

X 射线荧光光谱法分析盐碱土中高含量水溶性盐阳离子

赵玉岩, 张泽宇, 汤肖丹*, 臧利斌, 刘旭洋, 陆继龙

吉林大学地球探测科学与技术学院, 吉林 长春 130026

摘要 我国耕地中盐碱土分布广泛, 这对现代农业发展和农村建设造成严重制约。盐碱土壤表层中可溶性盐类(Ca^{2+} , K^+ , Na^+ 和 Mg^{2+})的质量分数一般可以达到 0.1%~0.2% 以上。这种土壤中浓度过高的离子通过渗透、胁迫或者离子毒害, 妨碍植物对其他离子和营养元素的吸收, 危害作物的生长。因此, 盐碱地改良是现代农业研究的一个重要方向。准确、快速测量盐碱土中高含量水溶性盐阳离子 K^+ , Ca^{2+} , Na^+ 和 Mg^{2+} 是盐碱土改良的重要基础和关键技术问题之一。传统的分析流程是将盐碱土置于水中振荡若干小时后, 取上清液用原子吸收光谱法进行直接测定。由于原子吸收光谱仪的检出限远远低于待测样品含量, 测试过程中需要进行多次稀释, 增大了测试的系统误差, 降低了实验结果的可信度。因此, 提出用 X 射线荧光光谱仪分别测定盐碱土样品中 Ca, K, Na 和 Mg 元素的总含量以及一定振荡时间后残渣样品中的 K, Ca, Na 和 Mg 元素含量, 计算差值求得可溶性 Ca^{2+} , K^+ , Na^+ 和 Mg^{2+} 含量的方法。将测试结果与原子吸收光谱法测定的结果进行对比, 并通过 pH 值、电导率以及盐碱土中主要阴离子 Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的含量变化特征加以佐证。结果表明: X 射线荧光光谱法测定分别振荡 1~6 小时后的样品中可溶性 Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} 离子含量并无太大变化, 可以判断在振荡 1 h 后样品中的可溶性阳离子几乎全部溶出, 且 X 射线荧光光谱法的测定结果与原子吸收光谱法基本一致。此外, 通过样品的 pH 值和电导率在 1 h 后发生突变, 以及通过离子色谱法和双中和指示剂法得到的盐碱土中主要阴离子含量变化特征也可以验证 X 射线荧光光谱法的可靠性。X 射线荧光光谱法间接分析盐碱土中高含量水溶性盐阳离子的方法, 具有操作简便、安全可靠、准确度高的优点。

关键词 盐碱土壤; X 射线荧光光谱法; 水溶性盐阳离子

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)05-1467-06

引言

盐碱土是我国耕地的一种重要类型, 其土壤贫瘠, 制约了农业农村的发展, 是国家“脱贫攻坚战”的重要物理障碍^[1-2]。盐碱土中水溶性盐阳离子类型、分布和分配、迁移转化规律研究是盐碱土改良的重要基础性工作^[3]。能否准确快速测定高含量的水溶性盐阳离子 Ca^{2+} , K^+ , Na^+ 和 Mg^{2+} 是其中的关键技术问题之一^[4]。

已知全球盐碱土中可溶性盐含量一般为 0.1%~0.2%^[5-6]。目前, 对盐碱土壤中的水溶态 Ca, K, Na 和 Mg 元素的含量多采用光谱和质谱法进行直接测定, 如, 王合云等^[7]用原子吸收光谱法对滨海地区盐碱土中 K^+ , Ca^{2+} ,

Na^+ 和 Mg^{2+} 进行测定; 杨海峰等^[8]通过电感耦合等离子体质谱法对盐碱胁迫下燕麦中 Ca^{2+} , K^+ 和 Na^+ 进行测定。但是由于光谱和质谱法多用于痕量和微量元素的分析, 而盐碱土中 K^+ , Ca^{2+} , Na^+ 和 Mg^{2+} 的含量很高, 测定的过程中需要不断地稀释溶液来匹配仪器的检出限, 必然增大了实验误差, 使测量值偏离真实值。

本文提出采用 X 射线荧光光谱法对盐碱土壤中的 Ca, K, Na 和 Mg 元素总量以及提取水溶态后的盐碱土壤残渣中的 Ca, K, Na 和 Mg 元素含量分别进行测定, 计算差值求可溶性 Ca^{2+} , K^+ , Na^+ 和 Mg^{2+} 含量的方法。与光谱和质谱法相比, 该方法具有简单易行、快捷准确、安全环保等优点。为验证方法的有效性, 将测试结果与原子吸收光谱法测定的盐碱土中水溶态 Ca, K, Na 和 Mg 元素含量进行比

收稿日期: 2019-03-31, 修订日期: 2019-08-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0601305-08), 中央高校基本科研业务费(451180304165), 吉林大学优秀青年教师培养计划项目(419080500564)和中国地质科学院基本科研业务费项目(AS2016P02)资助

作者简介: 赵玉岩, 1981 年生, 吉林大学地球探测科学与技术学院教授 e-mail: zhaoyuyan@jlu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: tangxiaodan@jlu.edu.cn

对,并结合 pH 值、电导率以及盐碱土中主要阴离子的含量加以佐证^[9]。

1 实验部分

1.1 材料及设备

饱和氯化钾溶液;酚酞乙醇溶液($10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$);甲基橙溶液($0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$);盐酸标准溶液($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。试剂均为分析纯,超纯水的电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ @ $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。盐碱土样品采自山东东营典型盐碱土地区。

A3-AFG 原子吸收光谱仪(北京普析通用)(AAS);EDX6000B X 射线荧光光谱仪(江苏天瑞)(XRF);CIC-100

离子色谱仪(配有 SH010 型电导检测器,HW2000 色谱工作站,SHAC-1 型色谱柱,SHBH-06 型保护柱,SHY-2 型自动再生抑制系统)(青岛盛瀚);DDS-307A 型电导率仪(配有 DJS-1C 型铂黑电导电极,T-818-B-6 温度电极)(上海雷磁);PHBJ-260 型便携式 pH 计(配有 E-301-C 型塑壳可充式 pH 复合电极)(上海雷磁)。XRF 和 AAS 的仪器工作参数见表 1。其中 XRF 的检出限为 ppm 级,对国家一级标准物质 GBW07408 进行多次测量后,得到其对数偏差的范围为 $0.07\% \sim 1.24\%$,相对标准偏差的范围为 $0.36\% \sim 4.22\%$,均满足中华人民共和国地质矿产行业标准 DZ/T0011—2015 中二者均应 $\leq 7\%$ 的要求,表明 XRF 法的准确度和精密都较高,能满足地质分析测试要求。

表 1 仪器工作参数

Table 1 Instrument operating parameters

X 射线荧光光谱法		火焰原子吸收光谱法				
分析参数	设定值	分析参数	设定值	设定值	设定值	设定值
初始化元素	Ag	元素	Ca	K	Na	Mg
初始化通道	2 210	波长	422.7 nm	766.5 nm	589.0 nm	285.2 nm
管流	250 μA	光谱带宽	0.4 nm	2.0 nm	0.4 nm	0.4 nm
管压	40 kV	灯电流	3.0 mA	2.0 mA	6.0 mA	2.0 mA
计数率	1	滤波系数	0.6	1.0	0.6	0.6
真空时间	25 s	积分时间	3.0 s	3.0 s	3.0 s	3.0 s
测量时间	100 s	燃烧器高度	6 mm	5 mm	5 mm	6 mm
测量次数	3	火焰类型	Air-C ₂ H ₂	Air-C ₂ H ₂	Air-C ₂ H ₂	Air-C ₂ H ₂

1.2 方法

将盐碱土样品自然风干后,过 20 目筛去除杂草和碎石,粉碎至 200 目,待用。准确称量 200 目样品 2.0 g 压饼后,用 XRF 在真空条件下测定 Ca, K, Na 和 Mg 含量。

准确称量 10.0 g 过 200 目筛后的样品,置入 150 mL 离心杯内,加超纯水 50 mL。在振荡机上分别振荡 1, 2, 3, 4, 5 和 6 h,为了防止溶液内离子饱和,每振荡 1 h 后离心 20 min($4\ 500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),取上层清液于烧杯中,水浴加热,蒸发定容至 50 mL,用 AAS 测定溶液中 K, Na, Ca 和 Mg 含量^[10]。将滤渣于烘箱中 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,取 2.0 g 滤渣压饼,用 XRF 测定 Ca, K, Na, Mg 和 Si 含量。

盐碱土中主要的阴离子为 Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- 以及 CO_3^{2-} ,因此,实验过程中使用离子色谱仪测定所得上层清液中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的含量,使用双指示剂中和法(DZ/T 0064.49—1993)测定所得上层清液中 HCO_3^- 以及 CO_3^{2-} 的含量。

为了验证振荡前后样品中主要离子的含量变化特征,实验过程中使用 pH 计和电导率仪测定所得上层清液以及样品的 pH 值和电导率^[11]。

2 结果与讨论

2.1 实验结果对比分析

为了降低测试的偶然误差,XRF 测试同一样品八个不同位置的 Ca, K, Na, Mg 和 Si 元素含量,考虑到样品颗粒分

布不均可能造成的数据误差,对于含量特高或特低的离群点,采用 3S 检验法对数据进行优化处理^[12]。在溶出实验中分别振荡 1~6 h,每一个时间段都设计平行试验,数据列于表 2。考虑到振荡后不仅 Ca, K, Na 和 Mg 溶出,还有其他离子随着振荡被溶出,振荡会导致 Ca, K, Na 和 Mg 的百分含量降低,但其他可溶离子(如 Al^{3+} , Zn^{2+} , Cl^- , NO_3^- 等)的溶出会导致 Ca, K, Na 和 Mg 的百分含量升高。为了消除其他元素溶出对 Ca, K, Na 和 Mg 的百分含量的影响,本文利用水溶性元素与不溶于水的 Si 元素含量的比值(Ca/Si, K/Si, Na/Si 和 Mg/Si)对 Ca, K, Na 和 Mg 元素的含量变化进行分析,结果数据列于表 3,含量变化特征如图 1,可以看出, Ca, K, Na, Mg 与 Si 的比值在振荡 1h 后均发生明显降低,继续振荡 2~6 h 后比值趋于稳定。说明样品中非活动态的 Ca, K, Na 和 Mg 元素的含量在 1 h 后趋于平稳,几乎不变。由此推断活动态的 Ca, K, Na 和 Mg 元素含量在 1 h 后几乎全部溶出。

利用 AAS 法测得的上层清液中 Ca, K, Na 和 Mg 含量列于表 4,含量变化特征如图 2,可以看出,样品中活动态 K, Na 和 Mg 元素的含量虽然随着振荡时间的增加含量有微小波动,可以推测样品中活动态 K, Na 和 Mg 元素在振荡 1h 后全部溶出。但是样品中活动态 Ca 元素的含量随着振荡时间的增加而逐渐降低,直至 4h 后才逐渐趋于平稳,这可能是由于 Ca^{2+} 与溶于水中的 SO_4^{2-} 以及 CO_3^{2-} 结合,当上层清液蒸发定容至 50 mL 时, CaSO_4 和 CaCO_3 饱和形成沉淀,导致上层清液中的 Ca^{2+} 含量减少。

表 2 样品中 Ca, K, Na, Mg 和 Si 元素的含量 (%)
Table 2 The content of Ca, K, Na, Mg and Si in the sample (%)

振荡时间	样品	1	2	3	4	5	6	7	8
0 h	Ca	6.506	6.532	6.586	6.573	6.589	6.554	6.503	6.490
	K	2.358	2.339	2.355	2.358	2.363	2.360	2.356	2.338
	Na	4.944	4.933	4.622	4.462	4.284	4.434	4.567	4.827
	Mg	1.832	1.824	1.820	1.818	1.816	1.820	1.825	1.809
	Si	53.092	53.030	53.016	53.092	53.121	53.030	53.006	52.929
1 h	Ca	6.050	6.079	6.037	6.092	6.118	6.033	6.016	6.024
	K	2.236	2.206	2.243	2.206	2.218	2.229	2.194	2.253
	Na	1.014	1.008	1.069	1.059	0.936	1.017	0.999	1.000
	Mg	1.683	1.685	1.655	1.661	1.678	1.675	1.664	1.684
	Si	54.380	54.289	54.689	54.289	54.279	54.495	54.230	54.653
2 h	Ca	6.189	5.991	5.811	5.896	5.998	6.073	6.115	6.149
	K	2.270	2.217	2.202	2.189	2.241	2.243	2.262	2.271
	Na	1.109	1.026	1.039	1.067	1.051	1.056	1.071	1.023
	Mg	1.776	1.724	1.723	1.725	1.744	1.756	1.759	1.770
	Si	56.693	56.648	56.662	56.612	56.436	56.274	56.333	56.418
3 h	Ca	7.272	7.283	7.268	7.266	7.264	7.227	7.253	7.258
	K	2.653	2.640	2.615	2.637	2.644	2.648	2.643	2.652
	Na	1.429	1.406	1.592	1.368	1.640	1.569	1.569	1.626
	Mg	1.853	1.842	1.850	1.873	1.855	1.852	1.873	1.851
	Si	59.207	59.162	58.842	58.705	58.905	58.948	59.092	59.126
4 h	Ca	6.793	6.745	6.769	6.815	6.730	6.626	6.682	6.757
	K	2.423	2.403	2.373	2.349	2.335	2.365	2.370	2.373
	Na	1.086	1.067	1.094	1.040	1.070	1.042	1.034	1.006
	Mg	1.739	1.733	1.706	1.700	1.702	1.696	1.718	1.735
	Si	56.678	56.682	56.717	56.696	56.778	56.825	56.695	56.587
5 h	Ca	5.706	5.677	5.684	5.765	5.753	5.586	5.661	5.661
	K	2.104	2.086	2.086	2.114	2.095	2.092	2.088	2.073
	Na	0.949	0.925	1.012	0.930	0.925	0.958	0.987	0.939
	Mg	1.612	1.602	1.602	1.602	1.610	1.581	1.585	1.597
	Si	55.869	55.728	55.669	55.628	55.539	55.681	55.713	55.631
6 h	Ca	6.248	6.275	6.243	6.275	6.202	6.173	6.169	6.214
	K	2.279	2.278	2.279	2.264	2.239	2.260	2.255	2.245
	Na	1.114	1.067	1.044	1.080	1.042	1.082	1.046	1.088
	Mg	1.673	1.661	1.653	1.655	1.665	1.666	1.635	1.642
	Si	56.920	56.914	59.790	56.852	56.904	56.900	56.983	56.916

表 3 盐碱土壤中 Ca, K, Na 和 Mg 元素的含量变化
Table 3 The content changes of Ca, K, Na and Mg in saline-alkali soil

振荡时间	Ca/Si 均值	K/Si 均值	Na/Si 均值	Mg/Si 均值
0 h	0.123 34	0.044 37	0.087 38	0.034 54
1 h	0.110 15	0.040 79	0.018 60	0.030 73
2 h	0.117 35	0.040 36	0.019 04	0.030 79
3 h	0.116 57	0.039 59	0.026 61	0.031 16
4 h	0.115 65	0.040 92	0.017 87	0.030 48
5 h	0.102 68	0.038 03	0.017 14	0.028 71
6 h	0.110 55	0.039 79	0.019 32	0.028 82

表 4 盐碱土壤中活动态 Ca, K, Na 和 Mg 元素的含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

Table 4 The contents of active Ca, K, Na and Mg in saline-alkali soil ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

振荡时间	Ca 浓度	K 浓度	Na 浓度	Mg 浓度
1 h	121.94	102.85	1 862.10	124.90
2 h	92.01	96.65	1 970.85	128.05
3 h	72.21	108.65	1 996.90	118.90
4 h	62.53	107.50	1 985.60	115.05
5 h	67.81	114.45	2 025.25	111.90
6 h	60.76	115.25	1 972.00	115.40

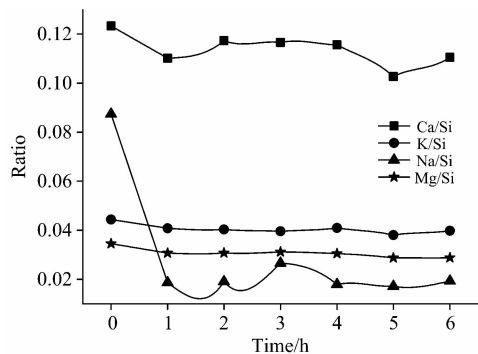


图 1 盐碱土壤中 Ca, K, Na, Mg 元素的含量变化特征
Fig. 1 Content variation characteristics of Ca, K, Na, Mg in saline-alkali soils

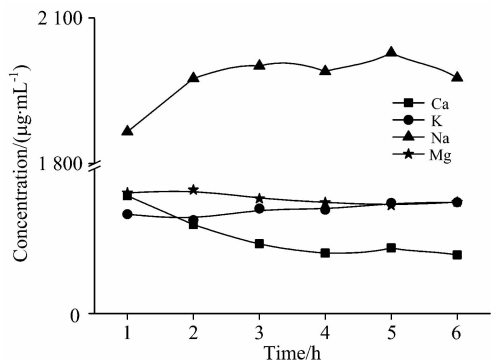


图 2 盐碱土壤中活动态 Ca, K, Na 和 Mg 元素的含量变化特征
Fig. 2 Content variation characteristics of active Ca, K, Na and Mg in saline-alkali soils

由上述两种方法所得的 Ca, K, Na 和 Mg 元素含量变化进行对比, 结果基本一致, 因此 XRF 可用于可溶性 K, Ca, Na 和 Mg 的溶出实验。

2.2 阴离子含量、pH 值与电导率变化分析

盐碱土壤溶液中, 与可溶性阳离子关系最密切是可溶性阴离子, 它们在溶液中平衡共存, 因而阳离子含量的变化也必然引起阴离子含量的变化, 故利用离子色谱法以及双指示剂中和法测定所得的上层清液中 Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- 以及 CO_3^{2-} 的含量, 结果见表 5, 盐碱土壤中活动态 Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- 以及 CO_3^{2-} 的含量变化特征如图 3, 可以看出, 样品振荡 1 h 后所得的上层清液中 Cl^- 浓度略有增加, 但是在 2~6 h 后浓度稳定在 $2\ 900\sim 3\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 之间; 振荡 1 h 后所得上层清液中 SO_4^{2-} 浓度为 $288.175\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 虽然在 2 h 后 SO_4^{2-} 浓度有小幅度增加, 但是 2~6 h 后 SO_4^{2-} 浓度稳定在 $500\sim 600\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; 振荡 1~6 h 后所得上层清液中 HCO_3^- 浓度稳定在 $100\sim 200\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 之间, 而 CO_3^{2-} 浓度稳定在 $21\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 左右。阴离子含量的变化趋势与阳离子基本一致, 说明了 XRF 法测得结果的可靠性。

盐碱土壤溶液中各种可溶性盐类是以阴阳离子态存在的, 这些可溶性阴阳离子的含量, 影响着土壤的 pH 值和导

电能力, 故利用 pH 计和电导率仪测定上层清液和土壤样品

表 5 盐碱土壤中 Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} 的含量 ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

Table 5 Content of Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} in saline-alkali soil ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

振荡时间	Cl^- 浓度	SO_4^{2-} 浓度	CO_3^{2-} 浓度	HCO_3^- 浓度
1 h	2 667.00	288.18	21.17	129.12
2 h	3 020.50	478.25	22.15	118.36
3 h	2 908.00	523.40	21.69	172.16
4 h	2 999.00	512.00	21.17	182.92
5 h	2 991.25	542.75	22.30	150.64
6 h	2 999.50	612.25	21.54	182.92

表 6 盐碱土壤以及上层清液的 pH 值和电导率
Table 6 pH and conductivity of saline-alkali soil and supernatant

振荡时间	pH 值		电导率/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	
	水溶液	土壤	水溶液	土壤
0 h	/	8.59	/	12.05
1 h	7.59	8.90	10.23	618
2 h	8.32	8.97	10.96	603
3 h	8.46	8.91	11.02	441
4 h	8.41	8.83	10.95	380
5 h	8.38	8.74	10.98	409
6 h	8.43	8.72	10.95	392

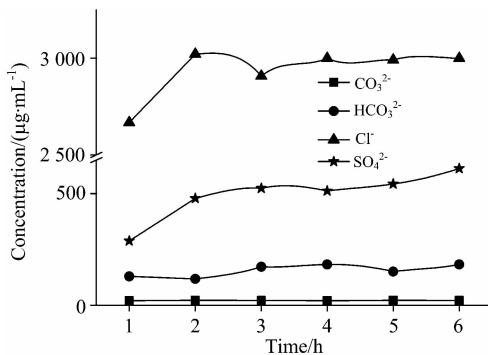


图 3 活动态 Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- 以及 CO_3^{2-} 的含量变化特征
Fig. 3 Content variation characteristics of active Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- and CO_3^{2-} in saline-alkali soils

的 pH 值和电导率, 结果见表 6, 可以得到上层清液以及土壤样品的 pH 值以及电导率变化特征, 如图 4 和图 5 所示。由图 4 可知, 上层清液及土壤样品虽然 pH 值随振荡时间的变化略有起伏, 但波动不大, 因此 pH 值对判断振荡前后的离子含量变化效果不显著; 但是由图 5 可以看出振荡 1~6 h 后上层清液的电导率稳定在 $10.0\sim 11.0\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间, 并且土壤样品的电导率在振荡 1 h 后迅速增加至 $600\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上, 在振荡 2~6 h 后电导率基本波动不大。溶液的电导率越大, 说明其导电能力越强, 存在的可溶性离子越多, 溶解的盐类越多。因此, 依据图 5 中电导率的变化可以间接反映

盐碱土壤溶液中的溶解固体量和可溶性阳离子的含量变化,从而证明了 XRF 法测定结果的可靠性。

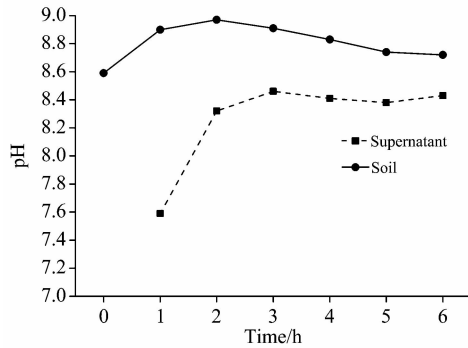


图 4 上层清液以及土壤样品的 pH 变化特征

Fig. 4 Variation characteristics of pH in supernatant and soil samples

3 结 论

通过 XRF 法获取盐碱土中高含量水溶性盐阳离子 Ca^{2+} , K^+ , Na^+ 和 Mg^{2+} 含量,并用 AAS 同时测定上层清液中 K, Na, Ca 和 Mg 含量。比较上清液中 Na, K, Ca, Mg 含量与振荡前后 XRF 法测定差值之间的关系,并且找出 Ca^{2+} , K^+ , Na^+ 和 Mg^{2+} 溶出的最短时间。

将 XRF 法以及 AAS 法测得的数据进行对比可知, 1 h 为振荡的最佳时间,两种方法所得离子含量变化趋势基本一致,并且由实验所得阴离子含量、pH 值以及电导率值变化特征证明了 XRF 法的可信性和准确性。因此, XRF 法测定

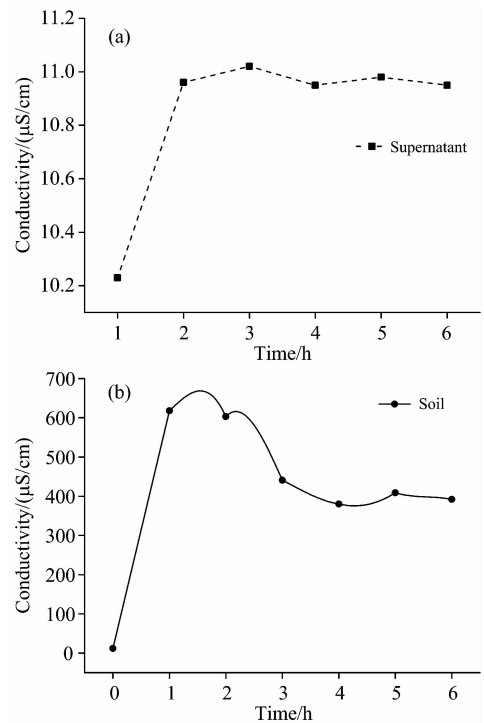


图 5 上层清液 (a) 及土壤样品 (b) 的电导率变化特征

Fig. 5 Variation characteristics of conductivity in supernatant (a) and soil samples (b)

盐碱土中高含量水溶性盐阳离子 Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} 含量可行。此方法步骤简单,可以有效减少实验误差,并且可以进行多次测量去除异点,提高了实验测量值的准确度。

References

- [1] XU Lu, WANG Zhi-chun, ZHAO Chang-wei, et al(徐璐,王志春,赵长巍,等). Chinese Agricultural Science Bulletin(中国农学通报), 2011, 27(27): 23.
- [2] Zhao X Y, Bian X Y, Li Z X, et al. Scandinavian Journal of Forest Research, 2014, 29(7): 639.
- [3] Peng M, Jia H, Wang Q. Current Microbiology, 2017, 74(3): 325.
- [4] XU Peng-cheng, LENG Xiang-peng, LIU Geng-sen, et al(徐鹏程,冷翔鹏,刘更森,等). Jiangsu Agricultural Sciences(江苏农业科学), 2014, 42(5): 293.
- [5] Sastre-Conde I, Carmeo Lobo M, IcelaBeltrán-Hernández R, et al. Geoderma, 2015, 247-248: 140.
- [6] Liu J, Tang L, Gao H, et al. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99: 281.
- [7] WANG He-yun, LI Hong-li, DONG Zhi, et al(王合云,李红丽,董智,等). Journal of Soil and Water Conservation(水土保持学报), 2014, 28(4): 222.
- [8] YANG Hai-feng, LIU Jing-hui, WANG Jun-ying(杨海峰,刘景辉,王俊英). Current in Biotechnology(生物技术进展), 2014, (3): 192.
- [9] ZHANG Jian, LI Min, LI Yu-juan, et al(张健,李敏,李玉娟,等). Jiangsu Agricultural Sciences(江苏农业科学), 2013, 41(1): 357.
- [10] ZOU Feng, ZHANG Xu-hui, YUAN De-yi, et al(邹锋,张旭辉,袁德义,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(1): 286.
- [11] GUO Jian-zhong, LIU Shu-hui, LI Sen(郭建忠,刘淑慧,李森). Jiangsu Agricultural Sciences(江苏农业科学), 2018, 46(1): 244.
- [12] JIANG Wei-cheng(蒋维成). Forest Inventory and Planning(林业调查规划), 2015, 40(4): 13.

Analysis of High Content Water-Soluble Salt Cation in Saline-Alkali Soil by X-Ray Fluorescence Spectrometry

ZHAO Yu-yan, ZHANG Ze-yu, TANG Xiao-dan*, ZANG Li-bin, LIU Xu-yang, LU Ji-long
College of GeoExploration Science and Technology, Jilin University, Changchun 130026, China

Abstract Saline-alkali soil is widely distributed in cultivated land in China, which seriously restricts the development of modern agriculture and rural construction. The mass fraction of soluble salts (Ca^{2+} , K^+ , Na^+ and Mg^{2+}) in the surface layer of saline soil can reach more than 0.1%~0.2%. The excessive concentration of ions in this soil can hinder the absorption of other ions and nutrients by plants and harm the growth of crops through osmosis, stress or ion poisoning. Therefore, saline-alkali land improvement is an important direction of modern agricultural research. Accurate and rapid measurement of water-soluble cationic Ca^{2+} , K^+ , Na^+ and Mg^{2+} in saline-alkali soil is one of the important foundations and key technical problems for soil improvement. The traditional analytical procedure is oscillating the saline-alkali soil in water for several hours and then taking the supernatant solution for direct determination by atomic absorption spectrometry. As the detection limit of the atomic absorption spectrophotometer is far lower than that of the sample to be tested, multiple dilutions are required in the test process, which increases the systematic error of the test and reduces the credibility of the experimental results. Therefore, in this paper the X-ray fluorescence spectrometer was used to determine the Ca, K, Na and Mg content of original saline-alkali soil sample and residual sample after a certain oscillation time, and then the difference was calculated to obtain the soluble Ca^{2+} , K^+ , Na^+ and Mg^{2+} content. The test results were compared with those determined by atomic absorption spectrometry. The pH, electrical conductivity and the content change characteristics of the main anions Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- and CO_3^{2-} in saline-alkali soil were obtained to confirm the method. The results show that by the X-ray fluorescence spectrometry the soluble Ca^{2+} , K^+ , Na^+ and Mg^{2+} ion contents do not change much after respectively oscillation for 1 ~ 6 hours. Almost all soluble cations dissolve after oscillation for 1 hour. The measured results of X-ray fluorescence spectrometry are basically consistent with those of atomic absorption spectrometry. In addition, the reliability of X-ray fluorescence spectrometry can also be verified by the mutations in pH and conductivity of the sample after oscillation for 1 hour, and the content changes of main anions obtained by ion chromatography and double neutralization indicator method. The X-ray fluorescence spectrometry method for indirect analysis of high content water-soluble salt cations in saline-alkali soil has the advantages of simple operation, safety, reliability and high accuracy.

Keywords Saline-alkali soil; X-ray fluorescence spectrometry; Water soluble salt cation

(Received Mar. 31, 2019; accepted Aug. 5, 2019)

* Corresponding author