150 mL 三角瓶中, 加入盐酸溶液 2 滴, 加热至沸。趁热用 10.00 mL 移液管缓慢地准确加入过量 25~100% 的钡镁合剂, 使 SO_4^{2-} 沉淀完全。记录所用钡镁合剂的毫升数。继续保持溶液微沸 3 min, 放置 2 小时后。加入 pH 10 氨缓冲液 5 mL, 摆匀, 再加入铬黑 T 指示剂 1 小勺 (约 0.1 g)。摇匀后, 立即用 0.02 mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色突变为纯蓝色。记录所用 EDTA 溶液的毫升数为 V_9 。取与以上所吸待测液同量的蒸馏水于 150mL 三角瓶中, 以下操作与上述待测液测定相同。记录消耗 EDTA 标准溶液的体积 V_{10} 。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量的测定: 同 1.6.1。

1.7.2 离子色谱法

同 1.5.3。

1.8 水溶性钾、钠离子的测定

1.8.1 火焰光度法

(1) 方法原理: 试样溶液中的钾和钠原子被火焰的热能所激发, 当被激发的电子从较高能级跃迁到较低能级时, 放出一定的能量而产生固定波长的谱线, 通过光电系统对辐射光能的测量, 从而测得试样中的钾和钠含量。

(2) 操作步骤: 1) 标准曲线的制作: 准确吸取 100mg/L Na^+ 、 K^+ 标准溶液 0.00、2.50、5.00、10.00、15.00、20.00、25.00 mL, 分

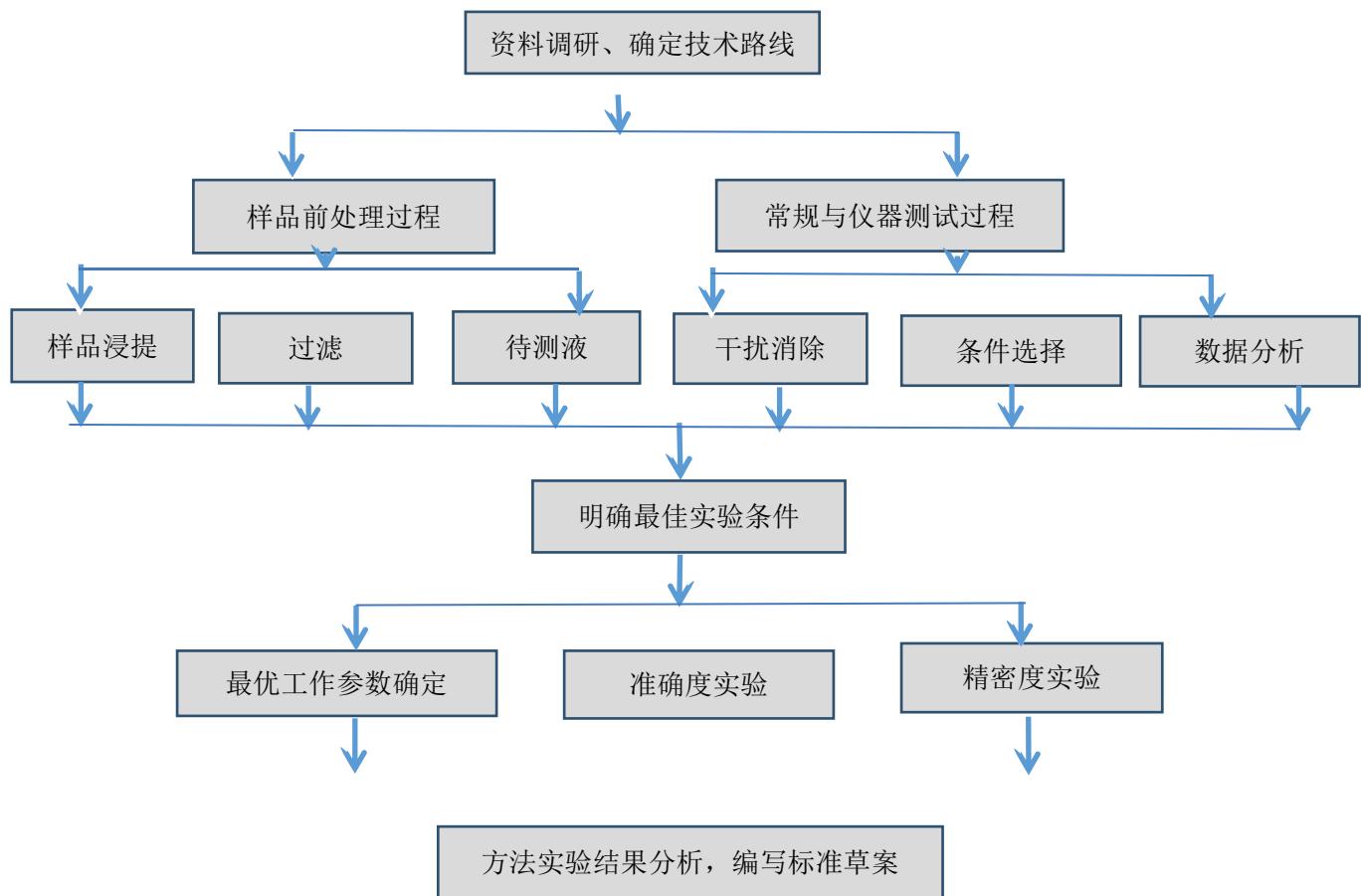
别放入 50mL 容量瓶中。各加入 2 mL 1 mol/L 硫酸铝溶液，用水定容，即得 0、5、10、20、30、40、50mg /L Na⁺和 K⁺标准系列溶液。在与土壤浸出液测定的同时，分别在火光度计上测得 Na⁺、K⁺标准系列溶液的读数（检流计）。以各标准溶液钠、钾的质量浓度（mg/L）为横坐标，相应读数为纵坐标，制作标准曲线。2) 试样溶液的测定：吸取土壤浸出液 5.00~10.00 mL（视 Na⁺、K⁺含量而定）于 50 mL 容量瓶中，加入 1 mol/L 硫酸铝溶液，用水定容，摇匀。将此液在火焰光度计上，与测定标准系列溶液相同的仪器条件下，分别进行 Na⁺和 K⁺测定，记录读数。从工作曲线上查得该液中 Na⁺和 K⁺的含量。

1.8.2 电感耦合等离子体发射光谱法

同 1.6.3。

2 主要内容的确定依据

在对国内外相关标准和文献资料进行调研基础上，确定技术路线（图 1），并提出初步实验方案，进行实验室内的试验研究工作，编写完整的试验验证方案，组织实验室间进行方法验证，提出了方法检出限、精密度和准确度指标。



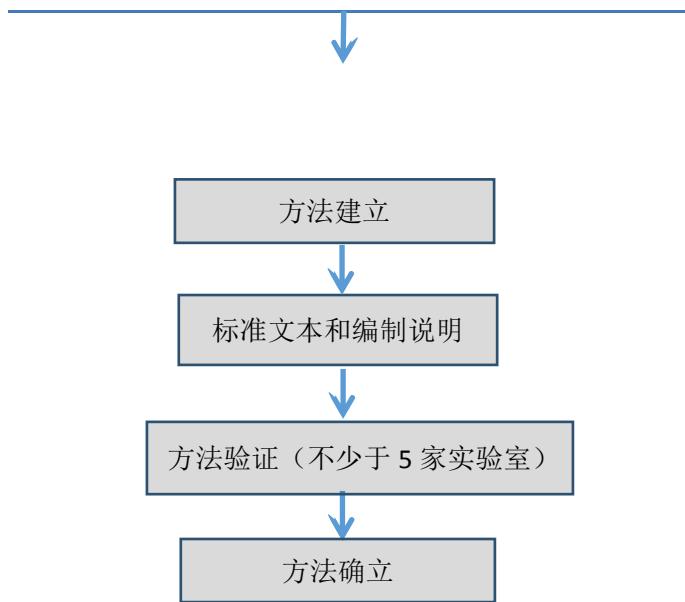


图 1 技术路线

(1) 前处理方法的建立

土壤全盐量前处理需要获得清亮的浸提液，《NY/T 1121.16-2006 土壤检测 第 16 部分：土壤水溶性盐总量的测定》和《NY/T 3242-2018 土壤水溶性钙和水溶性镁的测定》中水土比均为 5:1，但是称样量、振荡条件和过滤方式不同，参照上述标准，对称样量、振荡条件和过滤方式等条件和技术参数进行优化。

(2) 仪器方法的建立

在以往工作的基础上，总结各项技术参数，包括仪器常用参数和各元素检测选用波长、干扰因素等，同时参考《HJ 84-2016 水质 无机阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) 的测定 离子色谱法》、《NY/T 3242-2018 土壤水溶性钙和水溶性镁的测定》和《LY/T 1251-1999 森林土壤水溶性盐分分析》中关于氯离子、硫酸根离子、钾离子、钠离子、钙离子和镁离子的相关参数。

(3) 方法验证

本单位之外，拟选择全国不同省份的 5 家具有丰富土壤盐分检测

经验的实验室参与本标准修订所增加的新方法；不同单位之间横向比对等方式进行验证，通过标准物质、不同类型、不同含量水平样品的比对测试，确保方法具有可比性和适用性。

（4）确定依据

近年来国内外采用电感耦合等离子体质谱法测定土壤中钾钙钠镁元素已经有大量的实践经验，也愈发趋于成熟。《土壤水溶性钙和水溶性镁的测定》（NY/T 3242-2018）和《森林土壤水溶性盐分分析》（LY/T 1251-1999）为本标准的修订提供了更为可靠的依据。对于氯离子和硫酸根离子，环境领域对水质中阴离子的测定已经普遍应用离子色谱法，色谱的方法与常规方法比较，特异性更高，具有更高的准确度，人为经验带来的误差也大大减少，《HJ 84-2016 水质 无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 Po_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})的测定 离子色谱法》为本标准的修订提供了可靠的依据。

关于检测过程和结果计算的质量控制，在过去几年的土壤检测实践中已经积累了丰富的经验，比如国务院牵头的第二次全国污染普查项目、生态环境部牵头的全国土壤详查项目、农业农村部牵头的第三次全国土壤普查项目等，都有关于土壤盐分检测的质控措施，为本标准修订中的质量控制与保证提供了有效保障。

（四）新旧标准对比

现行 NY/T 1121.16-2006 《土壤检测 第 16 部分：土壤水溶性盐总量的测定》只规定了利用重量法测定总盐量，缺少土壤中水溶性盐中阳离子（ Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）和阴离子（ Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等）的测定。LY/T 1251-1999 《森林土壤水溶性盐分分析》适用于森林土壤水溶性盐分分析，规定了质量法和电导法测定全盐量；双指示剂-中和滴定法测定碳酸根和重碳酸根；硝酸银滴定法测定氯根；EDTA 间接滴定法、硫酸钡比浊法、硫酸钡质量法测定硫酸根；

EDTA 络合滴定法和原子吸收分光光度法测定钙和镁离子；火焰光度法测定钾钠离子等，属于常规方法，操作繁琐，分析周期长。

本文件代替 NY/T 1121.16-2006 《土壤检测 第 16 部分：土壤水溶性盐总量的测定》，与 NY/T 1121.16-2006 相比，除了结构调整和编辑性改动以外，主要技术变化如下：文件题目修改为：NY/T 1121.16-202X 《土壤检测 第 16 部分：土壤水溶性盐总量及盐分离子的测定》；保留了水溶性盐总量的测定，增加了水溶性盐分组成离子测定；确立了质量法和电导法测定土壤水溶性盐总量。增加内容包括：电导法测定土壤水溶性盐总量；土壤水溶盐 8 个离子测定，双指示剂-中和滴定法测定碳酸根和碳酸氢根；硝酸银滴定法、点位滴定法和离子色谱法测定氯离子；EDTA 间接滴定法和离子色谱法测定硫酸根离子；EDTA 络合滴定法、原子吸收分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法测定钙和镁离子；火焰光度法和电感耦合等离子体发射光谱法测定钾钠离子等的方法。

实验室通过对 11 种不同类型的土壤标准物质进行多次检测验证，验证新增仪器方法的有效性、准确性；然后计划通过其他几家实验室对 4 种土壤标准物质和 4 种不同类型实际样品进行对比验证。

三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

（一）试验或验证的分析、综述报告

1 前处理方式优化

整合修订的几个标准中对样品的前处理描述在细节处有所不同，《土壤检测 第16部分：土壤水溶性盐总量的测定》(NYT 1121. 16-2006) 中描述“称取通过2mm筛孔风干土壤样品50g(精确到0. 01g)，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3min。振荡后立即抽气过滤，开始滤出的10mL滤液

弃去,以获得清亮的滤液,加塞备用”。《土壤水溶性钙和水溶性镁的测定》(NY/T 3242-2018)试液制备描述“称取通过2mm孔径筛的风干试样20g,精确到0.01g,置于250ml,具塞塑料瓶中,用量筒加入去除CO₂的水(4.2)100.0mL,盖紧瓶口,摇匀后在振荡机上以(180±20)r/min频率振荡3min,立即用布氏漏斗过0.8μm水系微孔滤膜抽滤于具塞三角瓶中,开始滤出的10mL滤液弃去;或转移到可用0.8μm水系微孔针头过滤器过滤。除不加试样外,按相同的步骤进行空白试验”。《土壤氯离子含量的测定》(NY/T 1378-2007)中描述“准确称取20.00g试样,置于250mL锥形瓶中,加入100mL水。加塞或用其他方式封闭瓶口。用振荡器剧烈振荡5min,使试样充分分散,然后干过滤。滤液用于测定,如浸提液还用于碳酸盐等其他项目的测定,则应使用无二氧化碳水浸提,并可适当增加称样量,但应保证样液比为1+5”。

前处理过程是影响最终结果的关键因素,所以对前处理过程进行了优化。

1.1 前处理影响因素判断

选用两种代表性土壤样品,进行正交试验,优化土壤水溶性盐浸提条件包括水土比、振荡时间、过滤方式等。

1.1.1 正交试验设计

选择土水比例(A)、振荡时间(B)、分离方式(C)三个因素。水土比例选择5:1、10:1、20:1三个水平;振荡时间选择3min、15min、30min三个水平;分离方式选择滤纸过滤和离心两种方式。正交设计表见表2。称取5.00g过筛土样于200mL塑料封口瓶中,按照一

定土水比比例准确加入去 CO_2 水，于 25℃ 下的恒温振荡器中振荡，振荡速度 200 r/min。浸出液用中速定性滤纸过滤或转移至离心管中，在 3500 r/min 下离心 10 min，待测液经适当稀释后 0.45 μm 水系滤膜过滤于 2 mL 进样小瓶内，在离子色谱仪器工作条件下进行测定。

表 1 正交设计表

试验号	水土比例 A	振荡时间 B (min)	分离方式 C
1	5:1	3	离心
2	10:1	3	离心
3	20:1	3	过滤
4	5:1	15	过滤
5	10:1	15	过滤
6	20:1	15	离心
7	5:1	30	过滤
8	10:1	30	离心
9	20:1	30	离心

1.1.2 土壤水溶性盐浸提条件优化

正交试验条件下各离子的含量结果与分析见表 2，方差分析结果见表 3。根据极差 R 判断各因素对各离子含量测定的影响程度，R 值越大表示该因素对离子含量测定的影响越大，为重要因素，反之影响越小。

对 SO_4^{2-} 来说，因素 A 对测定结果的影响显著，随水土比例增加，浸提液 SO_4^{2-} 含量增加，因素 B 和 C 对结果无显著影响。对 Cl^- 和 NO_3^- ，因素 A、B 和 C 对结果无显著性影响。三因素中水土比例是影响浸提结果最重要的因素，振荡时间和分离方式影响程度次之。除了#10 土壤 NO_3^- 的结果处理方式 C2 稍高于 C1 以外，其他分析结果均显示采用 C1 处理的浸提液测定效果更好，实际操作中也是离心比滤纸过滤更加快速方便。综合因素考虑，选择土壤水溶性盐浸提条件为 A1B1C2，即水土比例为 5:1，振荡时间为 3 min，过滤方式为离心或过滤以获得清亮的土壤溶液为准。

表 2 正交试验结果与分析

试验号	A	B	C	#4 土壤测定值 (g/kg)			#10 土壤测定值 (g/kg)				
				Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻		
1	1	1	1	5.96	0.51	8.29	0.39	0.49	3.74		
2	1	2	2	5.55	0.50	8.31	0.40	0.49	3.99		
3	1	3	2	5.36	0.50	7.90	0.42	0.48	4.07		
4	2	1	1	5.61	0.50	12.83	0.37	0.49	5.70		
5	2	2	2	5.72	0.50	13.85	0.31	0.49	5.43		
6	2	3	1	5.26	0.52	12.66	0.41	0.49	5.85		
7	3	1	2	6.16	0.51	13.35	0.38	0.49	9.74		
8	3	2	1	5.86	0.50	14.42	0.36	0.47	9.59		
9	3	3	1	6.03	0.51	15.43	0.40	0.48	9.36		
因素影响程度				测定值最高组合							
Cl ⁻	k1	5.63	5.91	5.74							
	#4	k2	5.53	5.71	5.70	A>B>C		A3B1C1			
		k3	6.02	5.55							
	R	0.49	0.36	0.05							
		k1	0.40	0.38	0.38						
	#10	k2	0.36	0.36	0.38	B>A>C		A1B3C1			
		k3	0.38	0.41							
	R	0.04	0.05	0.01							
		k1	0.50	0.51	0.51						
NO ₃ ⁻	#4	k2	0.51	0.50	0.50	B>A>C		A2B3C1			
		k3	0.51	0.51							
	R	0.01	0.01	0.00							
		k1	0.49	0.49	0.48						
	#10	k2	0.49	0.48	0.49	A>B>C		A2B1C2			
		k3	0.48	0.48							
	R	0.01	0.01	0.01							
		k1	8.17	11.49	12.73						
	#4	k2	13.11	12.19	10.85	A>C>B		A3B2C1			
SO ₄ ²⁻		k3	14.40	12.00							
	R	6.23	0.70	1.87							
		k1	3.93	6.39	6.85						
	#10	k2	5.66	6.34	5.81	A>C>B		A3B3C1			
		k3	9.56	6.43							
	R	5.63	0.09	1.04							

表 3 方差分析

方差来源	因变量	离差平方和	自由度	均方	F 值	显著性
A	#4-Cl ⁻	0.395	2	0.197	3.848	0.149
	#10-Cl ⁻	0.003	2	0.001	1.715	0.319
	#4-NO ₃ ⁻	4.00E-05	2	2.00E-05	0.354	0.728

	#10-NO ₃ ⁻	0.001	2	0.001	17.539	0.022
	#4-SO ₄ ²⁻	55.348	2	27.674	41.463	0.007
	#10-SO ₄ ²⁻	47.39	2	23.695	379.023	0.000
	#4-Cl ⁻	0.195	2	0.098	1.904	0.293
	#10-Cl ⁻	0.003	2	0.001	1.789	0.308
B	#4-NO ₃ ⁻	7.23E-05	2	3.61E-05	0.638	0.587
	#10-NO ₃ ⁻	0	2	0	4.302	0.131
	#4-SO ₄ ²⁻	0.999	2	0.5	0.749	0.545
	#10-SO ₄ ²⁻	0.023	2	0.012	0.186	0.839
	#4-Cl ⁻	5.50E-05	1	5.50E-05	0.001	0.976
	#10-Cl ⁻	0	1	0	0.13	0.742
C	#4-NO ₃ ⁻	2.78E-08	1	2.78E-08	0	0.984
	#10-NO ₃ ⁻	0	1	0	3.428	0.161
	#4-SO ₄ ²⁻	0.305	1	0.305	0.457	0.548
	#10-SO ₄ ²⁻	0.019	1	0.019	0.305	0.619

1.2 前处理过滤程序对结果的影响

1.2.1 比对方案

按照《土壤检测 第16部分：土壤水溶性盐总量的测定》（NYT 1121.16-2006）制备土壤浸提液，比较两种过滤方式的滤出液测定，相关要求测定全盐量、电导率、水溶性盐离子等，同时进行空白试验。一是比较不同的过滤方法的检出限/测定下限，按照样品分析的全部步骤，至少重复2次空白试验，按照HJ 168-2020附录A给出的方法确定检出限/测定下限执行。二是比较精密度，选择三种土壤，每个样品按照程序要求，至少测定5次，分别计算各含量样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差、相对误差RE等参数。

1.2.2 分析步骤

滤纸法过滤。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，选用下列方法之一过滤，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。

容易滤清的土壤悬浊液：用滤纸在7 cm直径漏斗上过滤，或用

布氏漏斗抽滤。漏斗上用表面皿盖好，以减少蒸发。最初的滤液常呈浑浊状，必须重复过滤至清亮为止。

较难滤清的土壤悬浊液：用皱折的双层紧密滤纸在 10 cm 直径漏斗上反复过滤。碱化的土壤和全盐量很低的粘重土壤悬浊液，可用素瓷滤烛抽滤。如不用抽滤，也可用离心分离，分离出的溶液也必须清晰透明。

滤纸+滤膜法过滤。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。样品浸提后使用装有滤纸的布氏漏斗抽滤后，再使用装有 0.45 微米滤膜的真空过滤装置抽滤一遍。

上述滤液进行全盐量、电导率、水溶性盐分离子的测定同《森林土壤水溶性盐分分析》（LY/T 1251—1999）方法要求。

仪器与设备

电导率仪，火焰光度计，原子吸收分光光度计等，电感耦合等离子体发射光谱仪，离子色谱仪等。

实验材料

农业农村部土壤质量监督检验测试中心提供比对试验土壤，分别采自湖南红壤，黑龙江黑土和新疆盐碱土。每个样品不少于 1 kg，6 家至少需要 6 kg，采样量不少于 10 kg。

实验单位

中国农业科学院农业资源与农业区划研究所土壤肥料测试中心（区划所）、中国科学院南京土壤研究所土壤与环境分析测试中心（土壤所）、农业农村部环境质量监督检验测试中心（天津）、农业农村部肥料质量监督检验测试中心（成都）、农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心（质标所）、中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所分析测试中心（环发所）分别进行了实验。

1.2.3 结果分析

1) 电导率的测定:

六家实验室使用电导率法对三种土壤电导率进行了测定。红壤和黑土的电导率相当，盐碱土电导率则显著高于这两种土壤。电导率测定整体一致性比较高，唯有成都测定盐碱土的电导率偏高。高的电导率需要使用高的标准点校正仪器。

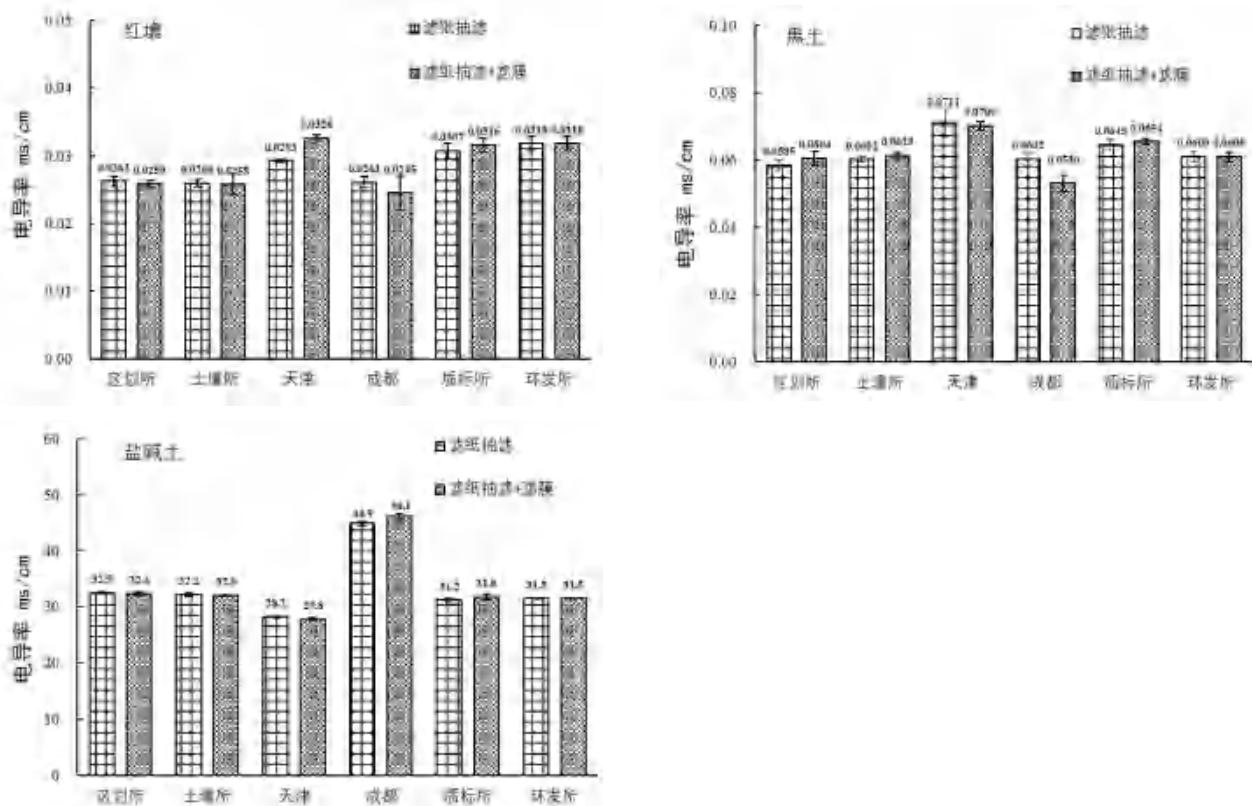


图1 三种土壤电导率测定结果

2) 全盐量 (质量法)

六家实验室使用重量法对三种土的全盐量进行了测定。低浓度的总盐量结果存在较大的离散。低含量下，天津和区划所的滤纸抽滤和再次过膜的结果之间存在差异。主要是黑龙江的土壤容易穿滤，使得土壤胶体及其颗粒物穿到溶液中，反复过滤得不到清液，此时应该通过0.45的滤膜再次抽滤。高含量下，区划所，土壤所，天津和成都之间具有较好的一致性。

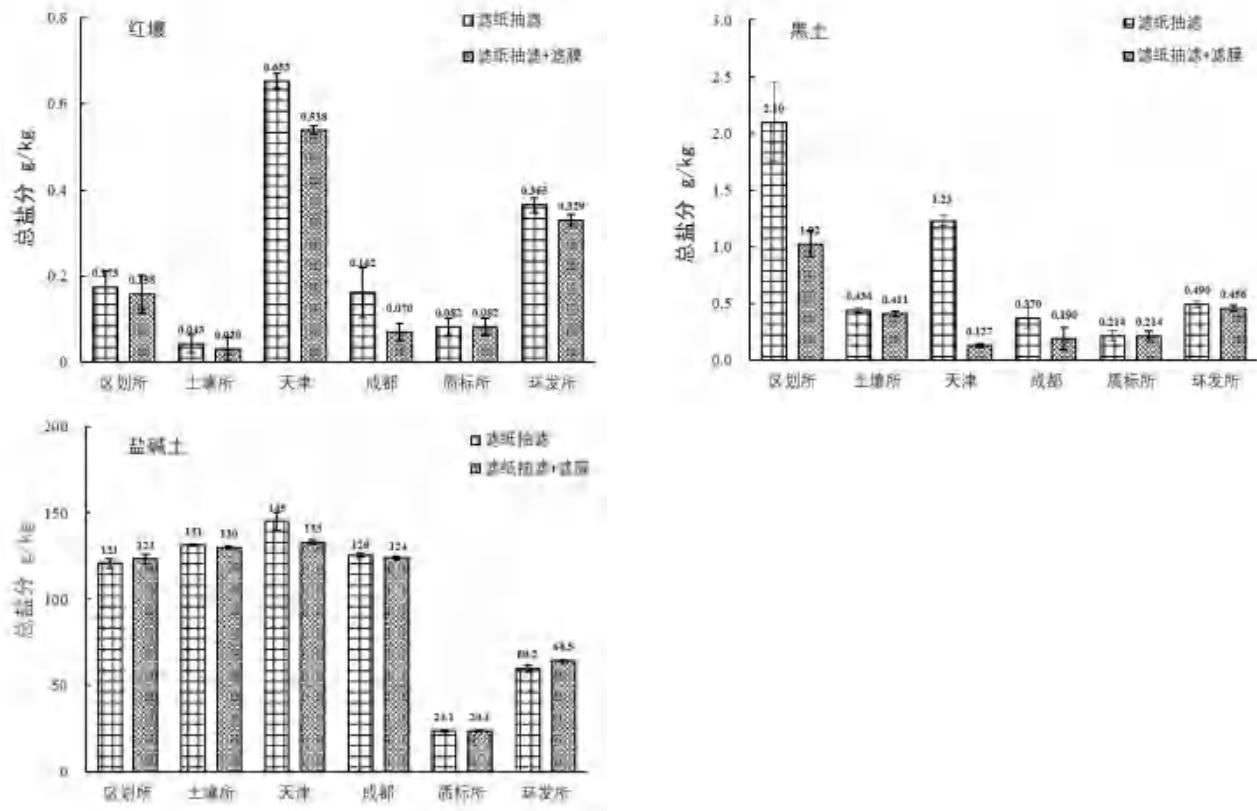
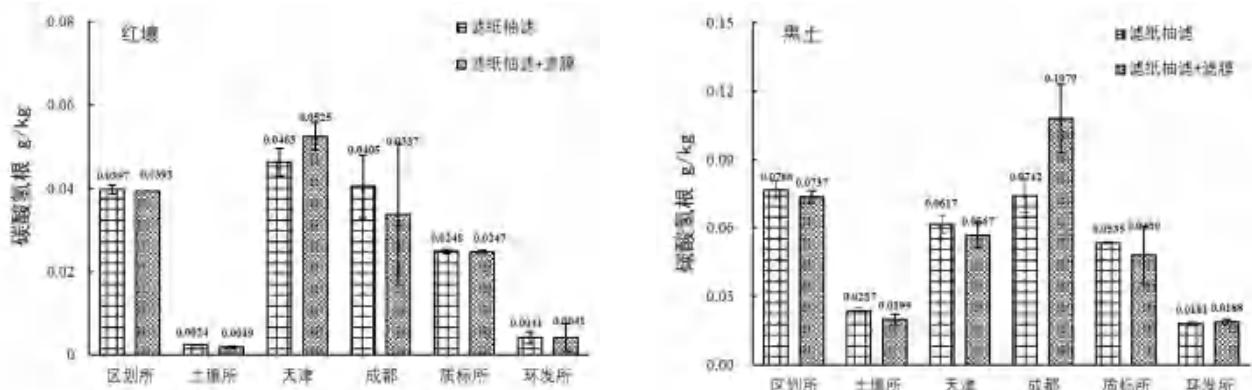


图2 三种土壤总盐量测定结果

3) 碳酸氢根

六家实验室使用双指示剂法对三种土壤水溶性碳酸根和碳酸氢根进行了测定。碳酸根均未检出，因为对滴定法颜色的把握，和浸提后放置的时候有关系。土壤所和环发所结果偏低。



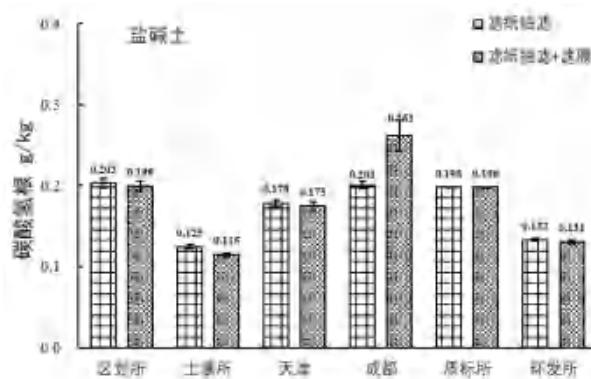


图3 三种土壤水溶性碳酸氢根测定结果

4) 氯根和硫酸根的测定

六家实验室对三种土壤水溶性氯根和硫酸根进行的测定，但是天津和质标所使用的滴定方法测定，区划所和土壤所使用离子色谱法测定。区划所和质标所之间数据比较一致，手工滴定方法不如离子色谱法测定稳定，建议优先使用离子色谱法测定。

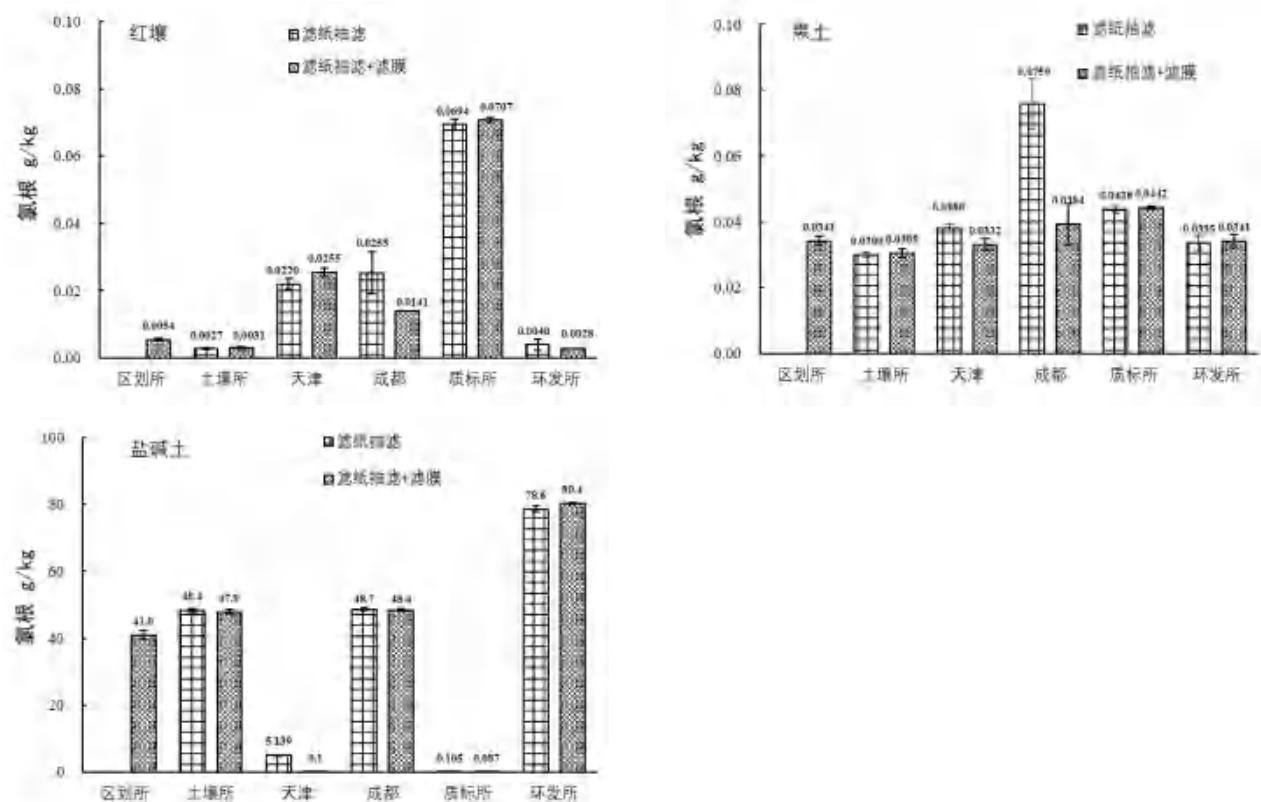


图4 三种土壤水溶性氯根测定结果

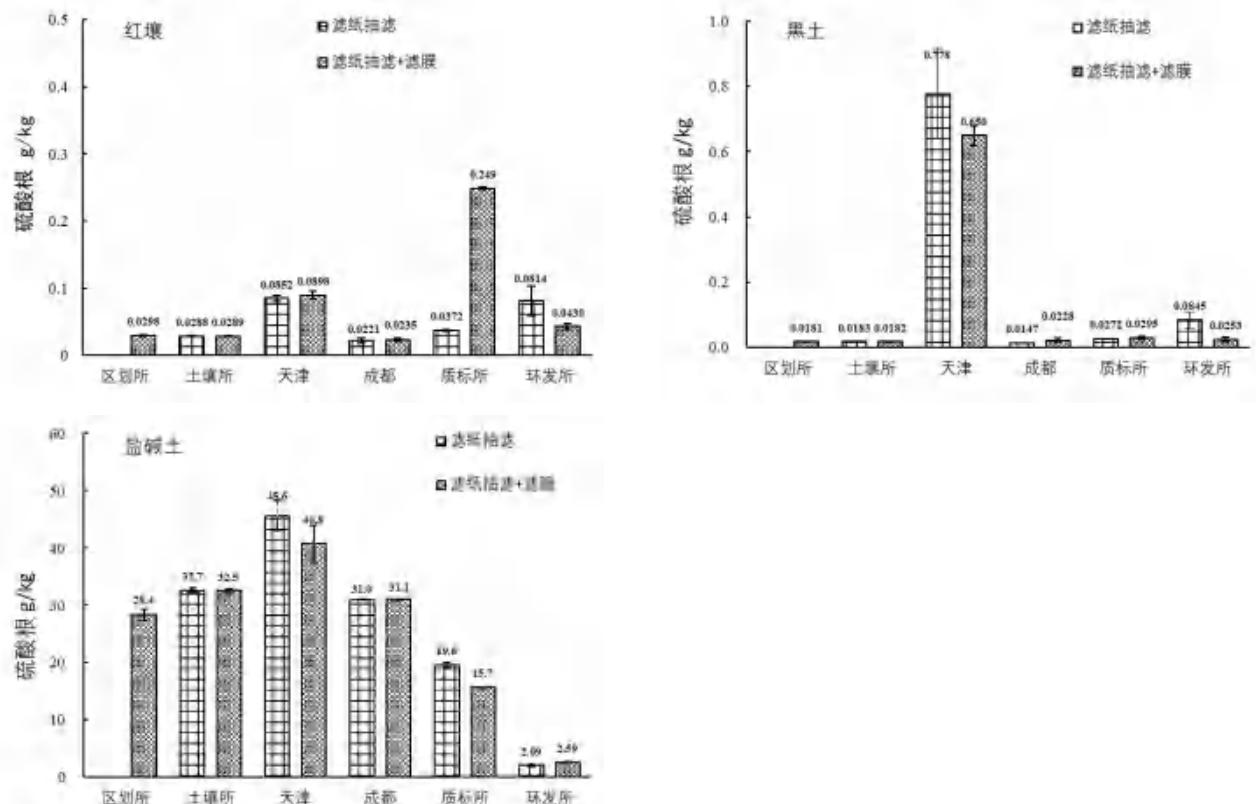
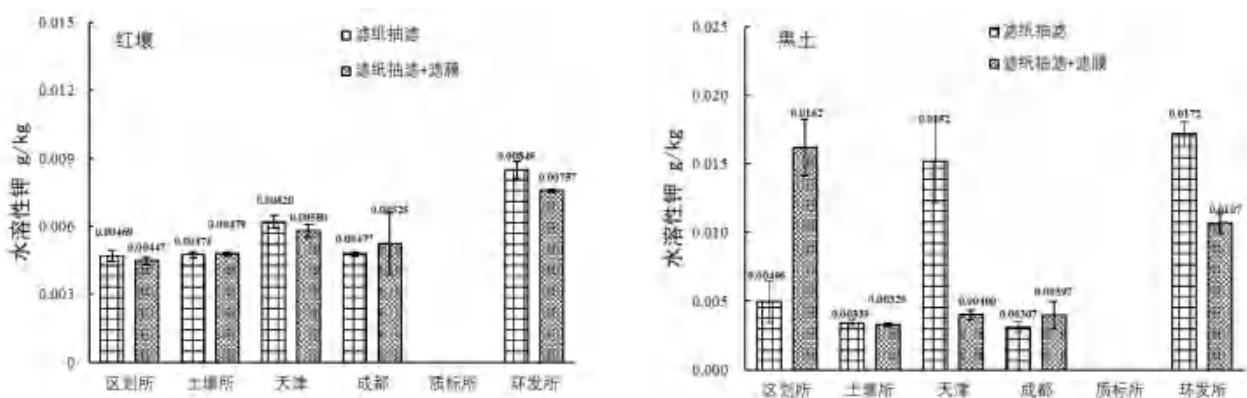


图5 三种土壤水溶性硫酸根测定结果

5) 水溶性钾、钠、钙、镁的测定

六家实验室使用电导率法对三种土壤水溶性钾、钠、钙、镁的测定进行了测定。天津钙镁，原子吸收，钾钠，使用火焰光度计。区划所，土壤所，天津，成都四家的数据一致性比较好，主要问题是防止污染，过滤操作和测定过程中，有少数样品的钾、钠元素容易污染。



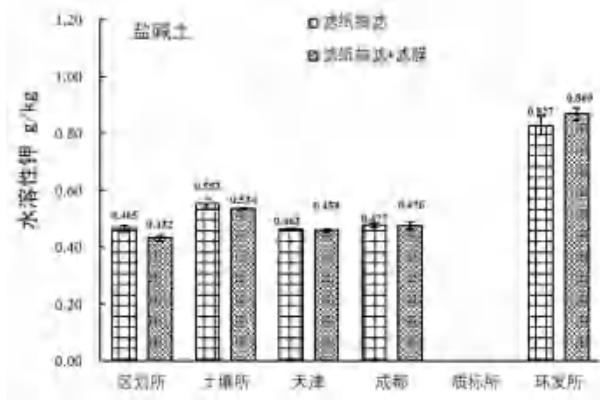


图6 三种土壤水溶性钾测定结果

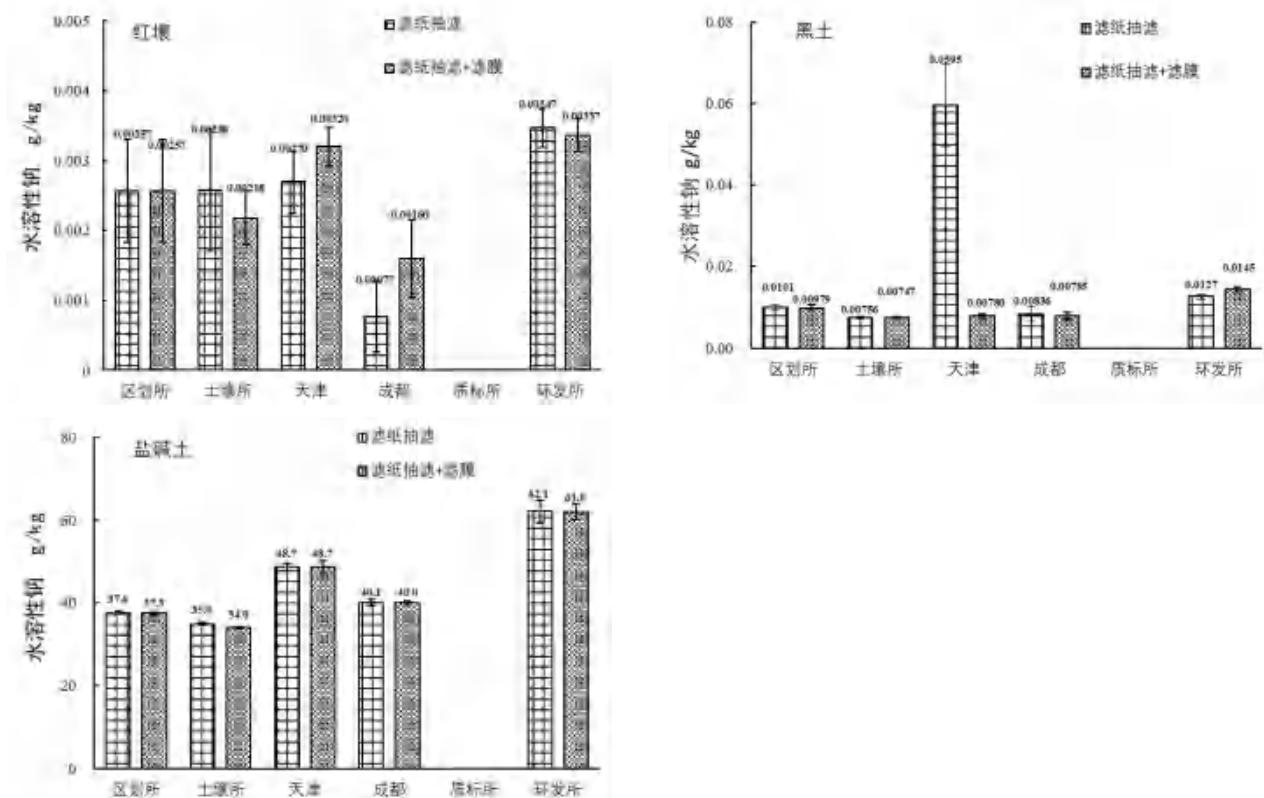
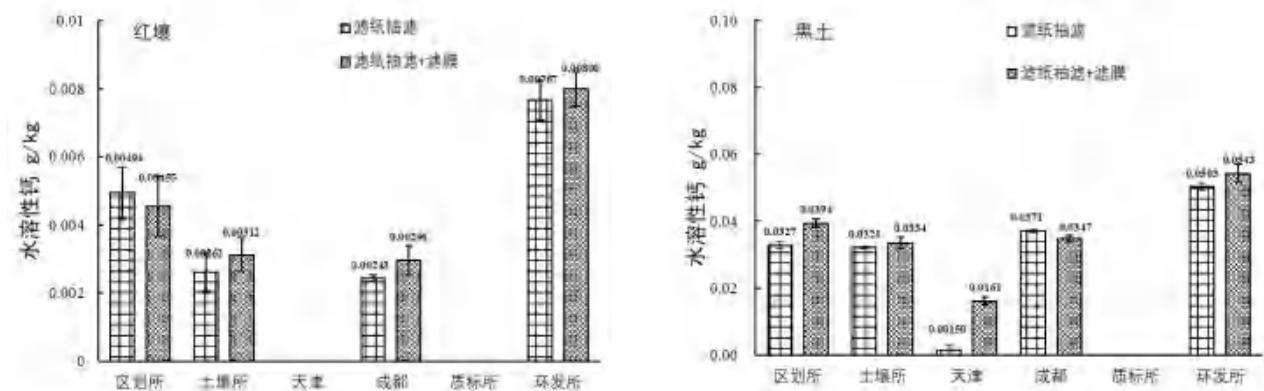


图7 三种土壤水溶性钠测定结果



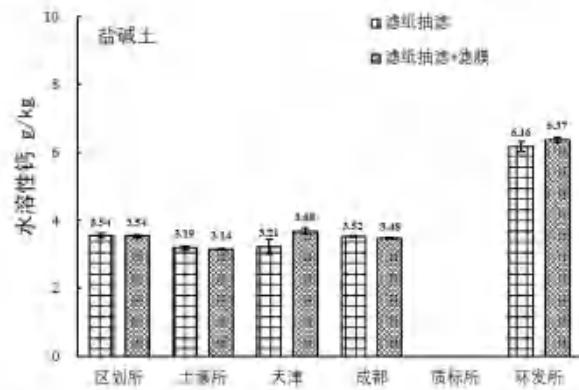


图8 三种土壤水溶性钙测定结果

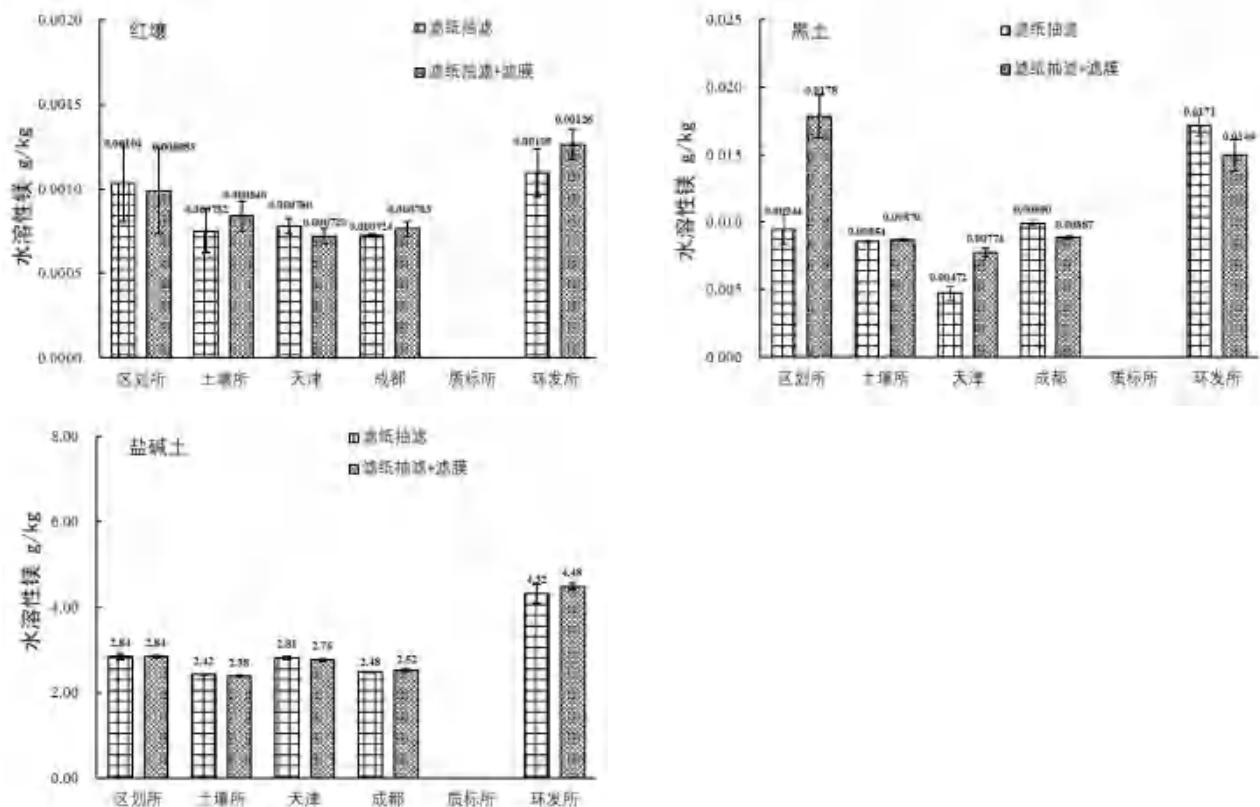


图9 三种土壤水溶性镁测定结果

1.3 结论

经过1.1和1.2的验证比对试验，进一步证明1)水土比例大小直接影响土壤可溶性盐分的提取，因此提取的水土比例不要随便更改，否则分析结果无法对比。通常采用水土比例为5:1。2)土壤可溶盐分浸提时间，，经试验证明，水土作用2min后，即可使土壤中可溶性的氯化、碳酸盐与硫酸盐等全部溶入水中，如果延长作用时间，将有硫

酸钙和碳酸钙等进入溶液。因此建议采用振荡3min，立即过滤的方法，振荡和放置时间越长，对可溶盐的分析结果误差也越大。3) 滤纸抽滤过程中，土壤样品容易穿滤到抽滤瓶中，需要反复将样品从抽滤瓶中倒入布氏漏斗中，一般需要2-3遍。在最后一遍建议更换抽滤瓶，防止抽滤瓶壁上原来穿滤下来的土壤胶体，始终过滤不清。对于滤纸抽滤不容易得到清液的样品，需要将样品通过抽滤过0.45 μm的滤膜，使得总盐分的结果更为准确。

最终将标准文本中“4土壤浸出液的制备”其操作步骤优化为“称取通过2 mm孔径筛的风干土样50 g（精确至0.01 g），置于500 mL大口塑料瓶中，准确加入250 mL无二氧化碳的水（4.1），盖紧瓶口，摇匀后，在振荡机上以 180 ± 20 r/min振荡3 min。振荡后立即抽气过滤（4.2.4），开始滤出的10 mL滤液弃去，以获得清亮的滤液，加塞备用；若最初的滤液呈浑浊状，则须重新抽滤。再将得到的溶液全部倒入砂芯抽滤装置（4.2.5）中抽滤，得到清亮溶液为止。收集滤液备用。除不加试样外，按相同步骤进行空白试验。”

2 离子色谱同时测定氯离子和硫酸根离子方法建立

2.1 色谱条件优化

利用标准溶液和样品待测液测定的典型离子色谱图分别见图 2 和图 3。本实验采用 KOH 作为淋洗液，三个浓度梯度洗脱， 0^-10min 使用 9 mmol/L KOH， $15\sim18\text{ min}$ ，采用 20 mmol/L KOH， $20\sim25\text{min}$ ，采用 9 mmol/L KOH，流速为 1.0 mL/min。由此条件分离的 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 三个离子出峰时间较稳定，保留时间分别为 Cl^- ：5.4 min，

NO_3^- : 10.8 min; SO_4^{2-} : 14.7 min 左右, 与其他离子峰的分离度较好, Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 色谱峰与相邻色谱峰之间的分离度分别为 3.51、2.35 和 1.67, 均大于 1.5。

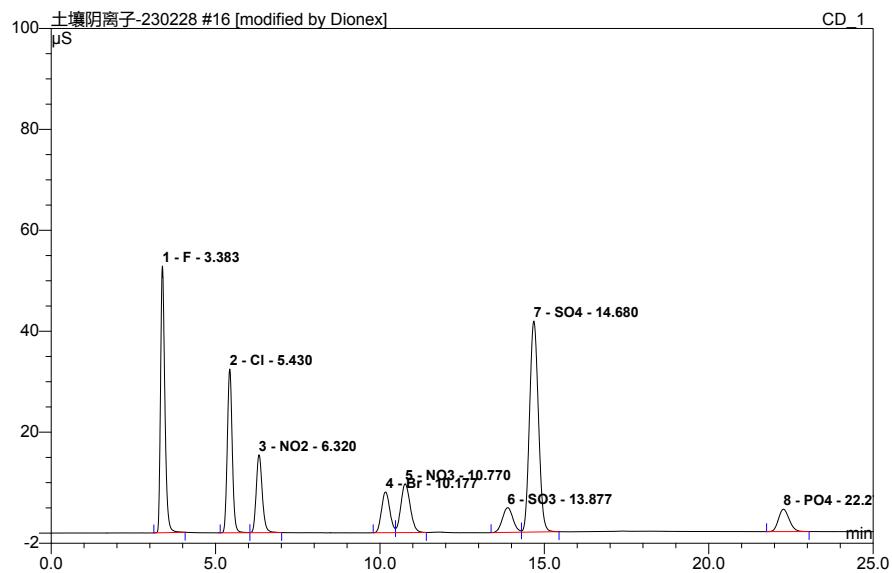


图 2 标准样品的典型离子色谱图

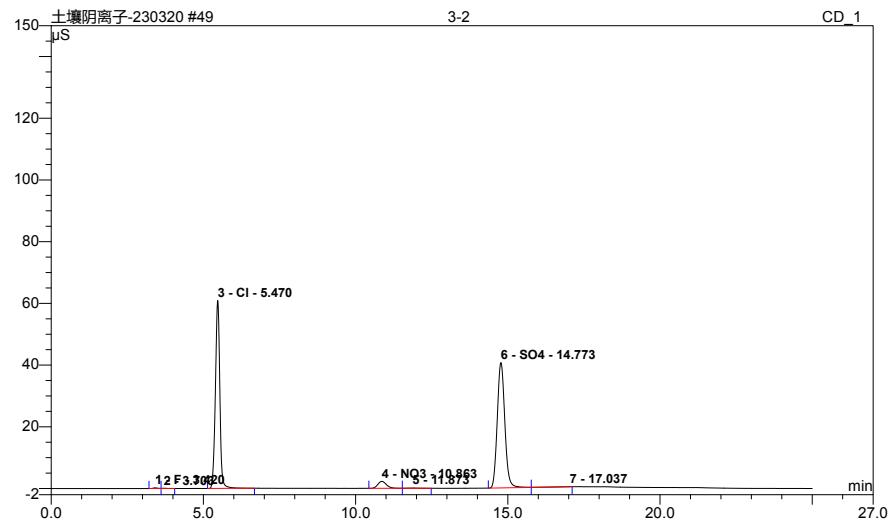


图 3 样品的典型色谱图

2.2 方法检出限

本实验采用空白加低浓度标准溶液平行测定 11 次, 利用标准曲线计算得到浓度值, 计算其标准偏差, 根据 IUAP 测定值标准偏差的 3 倍计算仪器检出限。离子色谱仪测定 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度的仪

器检出限分别为：0.036 mg/L、0.024 mg/L、0.075 mg/L。按称取土壤5 g,水土比例5:1计算,方法检出限分别为0.18 mg/kg、0.12 mg/kg和0.38 mg/kg。

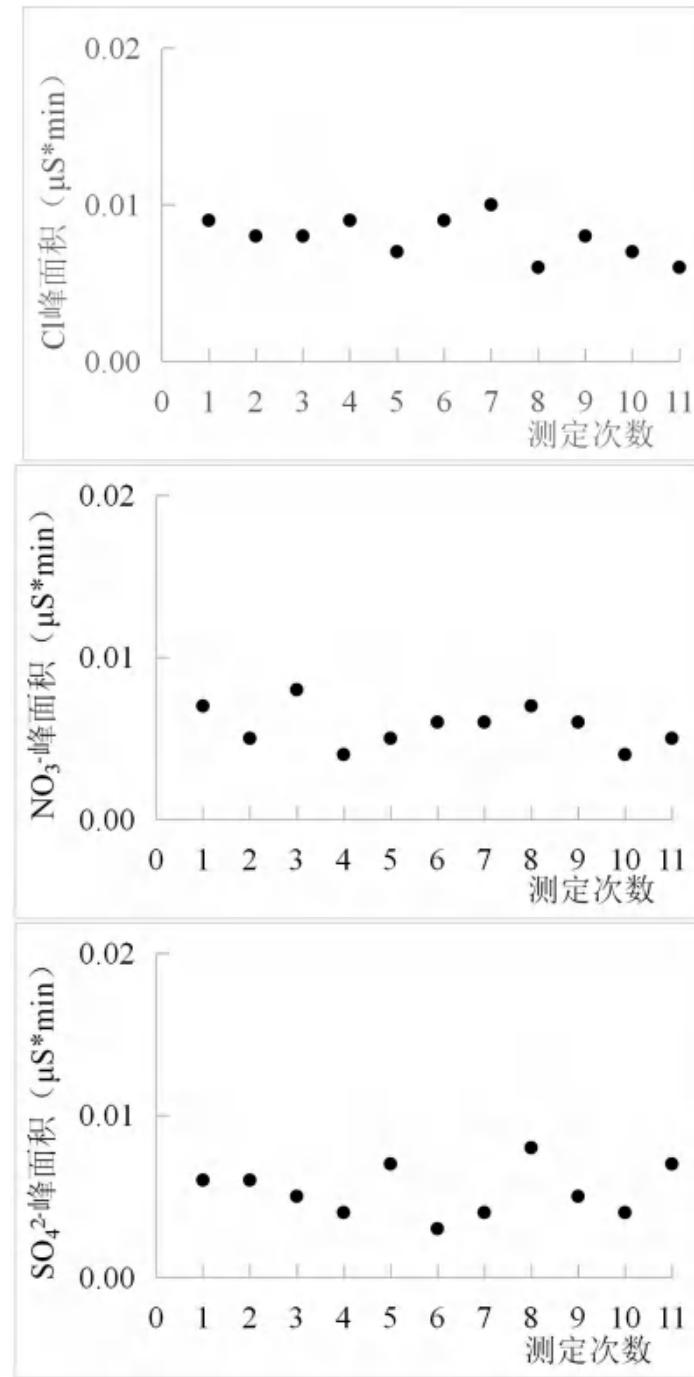


图4 离子色谱仪测定Cl⁻、NO₃⁻和SO₄²⁻的空白加标峰面积值

2.3 方法精密度

选取#4 样品和#10 样品，按正交试验优选浸提条件，开展 6 次浸提。试验数据见表 4，两个土壤样品 Cl^- 6 次测定结果相对标准偏差 RSD 在 1.9% 和 4.7%； NO_3^- 6 次测定结果相对标准偏差在 1.5% 和 2.4%； SO_4^{2-} 6 次测定结果相对标准偏差在 2.1% 和 4.7%，均小于 5%。

表4 2个土壤样品水溶性 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 含量的测定结果

样品	测定值/ (g/kg)						平均值/ (g/kg)	RSD/%
Cl^-								
#4	7.74	7.59	7.64	7.41	7.02	8.10	7.58	4.7
#10	0.70	0.73	0.70	0.70	0.73	0.72	0.71	1.9
NO_3^-								
#4	0.49	0.49	0.50	0.49	0.49	0.50	0.49	1.5
#10	0.47	0.49	0.48	0.46	0.49	0.49	0.48	2.4
SO_4^{2-}								
#4	3.20	3.18	3.25	3.16	3.08	3.27	3.19	2.1
#10	0.95	0.95	1.05	0.95	0.96	0.92	0.97	4.5

2.4 方法正确度

2.4.1 加标回收率

在#4 和#10 土壤 5 mL 浸提液中分别加入一定量的 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 标准溶液，进行加标回收实验，回收率取 2 次平行实验的平均值。由表 5 可见，三个离子测定的加标回收率 在 90.6%~104 % 范围内。

表 5 加标回收率测定结果

土壤样品	加标量 (mg/L)	Cl^-			NO_3^-			SO_4^{2-}				
		本底值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率%	相対偏差%	本底值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率%	相対偏差%	本底值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率%
#4	0.48	139.97	95.8	3.1		9.88	103	4.3		63.97	101	4.4
	4.76	139.50	139.95			9.37	9.85			63.5	64.00	
		144.53	104	2.71		13.94	95.3	1.1		68.33	104	3.6

		144.34		13.87		68.58		
9.09		148.70		17.57		72.34		
		148.70	101 0.01	17.78	91.4 1.8	72.31	97.1	0.2
0.48		14.72		9.89		21.10		
		14.78	102 8.7	9.90	92.7 1.6	21.13	90.6	4.9
#10	4.76	18.81		14.30		25.50		
		18.73	94.7 1.3	13.97	98.4 5.0	25.77	104	3.9
		22.58		17.76		29.92		
	9.09	22.55	91.4 0.3	17.82	91.7 0.5	29.74	101	1.4

2.4.2 方法比对及相关性分析

选取五个地区 11 种土壤样品，其中 2 种样品进行 6 次平行测定，9 种样品进行 2 次平行测定，利用离子色谱法对 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 进行同时测定。

由表 6 可知，离子色谱法测定 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 与其他方法测定的结果经 t 检验-成对双样本均值分析，相关系数均 > 0.99 ，双尾检验 P 值均 > 0.05 ，离子色谱法测定 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 与其他方法测定的结果没有明显差异，且呈极显著线性相关。

图 5、图 6 和图 7 所示表明离子色谱仪与电位滴定法测定 Cl^- 结果之间线性回归方程为 $Y = 1.0072X - 0.117$ ， $R^2 = 0.9972$ ；离子色谱与连续流动分析法测定 NO_3^- 结果的线性回归方程为 $Y = 1.092X - 0.0462$ ， $R^2 = 0.9997$ ；离子色谱与硫酸钡质量法测定 SO_4^{2-} 结果的线性回归方程为 $Y = 1.0024X + 0.0801$ ， $R^2 = 0.9942$ 。离子色谱法测定的三种离子含量与常规方法测定的结果之间具有较好的一致性。

表 6 t 检验-成对双样本均值分析 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 测定结果

项目	Cl^-		NO_3^-		SO_4^{2-}	
	离子色谱法	电位滴定法	离子色谱法	连续流动分析法	离子色谱法	硫酸钡质量法
平均 (g/kg)	4.954	4.873	0.558	0.563	5.318	5.411
方差	23.036	23.433	0.250	0.298	12.937	13.075
观测值	30	30	30	30	30	30
泊松相关系数	0.9986		0.9998		0.9971	

df	29	29	29
t 值	1.728	-0.599	-1.847
P(T<=t) 双尾	0.095	0.554	0.075
t 双尾临界		2.045	

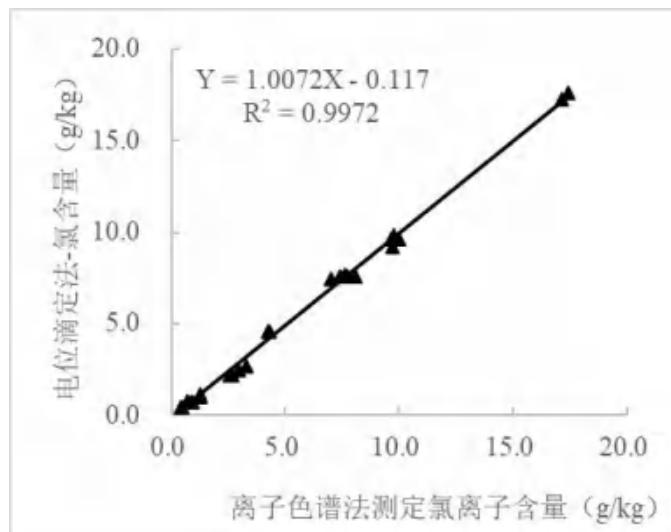


图 5 离子色谱与电位滴定法测定 Cl⁻结果相关性分析

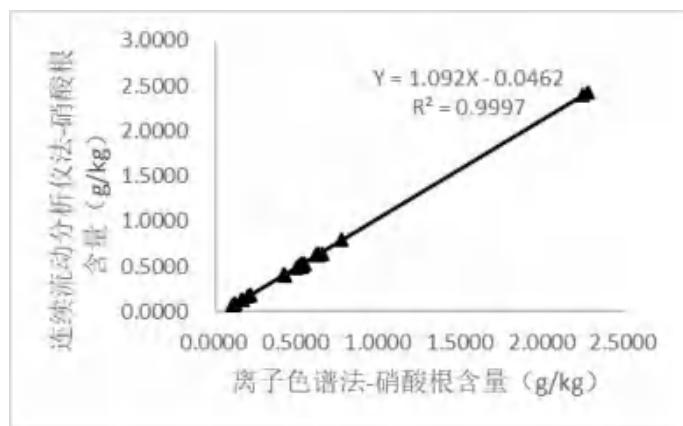


图 6 离子色谱与连续流动分析法测定 NO₃⁻结果相关性分析

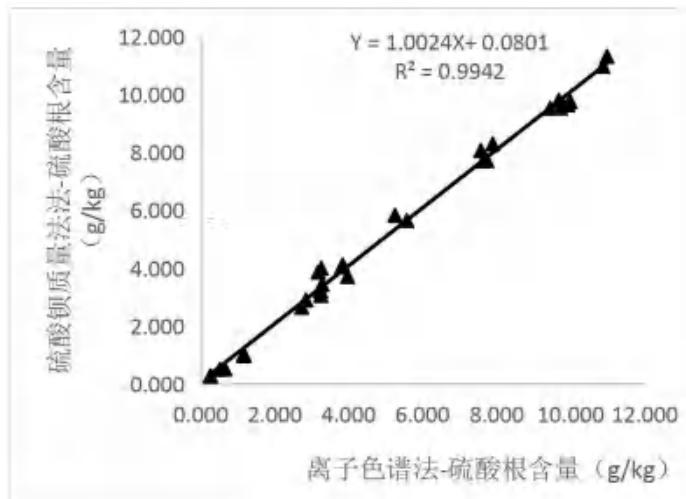
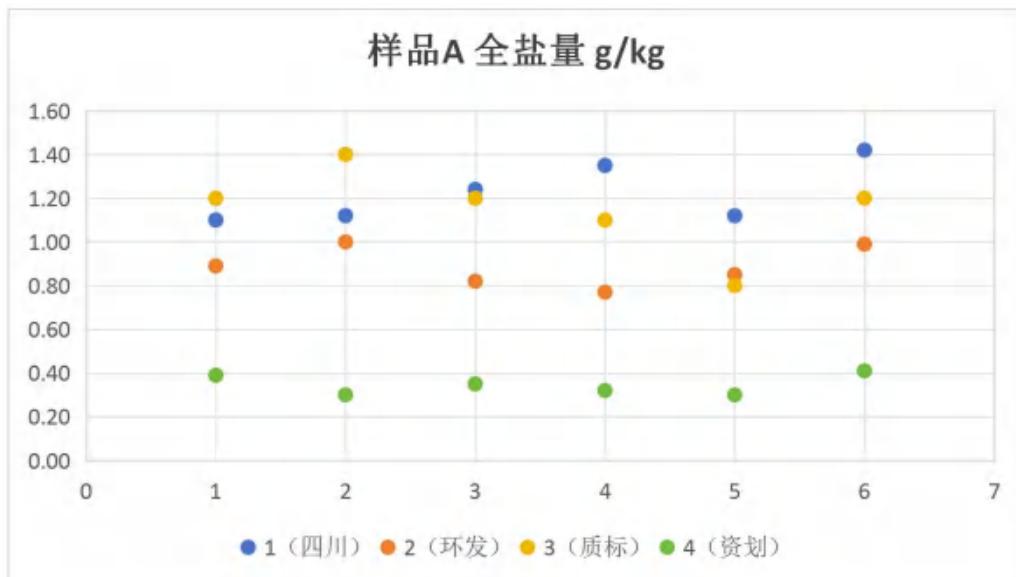


图 7 离子色谱与硫酸钡质量法测定 SO₄²⁻结果相关性分析

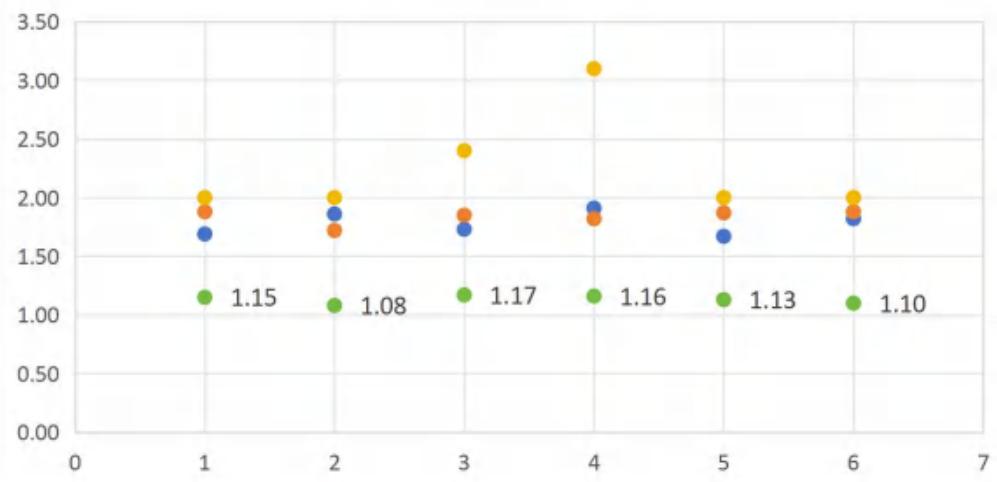
3 方法验证

为了验证标准(征求意见稿)试验方法的测定可行性,对标准文本有关内容征求行业人员意见和建议,特邀请4家实验室(编号1-4)进行了比对试验。选择土壤典型样品共3个,分别编号为A、B、C。样品取自广西、江西、甘肃,具有一定的区域和土壤类型代表性。

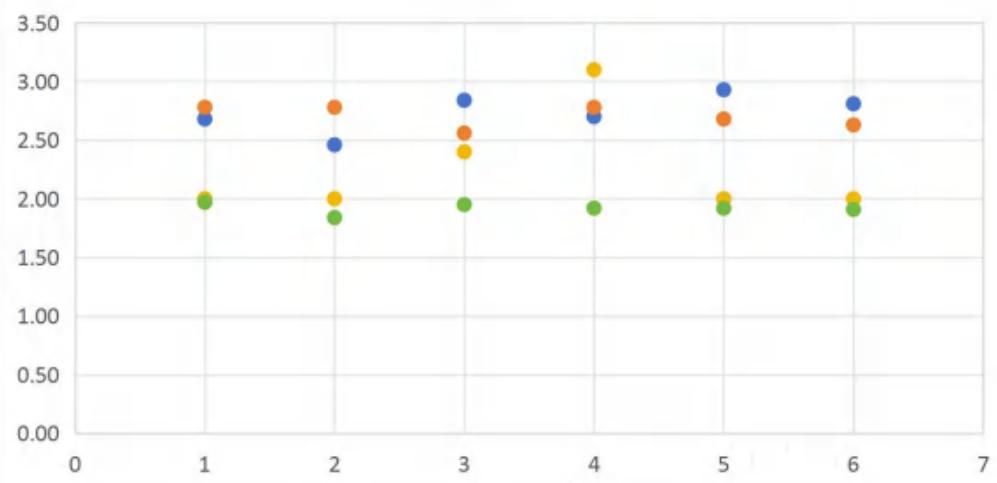
(1) 实验室间比对原始数据



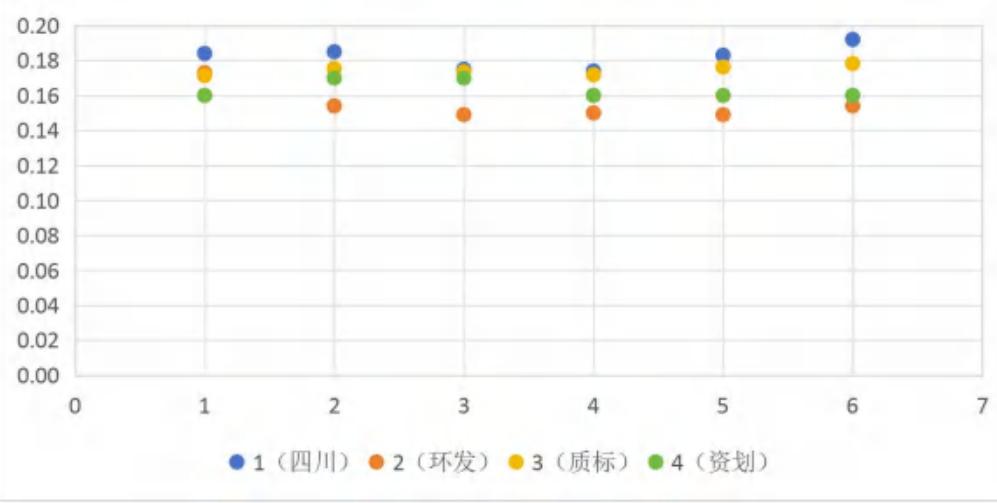
样品B 全盐量 g/kg



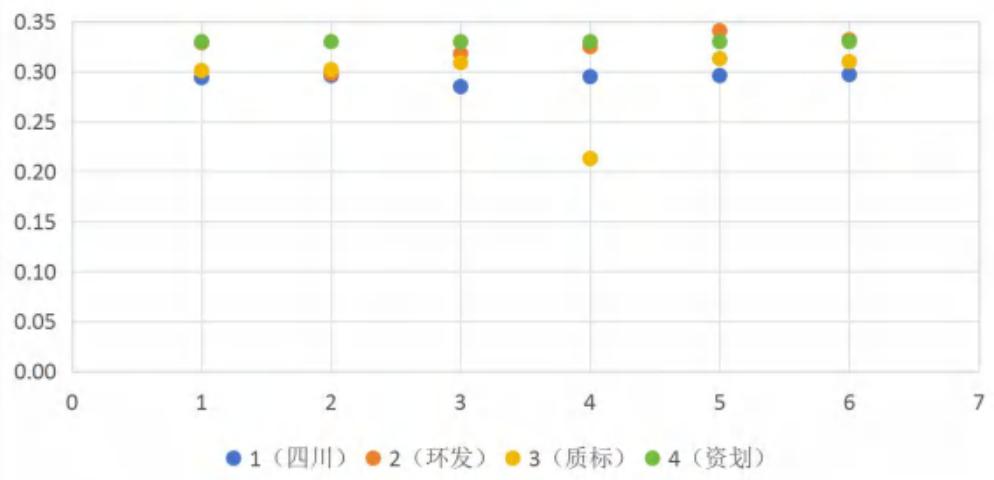
样品C 全盐量 g/kg



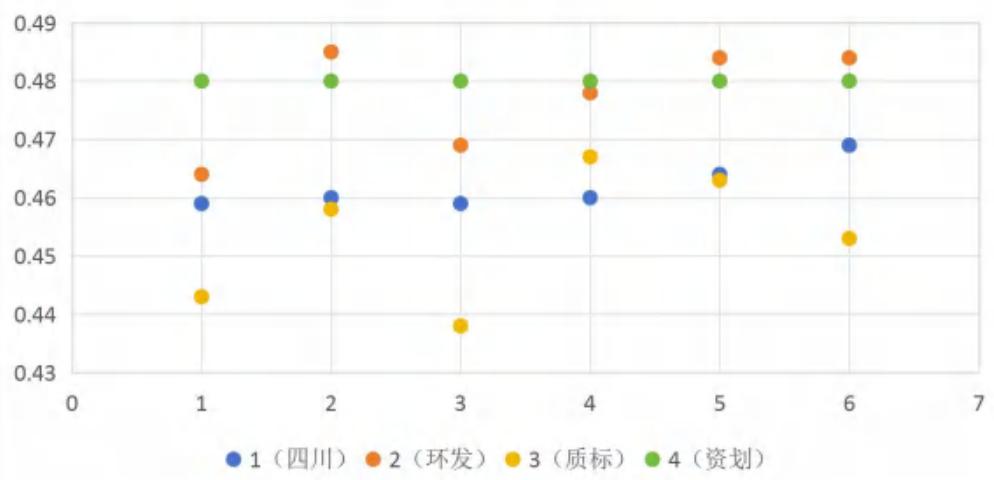
样品 A 电导率 mS/cm



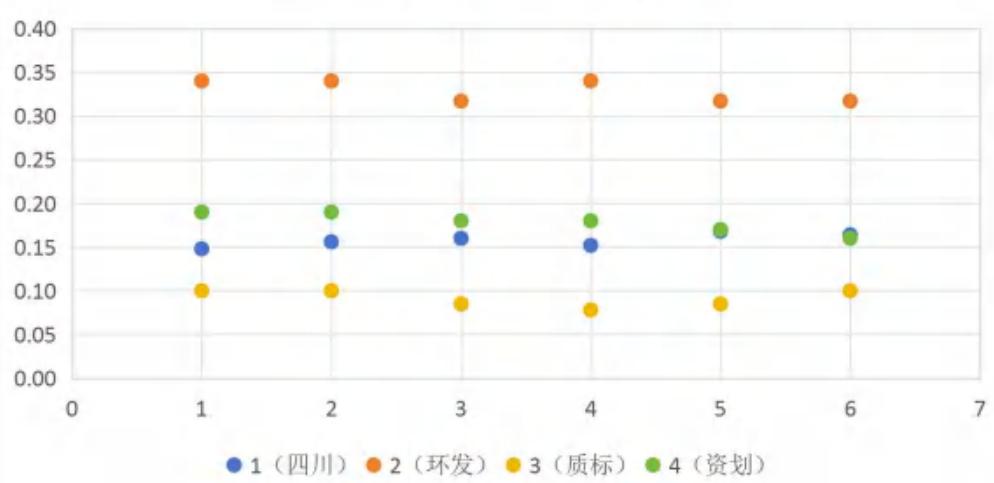
样品B 电导率 mS/cm



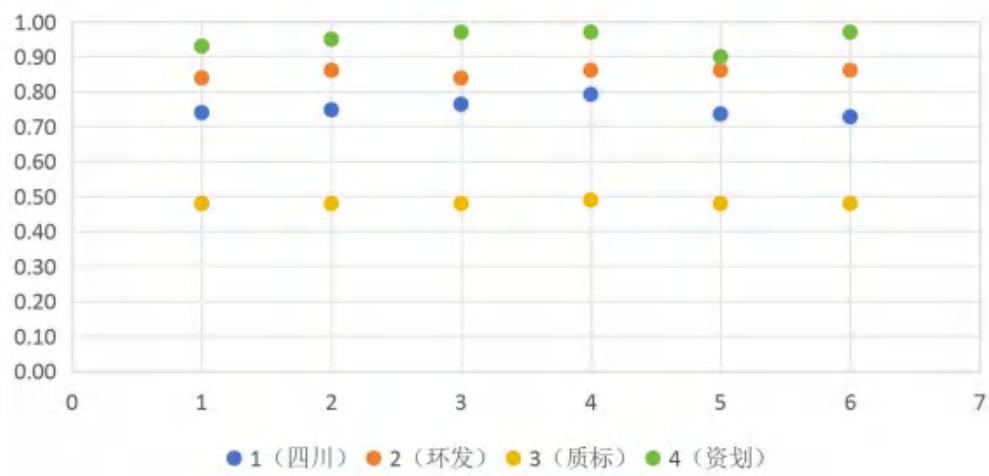
样品C 电导率 mS/cm



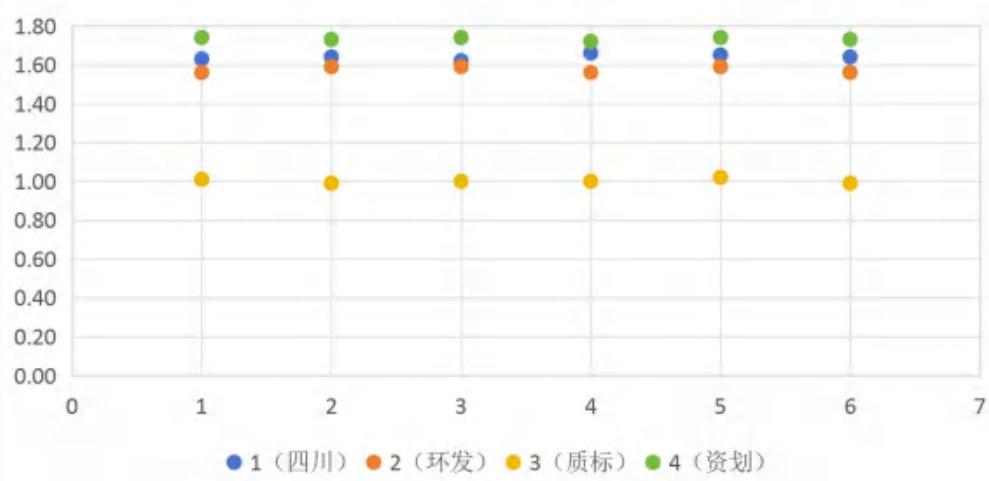
样品A 碳酸氢根 cmol/kg



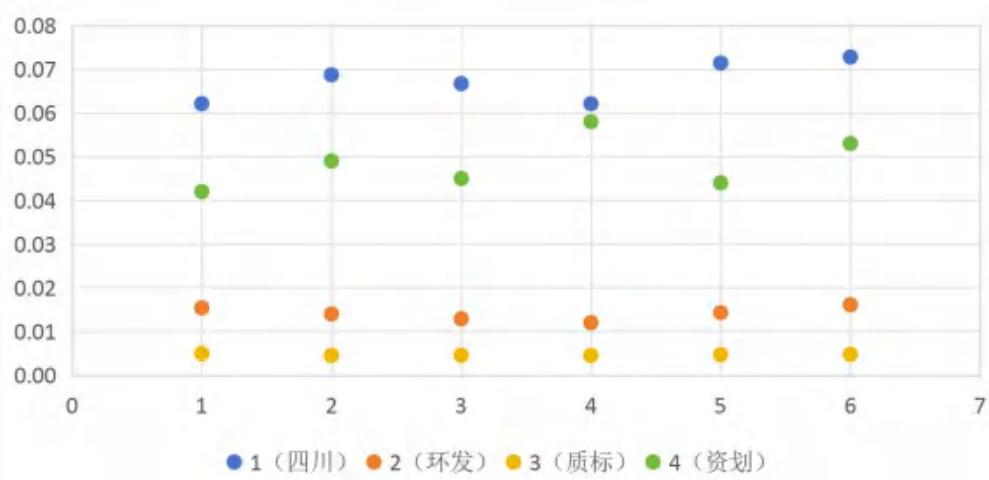
样品B碳酸氢根 cmol/kg



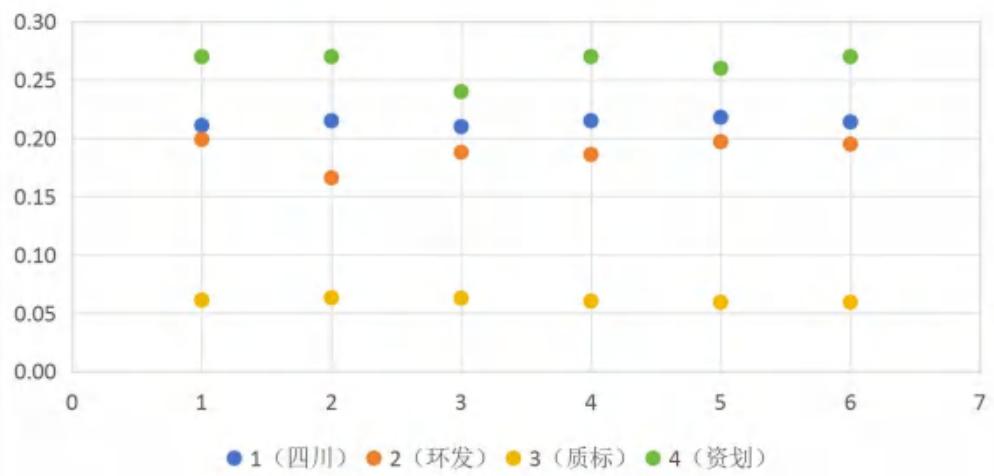
样品C 碳酸氢根 cmol/kg



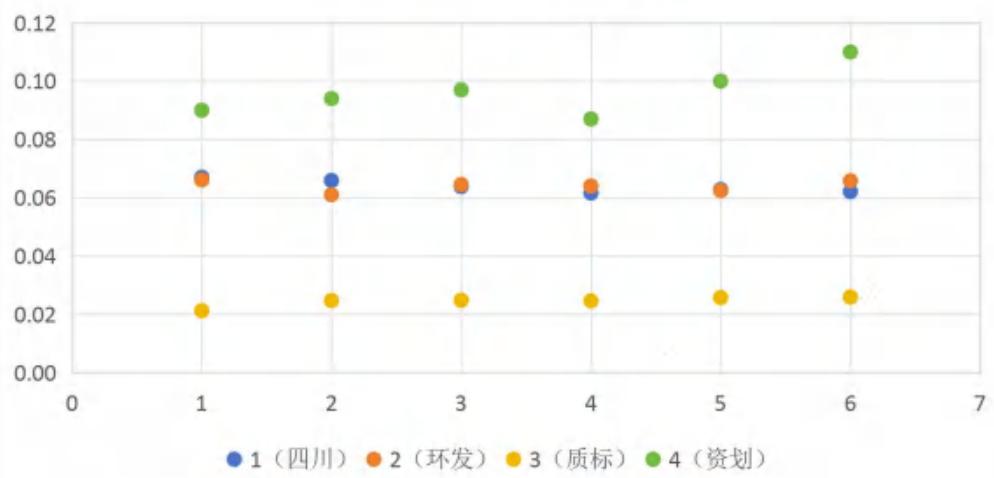
样品A 氯离子 cmol/kg



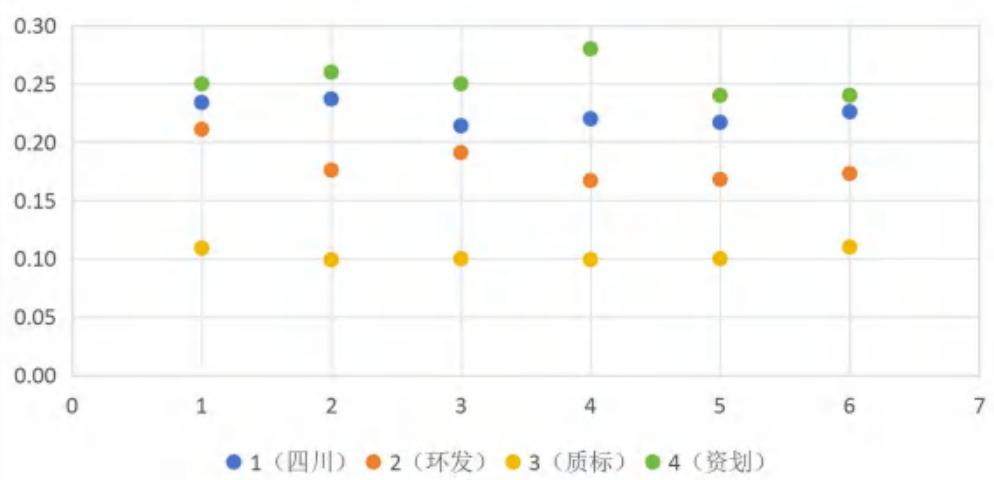
样品B 氯离子 cmol/kg



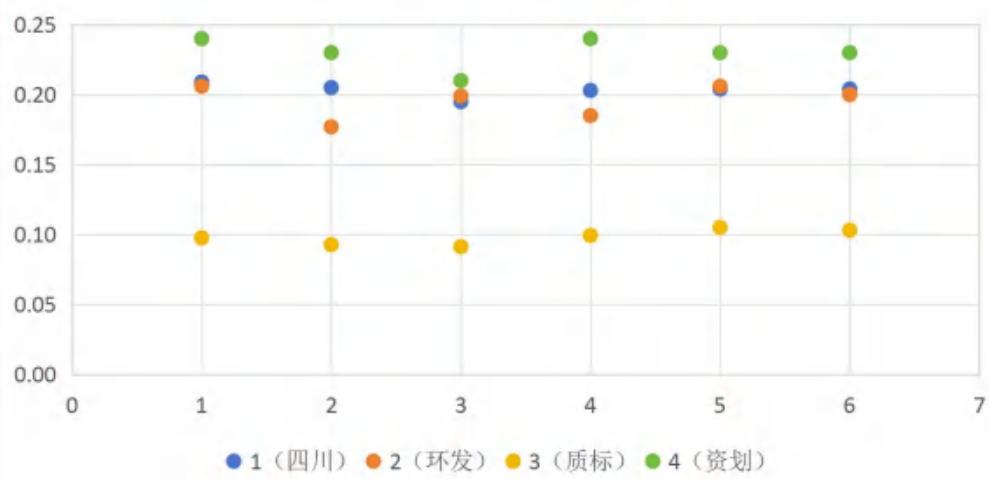
样品C 氯离子 cmol/kg



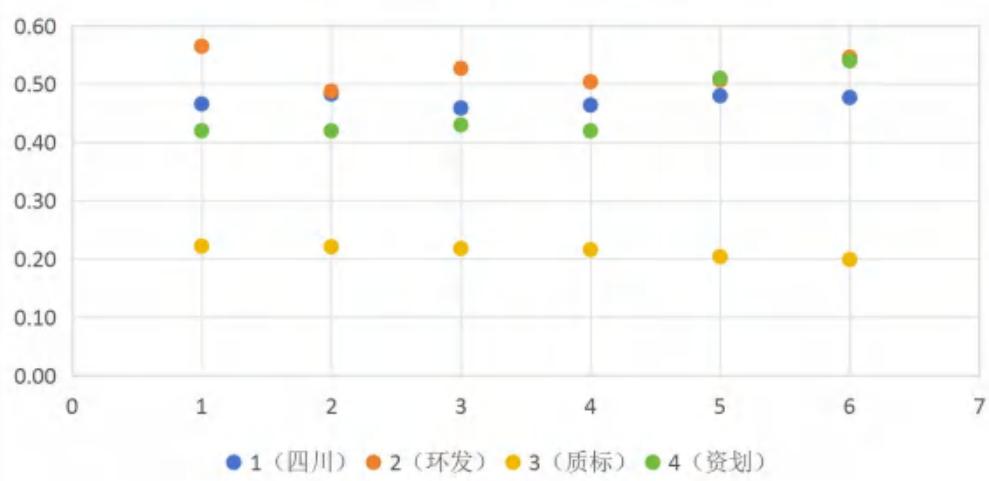
样品A 硫酸根 cmol/kg



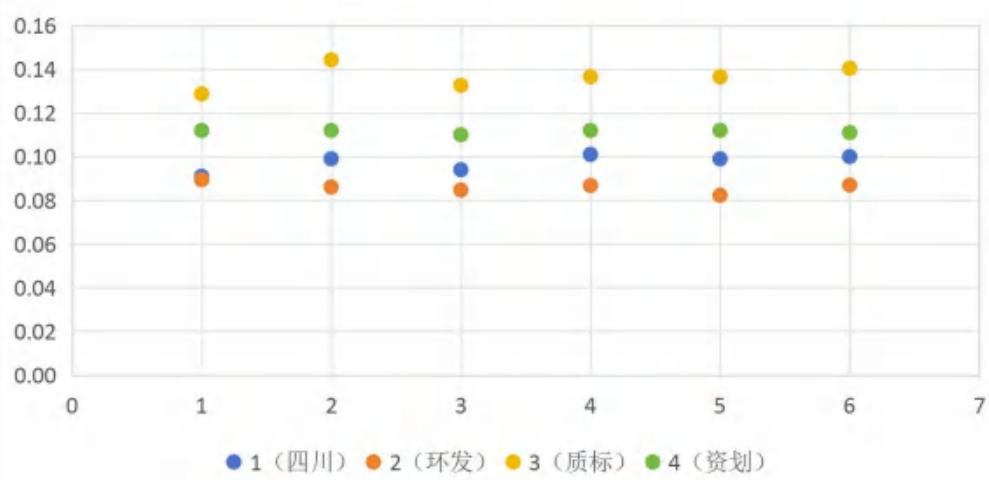
样品B 硫酸根 cmol/kg



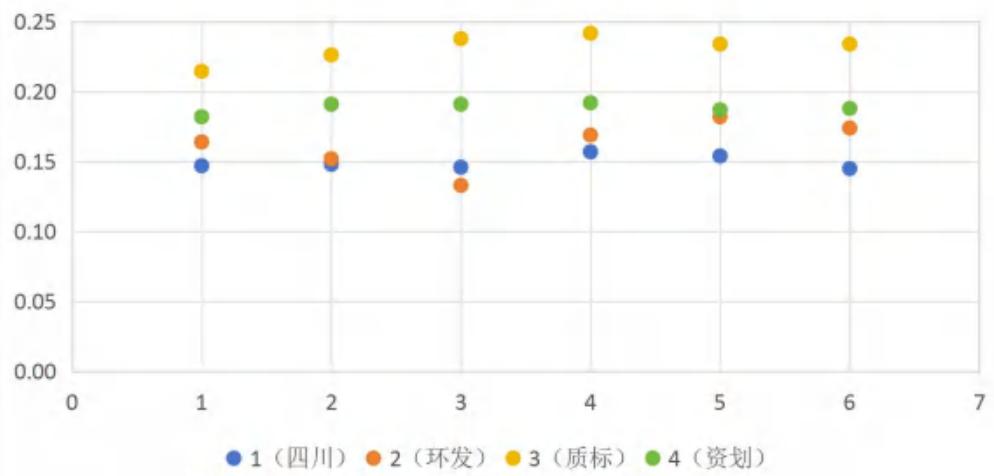
样品C 硫酸根 cmol/kg



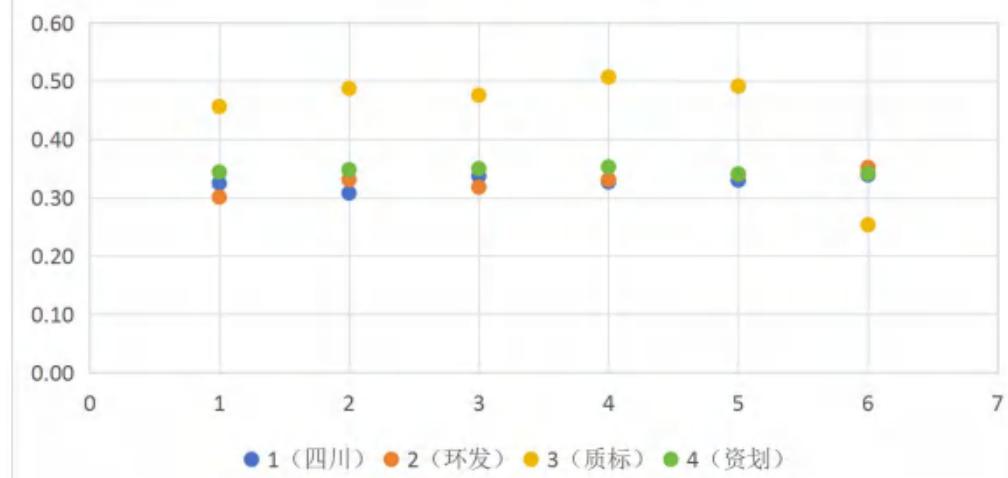
样品A 钾离子 cmol/kg



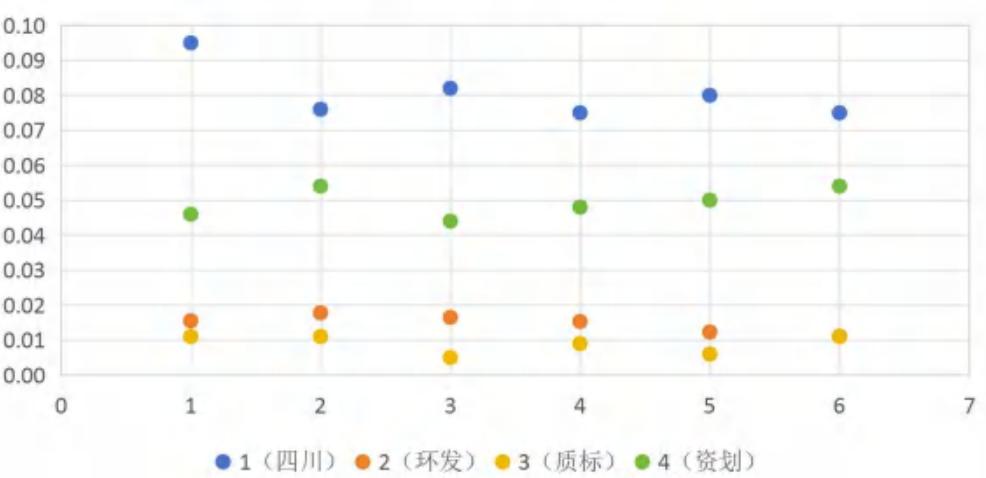
样品B 钾离子 cmol/kg

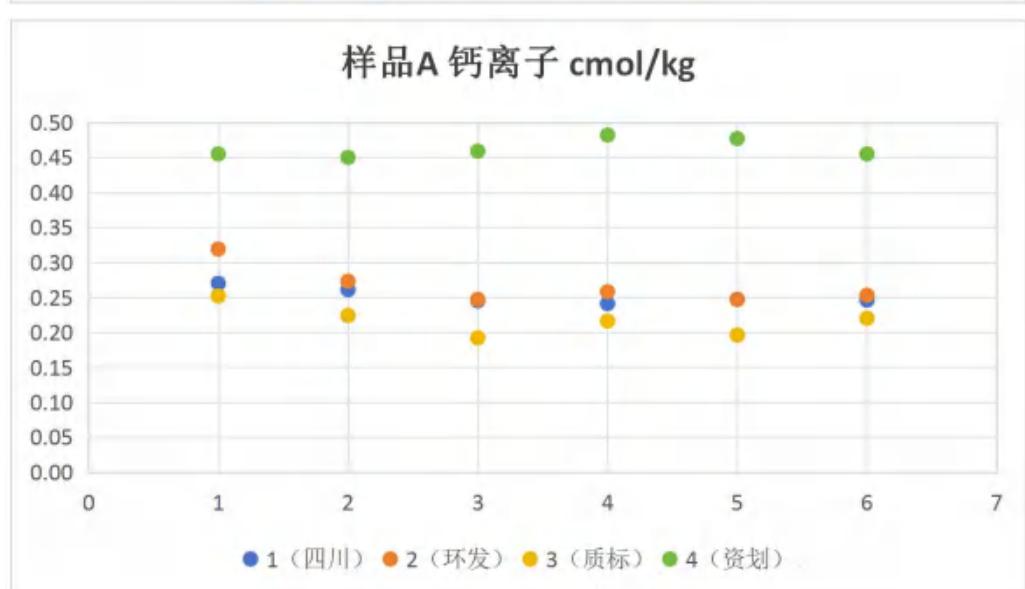
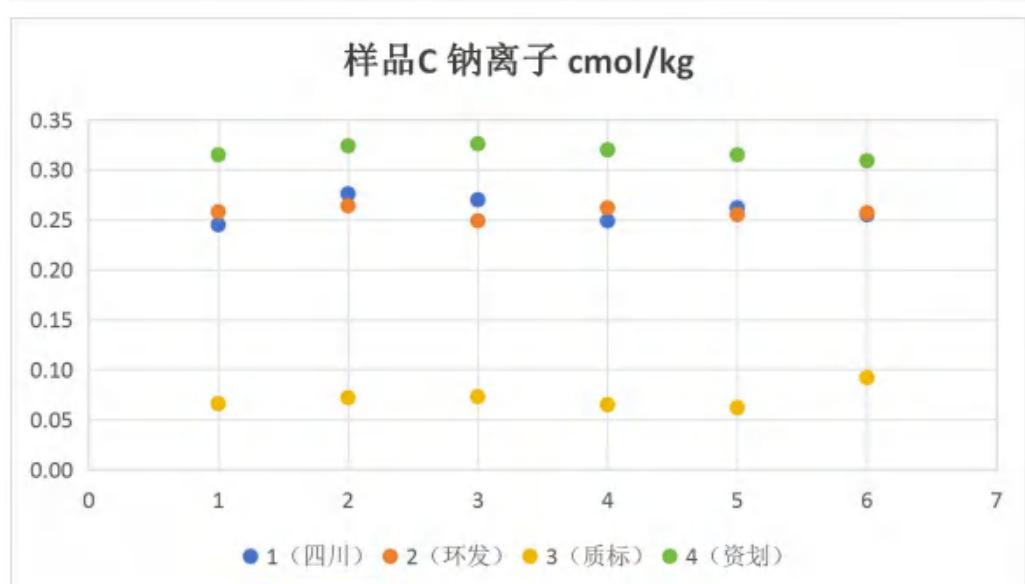
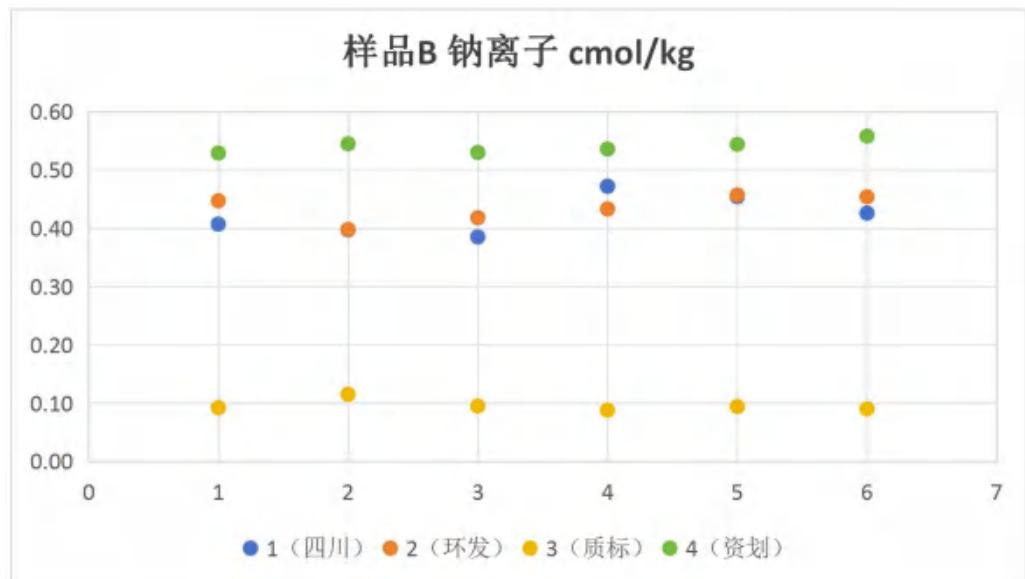


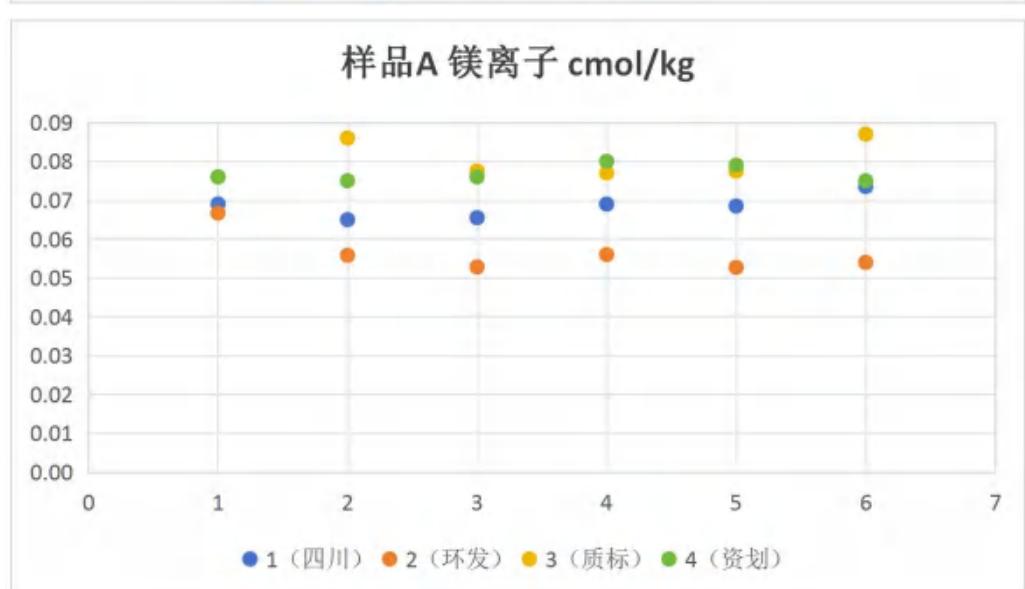
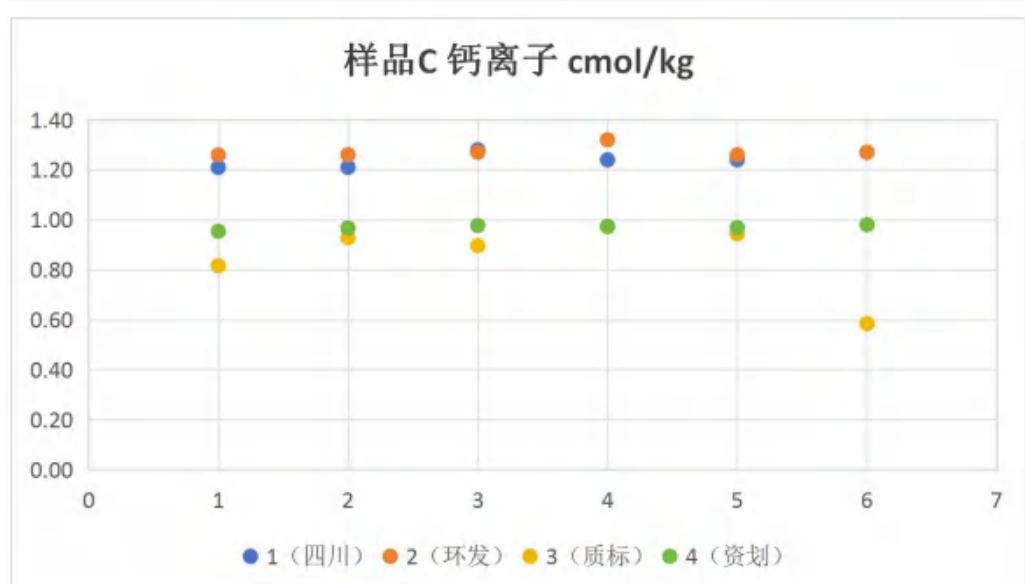
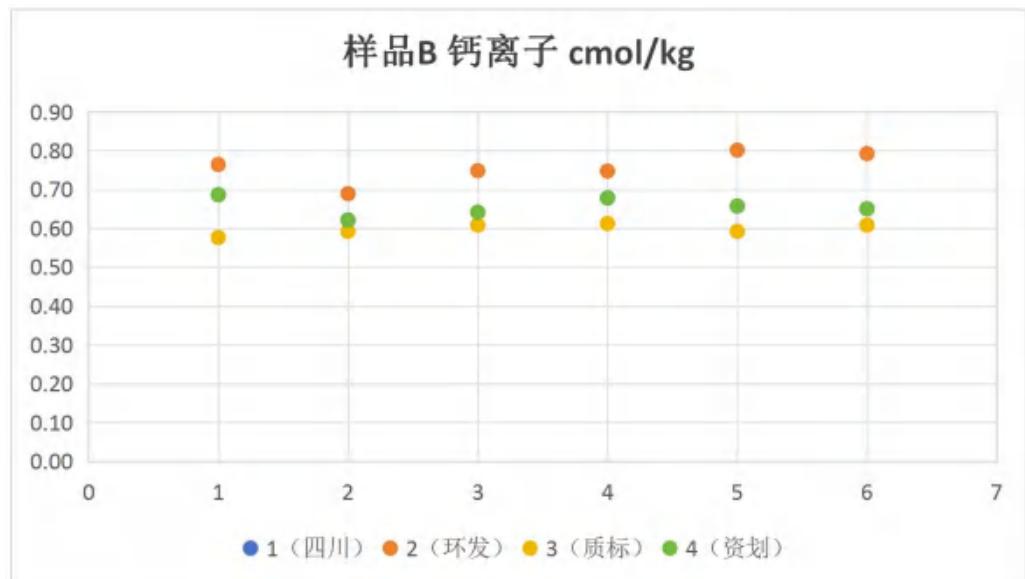
样品C 钾离子 cmol/kg

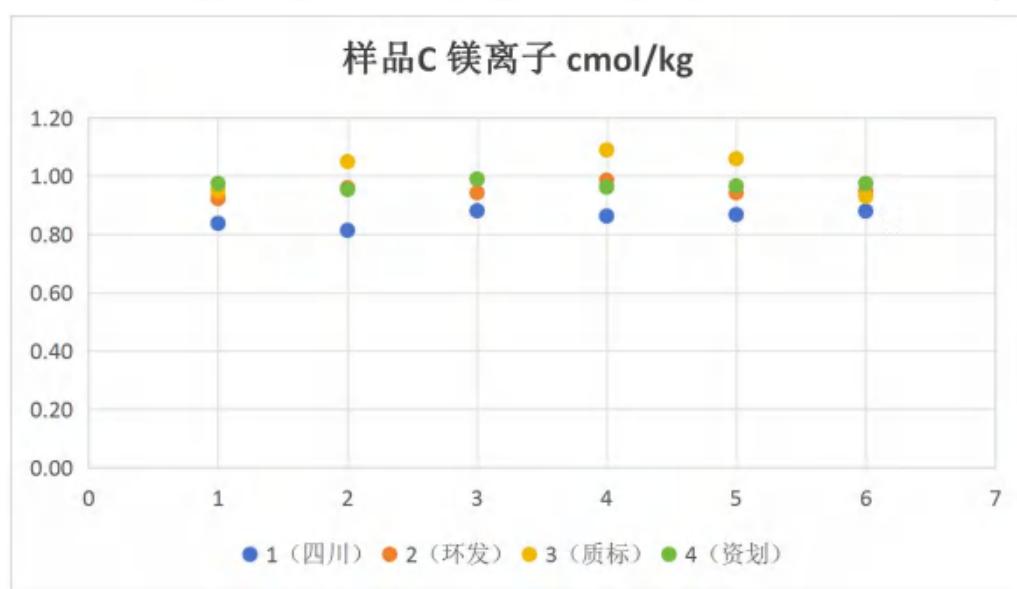
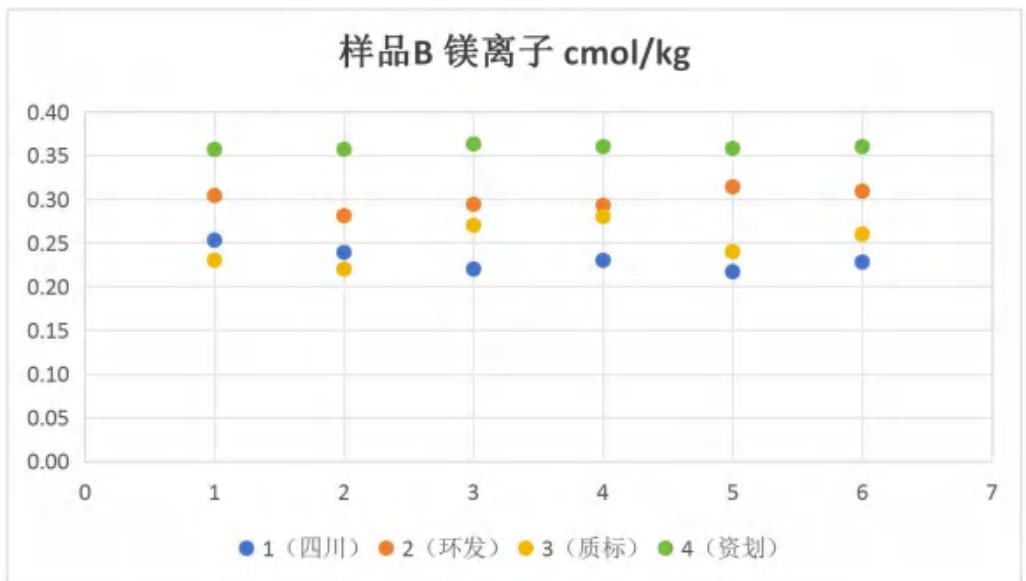


样品A 钠离子 cmol/kg









(2) 一致性和离群值的检查

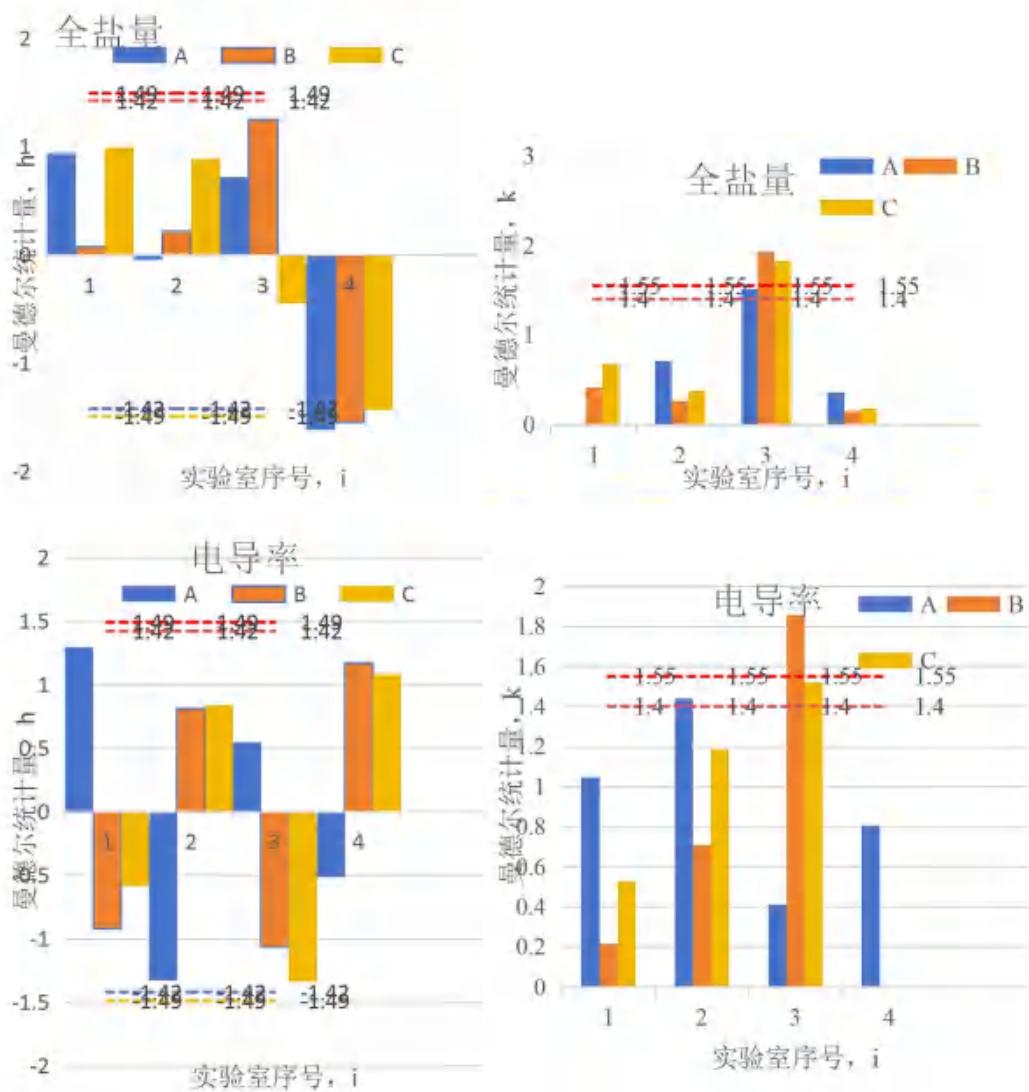
用曼德尔的 h 统计量和 k 统计量检验一致性的图方法：

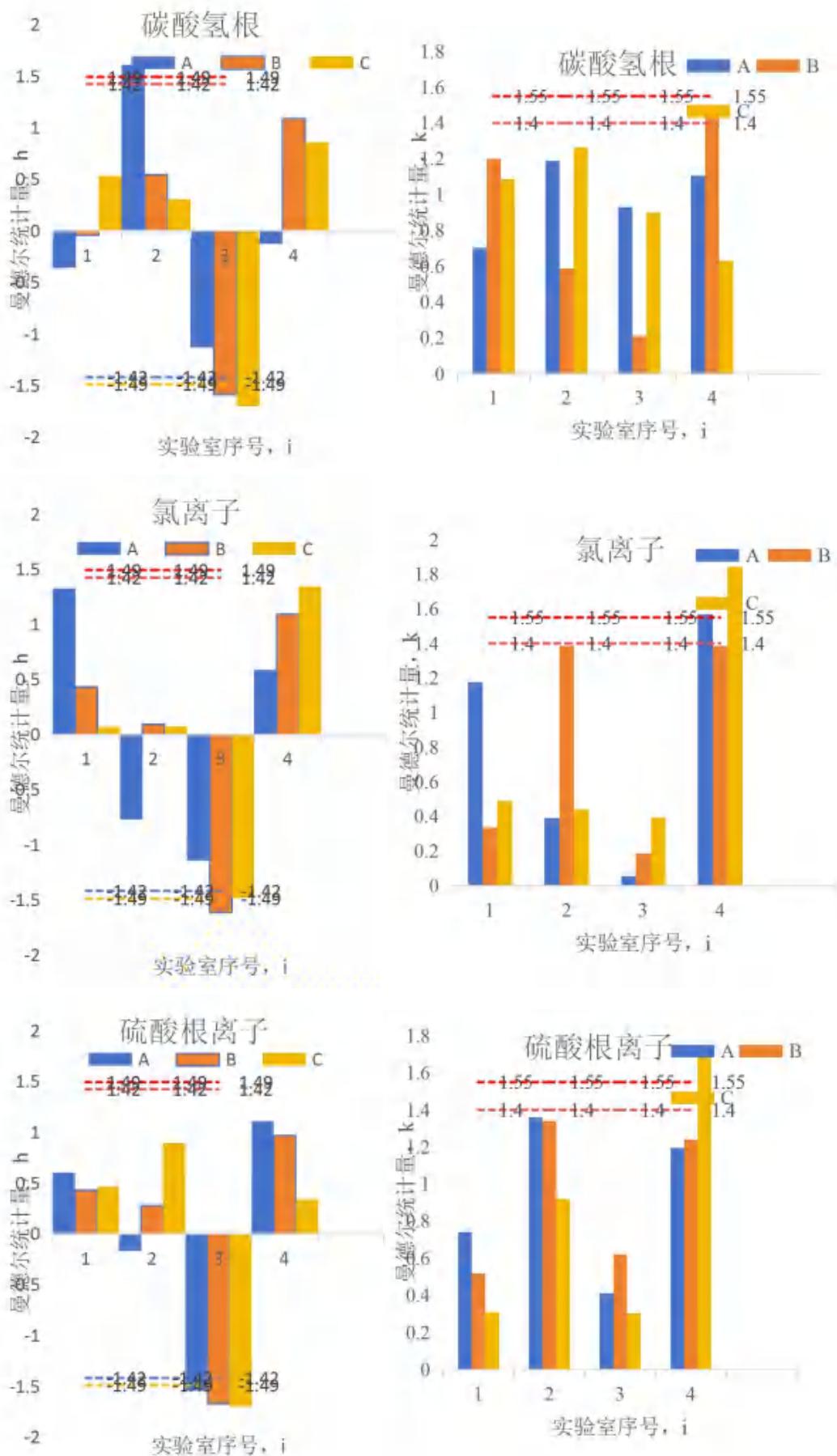
对每个实验室的每个水平，计算实验室间的一致性统计量 h 和每个实验室内的一致性统计量 k ，对各实验室每个单元的 h 和 k 值进行描点作图，得到曼德尔 h 图和 k 图，水平虚线分别表示 1% 和 5% 时曼德尔 h 和 k 统计量的临界值。

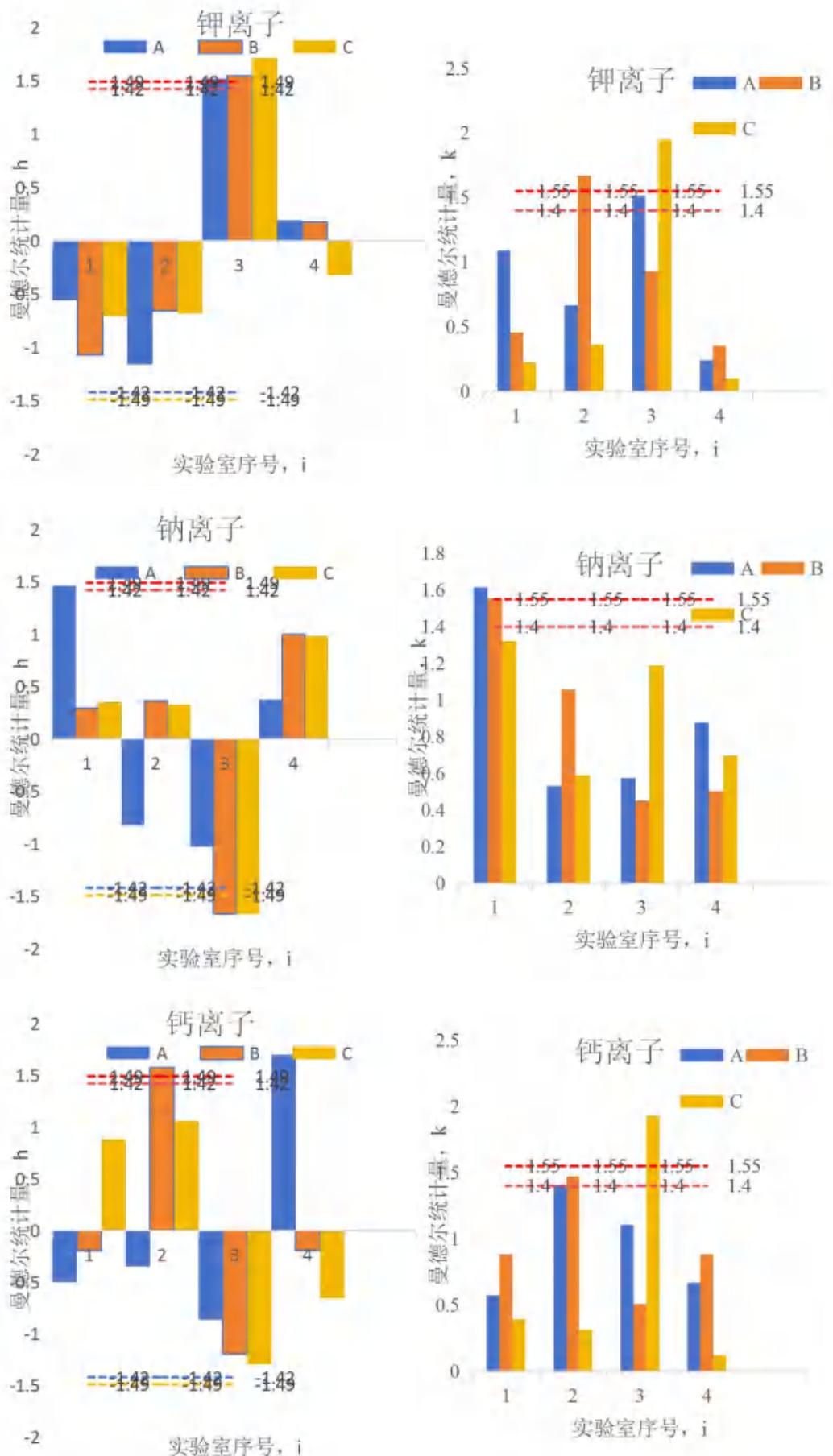
实验室间一致性统计 h 图表明，实验室 4 的全盐量 h 值超出了曼德尔临界值，该实验室在全盐量参数的试验结果要比其他实验室相应水平的试验结果低；电导率参数各实验室 h 值均在 5% 曼德尔 h 临界

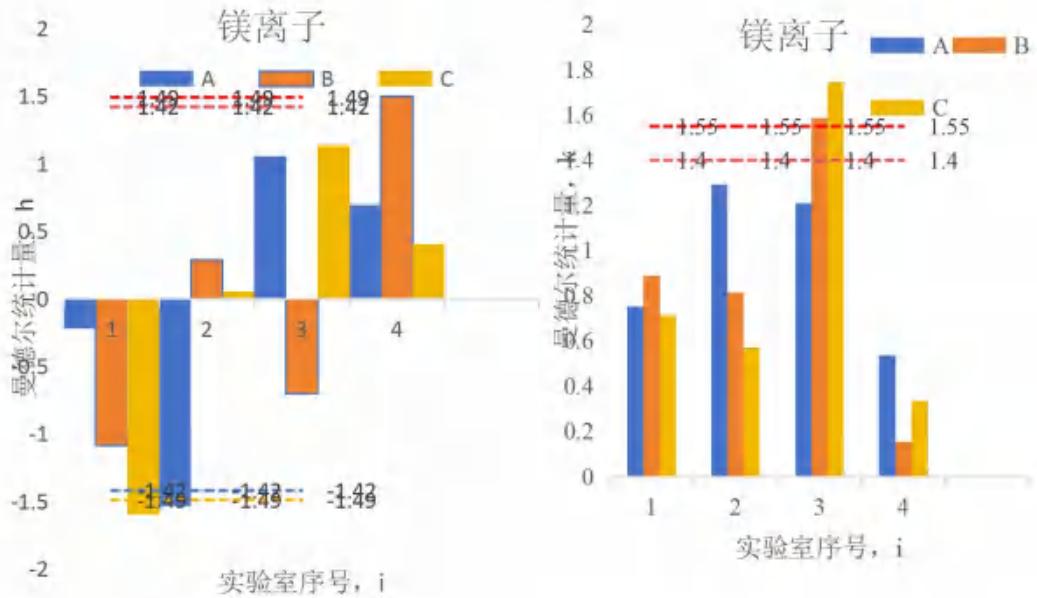
值内，说明电导率的测定在各实验室间具有较好的一致性；实验室 3 在多个参数均超出 1% 曼德尔 h 临界值，由于各参数涉及 cmol/kg 和 g/kg 的单位换算，需进一步和验证实验室进行沟通确认。

实验室内一致性统计 k 图显示，实验室 3 的多个样品的多项参数 k 值超出了曼德尔临界值，该实验室的重复测定结果之间有相当大的变异；实验室 4 在样品 C 的氯离子和硫酸根离子的重复性测试结果均有非常大的变异。









(二) 技术经济论证

该标准修订后，方法简便、准确、快速，提高了检测工作效率，有良好的经济效益。

(三) 预期的经济效益、社会效益和生态效益

标准实施将为评判土壤盐渍化程度，准确测定对识别土壤盐渍化类型并开展针对性改良提供重要的技术支撑。自动化仪器(离子色谱，电感耦合等离子体发射光谱)的引入为准确开展检测工作提供技术保障。标准将精确量化构成盐渍化的关键离子成分，为深化土壤盐渍化诊断与指导精准治理提供准确的数据支撑。

1、实现方法的统一与整合

将原本分散在各个行业标准中的阴阳离子检测方法进行整合与统一，建立了一套完整、系统的检测标准。这将改变过去方法零散、标准不一的情况，为土壤盐溶性盐分的全面分析提供了权威、统一的技术依据。

2、显著提升检测效率与准确性

新标准预计将引入离子色谱 (IC)、电感耦合等离子体光谱 (ICP-OES) 等现代自动化分析技术。相比传统操作繁琐、耗时费力

的化学方法（如容量法、重量法），极大缩短检测时间，减少人为操作误差，实现了土壤样品中多种元素的快速、通量分析，显著提高检测结果的准确性、稳定性和工作效率，为大规模、高频次的土壤盐渍化监测提供了可靠的技术支持。

3 深化土壤盐渍化诊断与指导精准治理

修订后的标准不再仅仅提供总盐量这一个粗略指标，而是能够精确量化构成盐渍化的关键离子成分。这使得农业工作者能够准确判断盐渍化类型（如氯化物型、硫酸盐型、苏打型等），从而为开展有针对性的土壤改良（如选择正确的调理剂、制定科学的灌溉方案）提供至关重要的科学数据支撑，最终实现精准治理和土地资源的可持续利用。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

无。

五、以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因

无。

六、与有关法律、行政法规及相关标准的关系

本修订过程遵循《中华人民共和国标准化法》《中华人民共和国农业法》《中华人民共和国农产品质量安全法》《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国土壤污染防治法》《农产品产地安全管理办 法》等法律法规。

标准中计量单位采用法定计量单位。

标准的格式，编制和表达方法，按国家相关标准的要求制订。

标准与现行法律、法规和强制性标准无冲突。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

八、涉及专利的有关说明

无。

九、实施国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

无。

十、其他应予说明的事项

无。