

何继山,梁 杏,李 静. 土壤浸提液电导率与盐分关系的逐步回归分析[J]. 江苏农业科学,2014,42(10):314-318.

# 土壤浸提液电导率与盐分关系的逐步回归分析

何继山<sup>1</sup>, 梁 杏<sup>2</sup>, 李 静<sup>1</sup>

(1. 中国地质大学环境学院,湖北武汉 430074; 2. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室,湖北武汉 430074)

**摘要:**为确定土壤盐分化学性质对电导率的影响程度,借助 SPSS 数理统计软件,运用逐步回归分析方法,对天津市塘沽区 G2 孔 67.4~265.5 m 的 18 个土壤浸提液的电导率与土壤盐分化学性质各要素的关系进行研究。结果表明,Na<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对电导率的影响较大;Ca<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 对电导率的影响较弱;K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、pH 值对于电导率的影响最弱。4 个数学模型中,以包含 Na<sup>+</sup>、pH 值、F<sup>-</sup> 的模型拟合优度最高,复相关系数达到 0.984,为该系统数学意义上的最优回归方程。根据数学分析结果及水化学分析相关经验,以包含 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的模型为最理想模型。

**关键词:**土壤;浸提液;电导率;可溶盐离子;逐步回归分析

**中图分类号:** S153.5      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1002-1302(2014)10-0314-04

土壤电导率是测定土壤可溶盐的指标;而土壤可溶盐是土壤的一个重要属性,是判定土壤中盐类离子是否限制作物生长的因素。土壤含盐量不仅可以表征土壤盐分状况,也可反映出土壤盐渍化程度<sup>[1]</sup>。土壤以及地下水中水溶性盐类的定量化分析,是研究土壤盐分动态、确定土壤盐渍化程度以及改良应用盐渍土的关键环节之一<sup>[2]</sup>。目前常用全盐量和土壤浸提液电导率来描述土壤盐分状况。土壤溶液电导率反映了一定水分条件下土壤盐分的实际状况,并且包含了水分含量、土壤盐分及离子组成等信息,且该参数具有测试简单快捷、对比性强等特点<sup>[3]</sup>。笔者通过浸提法对天津市塘沽区 G2 孔 200 m 左右 18 个土样进行试验,测得土壤溶液的电导率以及各类可溶盐含量。浸提法是用土水比 1:5 的土壤溶液,使风干磨碎的土壤样品与去离子水混合达到化学平衡,分析沉积物中盐分的溶解过程<sup>[4]</sup>。研究表明,浸提液土水比例、土壤盐分离子组成、溶液盐分浓度、离子迁移速率、溶液温度、电导池常数等都会不同程度影响土壤溶液电导率<sup>[5]</sup>。本研究运用多元线性回归思想,借助 SPSS 软件分析电导率与土壤盐分化学性质指标的关系,旨在确定各因子对土壤溶液电导率影响的相对强度。

## 1 样品制备及测试

### 1.1 样品制备

随机取样,所用土壤取自天津市塘沽区 G2 孔 67.4~265.5 m 深度,取样间隔不均匀,平均间隔 11.6 m,最大间隔 30.0 m,最小间隔 1.7 m,共采集 18 个样品,其岩性多为黏土和粉沙(表 1)。将土样带回实验室烘干,磨碎过 2 mm 筛。称取 20 g 土壤置于离心管中,加入 100 mL 蒸馏水,将离心管置于振荡器上振荡 3 min 后,将 4 000~4 500 r/min 转速

离心后获得的上清液倒入烧杯中,并尽快测量其电导率、pH 值。

表 1 样品岩性变化

土层深度 (m)	岩性	土层深度 (m)	岩性	土层深度 (m)	岩性
67.4	粉质黏土	122.7	粉质黏土	177.3	粉细沙
93.6	粉沙	126.5	粉沙	207.3	粉细沙
99.4	黏土	128.2	粉质黏土	217.2	黏土
104.5	粉细沙	154.7	粉土	237.4	黏土
108.3	黏土-粉质黏土	169.3	粉土	255.8	黏土
118.3	粉细沙夹粉质黏土	174.6	黏土	265.5	粉沙

### 1.2 样品测试

用 0.05 mol/L 盐酸滴定土壤离子中的重碳酸根。对于制备好的水样,阴离子用离子色谱仪测定,阳离子用型号为 ICAP-OES 的电感耦合等离子体光谱仪直接测定。

## 2 逐步回归基本思想

在研究某个问题时,根据经验或专业知识,确定对一切可能因变量  $y$  有影响的因素共有  $p$  个,记为  $(x_1, x_2, \dots, x_p)$ ,它们一起构成线性回归模型如下:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_p x_p + \varepsilon_0. \quad (1)$$

本研究称  $y$  与所有自变量的模型为全模型。如果从所有可供选择的  $p$  个变量中挑出  $q$  个变量,记为  $(x_1, x_2, \dots, x_q)$ ,建立如下回归模型:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_q x_q + \varepsilon_0. \quad (2)$$

本研究称其为选模型<sup>[6]</sup>。

多元线性回归分析中,回归方程的自变量越多,回归平方和  $U$  就越大,剩余平方和  $Q$  就越小,一般情况下剩余标准差  $S$  也随之减少,回归方程效果越好,精度就越高。但是,事实上并非回归方程中所包含的自变量越多,回归方程就越优,因为回归方程中包含的自变量越多,在利用所建回归方程进行预测时,就必须测定更多变量,计算也较复杂<sup>[7]</sup>,因此要建立最优回归方程。

所谓最优回归方程,即方程中包括了所有对因变量有显

收稿日期:2013-12-28

基金项目:国家“973”计划(编号:2010CB428802);国家自然科学基金(编号:41272258)。

作者简介:何继山(1990—),男,河南新乡人,硕士,主要从事水文地球化学研究。E-mail:hejishan90@qq.com。

著作用的自变量,而不包括不显著的自变量<sup>[8-10]</sup>。选取显著变量、剔除不显著变量的过程即为逐步回归分析。逐步回归分析是对回归变量进行筛选的一种有效方法,每次引入 1 个变量时都要对所有变量进行显著性检验,可剔除多指标体系中一些不重要指标或具有共线性的指标<sup>[11-12]</sup>。其基本思想就是对自变量有进有出,具体做法就是按变量的重要程度,将变量由多到少逐个引入,每引入 1 个符合“纳入标准”的自变量后,对已选入变量进行逐个检验,当原来引入的变量由于后面引入的变量而变得不显著时,要按变量的“剔除标准”将其剔除,每剔除 1 个自变量后,也要对仍留在方程中的变量进行逐个检验。引入 1 个变量或从回归方程中剔除 1 个自变量为逐步回归分析的 1 个步骤,每 1 步都要进行基于偏回归平方和的偏 *F* 检验,以确保每次引入新变量前回归方程中只包含显著的变量,这个过程重复进行,直到没有新的变量能够引入,也没有老变量能够剔除<sup>[13]</sup>。

表 2 G2 孔部分层段可溶盐含量

土层深度(m)	EC(μS/cm)	pH 值	可溶盐含量(mg/L)																
			HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	V <sup>4+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
67.4	545	8.22	152.6	2.49	62.36	0.16	0.52	46.88	0.03	5.53	2.78	5.22	3.16	0.05	80.75	1.98	0.06	1.57	0.01
93.6	327	8.34	129.7	4.38	24.80	0.26	0.46	31.72	0.69	3.92	5.29	6.62	3.20	0.04	61.40	1.88	0.07	0.06	0.03
99.4	318	8.11	140.4	6.04	27.85	0.52	0.37	12.01	0.35	4.39	1.43	2.64	2.09	0.02	56.54	0.68	0.06	0.03	0.02
104.5	265	7.93	76.3	3.88	37.58	0.29	0.56	7.82	0.43	2.49	1.90	1.91	1.53	0.02	41.55	0.73	0.04	0.01	0.02
108.3	318	7.35	119.0	3.81	37.80	0.22	0.29	10.47	0.03	4.20	1.19	29.76	1.00	0.02	48.69	1.28	0.04	0.52	0.01
118.3	264	6.99	61.0	1.06	59.16	0	0	14.13	0.04	2.16	0.01	32.42	0.17	0	38.93	0.28	0.02	0	0.01
122.7	275	7.53	109.8	2.41	25.90	0.24	0.19	7.30	0.04	4.50	0.49	29.26	0.72	0.01	42.59	0.69	0.04	0.06	0
126.5	283	7.60	83.9	2.04	39.92	0.39	0.19	13.46	0.04	2.95	0.08	30.04	0.49	0.01	42.72	0.30	0.04	0	0.01
128.2	450	7.78	143.4	4.39	37.37	0.27	0.66	44.41	0.04	5.42	2.17	21.33	1.99	0.03	70.71	1.95	0.07	1.37	0.02
154.7	243	7.54	79.3	2.04	43.23	0	0	9.11	0.03	2.25	0.08	39.34	0	0	39.68	0.45	0.03	0	0
169.3	182	7.59	64.1	0.91	14.44	0.08	0.40	19.43	0.06	2.76	2.03	29.58	0.43	0.02	27.66	1.69	0.04	1.24	0.03
174.6	188	8.53	122.0	3.42	14.47	0.32	0.52	6.23	0.08	3.57	8.23	14.30	2.19	0.05	42.10	5.32	0.05	4.50	0.04
177.3	262	7.74	114.4	2.10	20.28	0.34	0.59	8.68	0.05	4.19	2.90	8.89	1.43	0.02	41.72	2.48	0.05	1.58	0.02
207.3	208	7.73	76.3	1.04	23.15	0	0	8.95	0.03	2.24	0.47	7.22	0.25	0.01	32.24	0.01	0.03	0.11	0
217.2	332	7.21	91.5	3.13	42.61	0.17	0.28	12.13	0.02	2.58	0.33	3.73	0.43	0	49.95	0.88	0.03	0	0.01
237.4	229	7.91	109.8	3.78	18.72	0.40	0.80	9.32	0.15	5.41	29.82	7.95	5.90	0.24	40.64	15.20	0.08	14.71	0.33
255.8	311	9.00	76.3	3.94	29.77	0	0.04	7.88	0.02	3.05	1.10	3.86	0.66	0.01	54.57	1.42	0.03	0.44	0.01
265.5	180	7.75	91.5	1.01	10.54	0	0	4.19	0.02	3.22	0.06	3.77	0.25	0	28.30	0.57	0.03	0	0

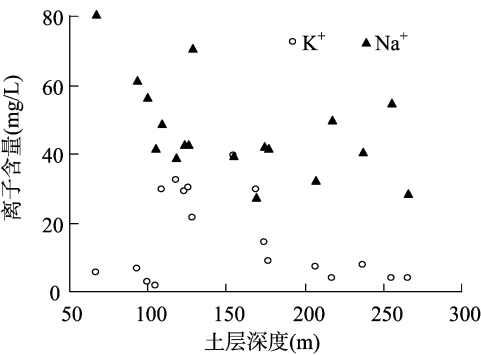


图1 浸提液主要阳离子散点图

浸提液 pH 值为 7~9,波动不大,土样浸提液皆为中性偏碱(图 3),电导率(EC)随着土层深度增加明显降低(图 4),这也与阴离子、阳离子总量随土层深度不断降低的变化趋势相符。

3.2 电导率的逐步回归分析

采用逐步回归方法对试验结果进行分析,研究电导率变

3 土样浸提液可溶盐的逐步回归分析

3.1 天津市塘沽区 G2 孔的可溶盐组分

通过对 G2 孔的野外采样和室内试验,得出各样品浸提液的各类土壤盐分化学性质指标。分析结果(表 2)显示,浸提液中包含 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、V<sup>4+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 等 17 种离子,其中阳离子以 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 为主,随着土层深度变化 K<sup>+</sup> 呈先增加后降低的趋势。在 108.3~169.3 m 深度土层中,K<sup>+</sup> 含量超过 10 mg/L,其他深度土层的 K<sup>+</sup> 含量均在 10 mg/L 以下;随着土层深度加大,Na<sup>+</sup> 含量总体上呈下降趋势(图 1)。浸提液中阴离子以 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 为主,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量随着土层深度逐渐降低,后者在深度 170 m 左右降到 10 mg/L 以下;Cl<sup>-</sup> 含量同样随着土层深度逐渐降低,但趋势却不明显;F<sup>-</sup> 含量始终处于 10 mg/L 以下,波动不大(图 2)。

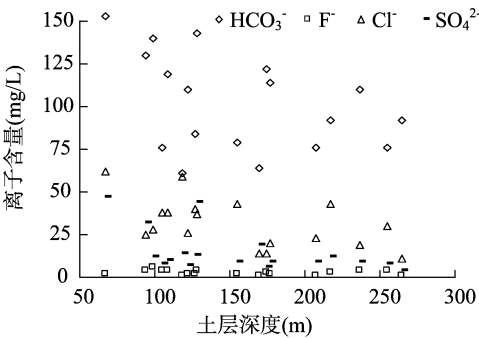


图2 浸提液主要阴离子散点图

量与其他变量的关系(表 3),然后利用 SPSS 软件计算,建立该地区土壤样品电导率与各可溶盐、pH 值的线性关系。

在进行逐步回归前,本研究考虑进行电导率的全模型分析,即建立电导率与 pH 值及 17 种可溶盐离子的线性关系,但是在将数据导入 SPSS 软件中建立模型时,该软件提示对于

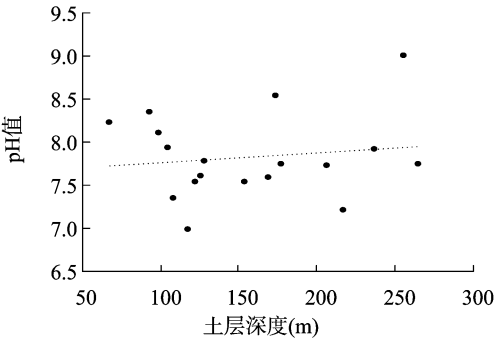


图3 浸提液 pH 值散点图

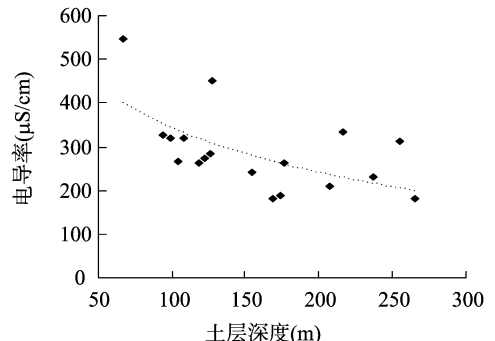


图4 浸提液电导率散点图

设定的因变量 EC 所建立的方差 - 协方差矩阵是奇异的,即并非每个可溶盐离子对于电导率都是显著的,所以进而采用逐步回归分析方法,剔除对电导率影响不显著的自变量。

从表 3 可以看出,电导率和  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{K}^{+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{V}^{4+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等 6 种离子呈负相关,而与其他变量呈正相关, $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  对电导率的影响较大, $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^{-}$ 、 $\text{Cl}^{-}$  对电导率的影响较弱, $\text{K}^{+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  对电导率的影响最弱。

在逐步回归分析中,选取置信度  $\alpha = 0.05$  的自变量进入模型, $\alpha = 0.1$  则移出模型。建立的 3 个模型中,先后引入的自变量分别为  $\text{Na}^{+}$ 、pH 值、 $\text{F}^{-}$ ,其复相关系数分别为 0.949、0.975、0.984(表 4),说明所建立的 3 个模型都具有较好的拟合度,以第 3 个模型的拟合程度最高,因此,包含  $\text{Na}^{+}$ 、pH 值、 $\text{F}^{-}$  等 3 个自变量的方程为该系统的最优回归方程。另外,3 个模型的  $F$  统计量分别为 143.556、144.877、146.477, $P$  值均为 0, $F_{0.1}(1, 16) = 3.05$ , $F_{0.1}(2, 15) = 2.70$ , $F_{0.1}(3, 14) = 2.52$ , $F$  统计量的值都远远大于对应的  $F$  值,可见整体来说 3 个方程都是显著的,都具有统计学意义。

对所建立的 3 个模型进行参数估计,其常数项和变量分布见表 5。其中标准回归系数的绝对值反映了该变量对电导率的影响程度。因为估计方程的常数项和各变量系数对应的  $P$  值都小于起初规定的置信水平 0.1,因此各项都具有统计显著性。而且由方差膨胀因子  $VIF$  可看出,变量  $\text{Na}^{+}$ 、pH 值、 $\text{F}^{-}$  的  $VIF$  均小于 10,可认为不存在显著的多重共线性。

模型中误差项随机变量  $\varepsilon_i$  呈正态分布,这是在进行逐步回归前进行的假定,为了验证这个假定以及检验数据集中是否包含异常值,对所建的 3 个模型进行残差分析。图 5 给出了残差带有正态概率曲线的直方图,可见残差符合基本假定,模型设定是有效的,估计结果也是可信的。图 6 是标准化残

表 3 相关系数矩阵

变量	EC	pH 值	$\text{HCO}_3^{-}$	$\text{F}^{-}$	$\text{Cl}^{-}$	$\text{NO}_2^{-}$	$\text{NO}_3^{-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{K}^{+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Na}^{+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cr}^{2+}$	$\text{V}^{4+}$	$\text{Zn}^{2+}$
EC	1																		
pH 值	0.146	1																	
$\text{HCO}_3^{-}$	0.639	0.330	1																
$\text{F}^{-}$	0.400	0.472	0.608	1															
$\text{Cl}^{-}$	0.669	-0.301	0.608	-0.001	1														
$\text{NO}_2^{-}$	0.161	0.155	0.581	0.65	-0.161	1													
$\text{NO}_3^{-}$	0.298	0.24	0.588	0.495	0.699	1													
$\text{SO}_4^{2-}$	0.817	0.125	0.564	0.185	0.401	0.401	1												
$\text{Ba}^{2+}$	0.043	0.324	0.240	0.546	0.155	0.344	0.155	1											
$\text{Ca}^{2+}$	0.569	0.272	0.866	0.483	0.069	0.680	0.523	0.069	1										
$\text{Fe}^{3+}$	-0.144	-0.144	-0.209	0.469	-0.043	0.614	-0.043	0.469	0.159	0.469	1								
$\text{K}^{+}$	-0.150	-0.549	-0.284	-0.379	-0.213	-0.300	-0.213	-0.190	-0.377	-0.190	-0.213	1							
$\text{Mg}^{2+}$	0.274	0.399	0.600	0.518	0.338	0.794	0.338	0.730	0.419	0.730	0.855	-0.396	1						
$\text{Mn}^{2+}$	-0.028	0.205	0.269	0.265	0.056	0.887	0.056	0.887	0.419	0.887	0.987	0.887	0.887	1					
$\text{Na}^{+}$	0.949	0.375	0.752	0.594	0.213	0.064	0.213	0.547	0.375	0.547	0.987	0.987	0.987	0.987	1				
$\text{Pb}^{2+}$	-0.137	0.216	0.22	0.228	-0.024	0.625	-0.024	0.625	0.216	0.22	0.625	0.625	0.625	0.625	0.625	1			
$\text{Cr}^{2+}$	0.389	0.38	0.766	0.601	0.525	0.895	0.525	0.895	0.389	0.38	0.895	0.895	0.895	0.895	0.895	0.895	1		
$\text{V}^{4+}$	-0.153	0.168	0.181	0.168	-0.065	0.796	-0.065	0.796	-0.153	0.168	-0.065	-0.153	-0.065	-0.065	-0.065	-0.065	-0.065	1	
$\text{Zn}^{2+}$	-0.163	0.103	0.109	0.214	-0.081	0.967	-0.081	0.967	-0.163	0.103	-0.081	-0.163	-0.081	-0.081	-0.081	-0.081	-0.081	-0.081	1

表 4 3 个模型的方差分析结果

模型编号	变量	复相关系数	决定系数	修正决定系数	F 统计量	P 值
1	Na <sup>+</sup>	0.949	0.900	0.893	143.556	0
2	Na <sup>+</sup> , pH 值	0.975	0.951	0.944	144.877	0
3	Na <sup>+</sup> , pH 值, F <sup>-</sup>	0.984	0.969	0.963	146.477	0

表 5 3 个回归方程的参数估计

模型编号	常数项(B)及变量项	标准系数	标准回归系数	P 值	VIF
1	B	-6.471		0.003	
	Na <sup>+</sup>	6.299	0.949	0	1.000
2	B	328.401		0.002	
	Na <sup>+</sup>	6.906	1.040	0	1.164
	F	-46.420	-0.244	0.001	1.164
3	B	257.378		0.004	
	Na <sup>+</sup>	7.481	1.127	0	1.572
	pH 值	-36.551	-0.192	0.003	1.310
	F <sup>-</sup>	-11.471	-0.179	0.012	1.739

差的散点图,可见标准化残差皆分布在  $-2 \sim 2$  之间,因此判断残差符合正态分布假定,而且可以判定不存在异常值对回归估计结果产生影响。

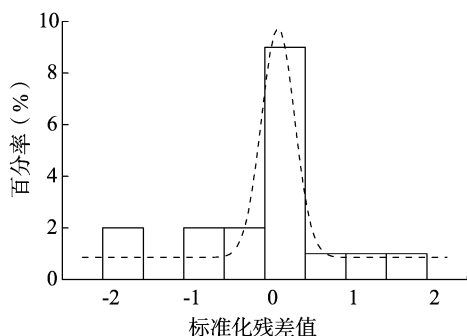


图5 标准化残差直方图

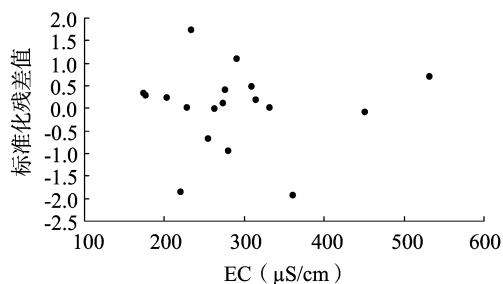


图6 电导率 (EC) 的标准化残差散点图

综上所述,运用 SPSS 软件得出的 3 个模型都能很好反映出电导率与可溶盐离子及 pH 值的线性关系。

由表 5 可以得出全部的 3 个回归方程:

$$EC = -6.471 + 6.299Na. \quad (3)$$

$$EC = 328.401 + 6.906Na - 46.420pH. \quad (4)$$

$$EC = 257.378 + 7.481Na - 36.551pH - 11.471F. \quad (5)$$

式中:化学元素符号均是指相应离子含量(下同)。

## 4 结论与讨论

### 4.1 讨论

运用 SPSS 软件建立的回归模型,可以与土壤盐分化学性质要素和电导率数据取得很好的配合效果,但分析结果显示的最优回归模型(即第 3 个方程)仅包含了 Na<sup>+</sup>、F<sup>-</sup>、pH 值 3 个因子,却没有包含 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup> 等离子。这与以往关于土壤溶液电导率与可溶盐离子关系的专业知识相悖。因此上述建立的回归模型是数学上的最优回归模型,但是从专业来考虑,其并不是最理想的模型。

综合考虑浸提液中 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup> 以及 pH 值、EC 等 10 个土壤盐分化学性质指标, F<sup>-</sup>、pH 值随着土层深度的增加没有明显变化,而 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量随着土层深度的增加呈下降趋势,这与电导率整体变化趋势相吻合。与逐步回归相同的思路,以 EC 为独立变量,以这 7 种离子为自变量进行回归分析,建立回归模型。由表 6 可见,所建立的模型复相关系数达到 0.995,决定系数为 0.990,说明该方程有很好的拟合优度; F 统计量为 139.802,远大于  $F_{0.1}(7, 10) = 2.41$ , P 值为 0,所建立的模型具有统计学意义。

表 6 模型 4 的方差分析结果

复相关系数	决定系数	修正的决定系数	F 统计量	P 值
0.995	0.990	0.983	139.802	0

由表 7 得出回归方程为:  $EC = -4.534 - 0.434HCO_3 + 2.184Cl + 1.364SO_4 + 35.715Ca - 1.167K - 16.751Mg + 3.430Na$ 。

表 7 模型 4 的参数估计结果

常数项(B)及变量项	标准系数	标准回归系数	P 值	VIF
B	-4.534		0.787	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.434	-0.133	0.141	6.840
Cl <sup>-</sup>	2.184	0.346	0.000	3.065
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.364	0.187	0.007	3.054
Ca <sup>2+</sup>	35.715	0.441	0.000	6.510
K <sup>+</sup>	-1.167	-0.162	0.004	1.905
Mg <sup>2+</sup>	-16.751	-0.271	0.000	2.674
Na <sup>+</sup>	3.430	0.516	0.000	9.404

### 4.2 结论

各类土壤盐分化学性质指标与电导率的相关系数表明, Na<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对于电导率的影响较大, Ca<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 对电导率的影响较弱, K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 对电导率的影响最弱。

运用逐步回归分析方法建立的 3 个纯粹数学意义上的模型可以取得很好的拟合效果。模型 3:  $EC = 257.378 + 7.481Na - 36.551pH - 11.471F$ , 是数学上的最优回归模型,但是与专业知识相悖。模型 4:  $EC = -4.534 - 0.434HCO_3 + 2.184Cl + 1.364SO_4 + 35.715Ca - 1.167K - 16.751Mg + 3.430Na$ , 包含了浸提液中重要的可溶盐离子,是与专业知识

王龙山, 韩张雄, 王曦婕. 氟化铵交换 - 差量法测定土壤阳离子交换总量[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(10): 318 - 319.

# 氟化铵交换 - 差量法测定土壤阳离子交换总量

王龙山, 韩张雄, 王曦婕

(陕西省矿产资源勘查与综合利用重点实验室/国土资源部西安矿产资源监督检测中心, 陕西西安 710054)

**摘要:** 采用氟化铵作为交换液, 将土壤样品中可交换阳离子钾、钠、钙、镁、铝等离子交换出来, 交换 10 min 后进行过滤分离, 吸取滤液 10 mL 到凯氏瓶, 加入过量 NaOH 蒸馏, 将多余的铵根离子转化为氨气, 用硼酸吸收液吸收, 稀盐酸滴定, 根据铵根离子的减少量计算土壤中阳离子交换总量。该方法可操作性强, 且操作流程短, 精密度  $RSD$  值小于 4.5%, 相对误差  $RE$  小于 7%, 可满足土壤样品中阳离子交换量的分析要求。

**关键词:** 氟化铵交换液; 差量法; 凯氏滴定; 土壤阳离子交换量 (CEC); 大批量样品检测; 高效新方法

**中图分类号:** S151.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002 - 1302 (2014) 10 - 0318 - 02

土壤中阳离子交换量 (CEC) 是评价土壤肥力、土壤缓冲性能的一项重要指标<sup>[1]</sup>, 是改良土壤和合理施肥的重要依据<sup>[2]</sup>。在地球化学评价过程中, 多目标评价也是必做项目。土壤中阳离子交换量的测定有多种方法, 一般采用乙酸铵多次交换 - 蒸馏滴定<sup>[3]</sup>、EDTA - 乙酸铵交换 - 蒸馏中和滴定<sup>[4-5]</sup>等方法, 以上方法在测试过程中准确度好, 所以在分析少量样品的时, 一般会被广泛使用, 但由于其在离子交换的过程中引入了较多的铵离子, 铵离子被土壤胶体吸附后不易被无水乙醇洗去, 所以需要多次清洗, 这样增加了试验流程, 不

宜用于大量生态地球化学样品的分析。随着先进仪器的使用, 有人利用氯化钡交换 - ICP - OES 法测定土壤中阳离子交换量<sup>[6]</sup>, 虽然可以提高检测速率, 但其较高的检出限使得检测结果会出现偏差。本研究利用氟化铵 ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) 作为交换剂, 可使  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等离子生成沉淀, 而较易置换的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  等也可被  $\text{NH}_3^+$  离子置换, 进入土壤溶液。因此, 通过一定的置换时间, 只需 1 次交换作用就能将土壤中绝大部分阳离子完全交换, 而不需多次交换洗涤, 置换剩余的  $\text{NH}_3^+$  用稀盐酸滴定, 根据铵离子的减少量求出阳离子交换量的值, 有效地提高了检测速率, 也增加了准确度。

收稿日期: 2013 - 12 - 22

基金项目: 公益性行业 (国土资源) 科研专项 (编号: 201311096 - 02); 陕西省地质矿产实验研究所总工基金 (编号: 2013 - 01)。

作者简介: 王龙山 (1963—), 男, 陕西大荔人, 高级工程师, 主要从事化学分析检测方面的研究。Tel: (029) 87851540。

通信作者: 韩张雄, 博士, 工程师, 主要从事土壤化学与植物逆境培育风险评价方面的研究。E - mail: han10260@163.com。

结合很好的最理想模型, 也具有较好的拟合效果。

综上, 纯粹的数学方法有时在解决专业性很强的问题时并不适用。用数学方法解决专业问题时, 要尽量做到不与基本规律相违背。4 个模型都具有很好的统计学意义, 在该地区垂向地层土壤盐分化学性质研究中, 都有很好的实用价值。

## 参考文献:

- [1] 刘广明, 杨劲松. 土壤含盐量与土壤电导率及水分含量关系的试验研究[J]. 土壤通报, 2001, 32(增刊 1): 85 - 87.
- [2] 邓丽娟. 土壤浸提液电导率与盐分关系的通径分析[J]. 地下水, 2011, 33(6): 20 - 21, 82.
- [3] 孙宇瑞. 土壤含水率和盐分对土壤电导率的影响[J]. 中国农业大学学报, 2000, 5(4): 39 - 41.
- [4] 李静, 梁杏, 靳孟贵. 低渗透介质孔隙溶液的提取及其应用综述[J]. 水文地质工程地质, 2012, 39(4): 26 - 31.
- [5] 蔡阿兴, 陈章英, 蒋正琦, 等. 我国不同盐渍地区盐分含量与电导率的关系[J]. 土壤, 1997(1): 54 - 57.
- [6] 向东进, 李宏伟. 实用多元统计分析[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2005: 55 - 66.

## 1 材料与方法

### 1.1 试验仪器及设备

感量为 0.000 1 g 的分析天平, 150 mL 塑料瓶, 定量滤纸, 凯氏蒸馏装置, 往复振荡器。

### 1.2 试验试剂及标准配制

高纯去离子水 (电阻大于 18 MΩ); 0.1、0.2 mol/L 氟化

- [7] 张文彤. SPSS 统计分析高级教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 106 - 108.
- [8] 彭端, 黄天文, 郭媚媚, 等. 用逐步回归模型预测肇庆市汛期降水[J]. 广东气象, 2005, 27(2): 16 - 17, 20.
- [9] 付勇, 汪立今, 柴凤梅, 等. 多元线性回归和逐步回归分析在白石英 Cu - Ni 硫化物矿床研究中的应用[J]. 地学前缘, 2009, 16(1): 373 - 380.
- [10] 贺江舟, 龚明福, 范君华, 等. 逐步回归及通径分析在主成分分析中的应用[J]. 新疆农业科学, 2010, 47(3): 431 - 437.
- [11] Motaghian H R, Mohammadi J. Spatial estimation of saturated hydraulic conductivity from terrain attributes using regression, kriging, and artificial neural networks[J]. Pedosphere, 2011, 21(2): 170 - 177.
- [12] Telmo C, Lousada J, Moreira N. Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(11): 3808 - 3815.
- [13] 王力宾, 顾光同. 多元统计分析: 模型、案例及 SPSS 应用[M]. 北京: 经济科学出版社, 2010: 32 - 40.