



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-20□□

土壤 有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸提取/电感耦合等离子体 原子发射光谱法

Soil quality — Determination of available elements in buffered DTPA solution — Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	5
附录 A (资料性附录) 方法的精密度和准确度汇总数据.....	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤中有效态元素的测定方法，制定本标准。

本标准规定了用二乙烯三胺五乙酸提取测定土壤中铜、铁、锰、锌、镉、钴、镍和铅八种有效态元素的电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本标准为首次发布。

本标准附录 A 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：云南省环境监测中心站。

本标准验证单位：中国科学院西双版纳热带植物园生物地球化学实验室、上海市环境监测中心、四川省环境监测中心、江苏省环境监测中心、玉溪市环境监测站和泰州市环境监测中心站。

本标准环境保护部 20□□年□□月□□日发布。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤 有效态元素的测定

二乙烯三胺五乙酸/电感耦合等离子体原子发射光谱法

1 适用范围

本标准规定了用二乙烯三胺五乙酸（DTPA）提取测定土壤中铜、铁、锰、锌、镉、钴、镍和铅八种有效态元素的电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本标准适用于土壤中铜、铁、锰、锌、镉、钴、镍和铅八种有效态元素的测定。

当称样量为 10.0g 时，本方法的检出限为铜 0.01mg/kg，铁 0.002mg/kg，锌 0.08mg/kg，镉 0.007mg/kg，钴 0.01 mg/kg，镍 0.03 mg/kg，铅 0.04 mg/kg。测定下限为铜 0.04mg/kg，铁 0.12 mg/kg，锰 0.08mg/kg，锌 0.32mg/kg，镉 0.028 mg/kg，钴 0.04 mg/kg，镍 0.12 mg/kg，铅 0.16mg/kg。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

用 pH=7.3±0.2 的二乙烯三胺五乙酸-氯化钙-三乙醇胺(DTPA-CaCl₂-TEA)缓冲溶液作为浸提剂，螯合浸提出土壤中有效态铜、铁、锰、锌、镉、钴、镍和铅。其中 DTPA 为螯合剂；氯化钙能防止石灰性土壤中游离碳酸钙的溶解，避免因碳酸钙所包蔽的锌、铁等元素释放而产生的影响；三乙醇胺作为缓冲剂，能使溶液 pH 保持 7.3 左右，对碳酸钙溶解也有抑制作用。用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定浸提液中铜、铁、锰、锌、镉、钴、镍和铅的含量。

4 干扰和消除

4.1 光谱干扰

光谱干扰包括谱线重叠干扰和连续背景干扰等。选择合适的分析线可避免光谱线的干扰，表 1 为推荐选用分析线。连续背景干扰一般用仪器自带的扣背景的方法消除。

表 1 本标准推荐选用分析线

元素	波长/nm	元素	波长/nm
铜	324.754	镉	214.438
铁	259.940	钴	228.616

锰	257.610	镍	231.604
锌	213.856	铅	220.355

4.2 非光谱干扰

非光谱干扰采用基体匹配法，即使用建立标准曲线的标准溶液与分析样品的溶液的主要成分浓度和酸度匹配的方法，消除或降低非光谱干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂。

5.1 水：实验用水需达到或优于 GB/T 6682 中二级水标准。

5.2 三乙醇胺 (TEA), $C_6H_{15}NO_3$ 。

5.3 二乙烯三胺五乙酸 (DTPA), $C_{14}H_{23}N_3O_{10}$ 。

5.4 二水合氯化钙, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 。

5.5 盐酸: $\rho(HCl)=1.19g/ml$, 优级纯。

5.6 盐酸溶液: 1+1, 用盐酸 (5.5) 配制。

5.7 DTPA 浸提液: $c(TEA)=0.1 mol/L$, $c(CaCl_2)=0.01 mol/L$, $c(DTPA)=0.005 mol/L$; pH 为 7.3。

在烧杯中依次加入 14.92g TEA (5.2), 1.967g DTPA (5.3), 1.470g 二水合氯化钙 (5.4), 加入水 (5.1) 并搅拌使其完全溶解, 继续加水稀释至约 800mL, 在 pH 计上用盐酸溶液(5.6)调整 pH 为 7.3 ± 0.2 , 转移至 1000mL 容量瓶中定容至刻度, 摇匀。DTPA 浸提液应避光保存, 使用前应检查 pH 值。

5.8 标准溶液

5.8.1 单元素标准储备液: 可用高纯度的金属 (纯度大于 99.99%) 或金属盐类 (基准或高纯试剂) 配制成 1000 mg/L 或 500 mg/L 的标准储备溶液, 溶液酸度保持在 1.0% (v/v) 以上。也可直接购买有证标准溶液。

5.8.2 多元素标准使用溶液: 可通过单元素标准储备溶液配制成 200 mg/L 的标准使用溶液, 保存有效期为 30 天, 也可购买有证标准溶液。

5.9 载气: 氩气(纯度不低于 99.99%)。

6 仪器和设备

所有玻璃仪器均须用 (1+1) 硝酸溶液浸泡 24 小时以上, 然后依次用自来水、去离子水

冲洗干净。

6.1 等离子体原子发射光谱仪。

6.2 振荡器，振荡速度应能满足 $180\text{r}/\text{min}\pm 20\text{r}/\text{min}$ 的振荡频率。

6.3 pH 计。

6.4 分析天平：精度为 0.0001g 。

6.5 离心机： $<5000\text{r}/\text{min}$ 。

6.6 离心管：50ml。

6.7 具塞三角瓶：100ml。

6.8 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集与保存

按照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集与保存。

现场采集的样品应收集到玻璃瓶或无吸附作用的其他容器中，并剔除其中杂物（沙砾、石块、木棒、杂草、植物残根、昆虫尸体和石块等）和新生体（如锰结核、石灰结核等）。

7.2 样品的制备

样品经风干研压后，过 1.0mm 筛且充分混匀后装入玻璃广口瓶或塑料瓶中，避光保存。

7.3 浸提试样的制备

准确称取 10.0g 土壤样品，置于 100ml 三角瓶中(6.8)。用移液管或配液器(6.7)加入 20.0ml DTPA 浸提液(5.7)，将瓶塞盖紧。在 $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 室温下，以 $180\text{r}/\text{min}\pm 20\text{r}/\text{min}$ 的振荡频率振荡 2h。将浸提液缓慢倒入离心管(6.6)中， $3000\text{r}/\text{min}$ 离心 10min，上清液经定量滤纸重力过滤后于 48h 内进行测定分析。

如果测定需要的浸提液体积较大，则可称取 15.0g 或 20.0g 样品，但应保证样品和浸提液比为 1:2 (m/v)，同时应使用足够大的浸提容器，以确保样品的充分振荡。

8 分析步骤

8.1 仪器调试

开机后需预热 20min 以上，不同型号的电感耦合等离子体原子发射光谱仪的最佳工作条件不同，应根据待测元素性质，按照仪器说明书选择合适分析条件。本标准推荐的部分参考条件见表 2。

表 2 电感耦合等离子体原子发射光谱仪参考条件

元素	波长/nm	RF 功率	雾化器压力	载气流速	冷却气流速	测定次数
铜	324.754	1100W	55psi	1.4L/min	19L/min	3 次
铁	259.940					
锰	257.610					
锌	213.856					
镉	214.438					
钴	228.616					
镍	231.604					
铅	220.355					

8.2 校准曲线的绘制

分别移取一定体积的各元素标准溶液置于同一组 100ml 容量瓶中，用 DTPA 浸提液（5.7）稀释至刻度，混匀。以 DTPA 浸提液为校准曲线系列的最低校准点，制备至少 5 个浓度点的标准系列。校准曲线溶液浓度见表 3。

表 3 初始标准曲线溶液浓度

元素	C1 (μg/ml)	C2 (μg/ml)	C3 (μg/ml)	C4 (μg/ml)	C5 (μg/ml)	C6 (μg/ml)
铜	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00
锰	0.00	2.00	5.00	10.0	20.0	30.0
铁	0.00	5.00	10.0	20.0	40.0	80.0
锌	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00
镉	0.00	0.01	0.02	0.04	0.08	0.12
钴	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
镍	0.00	0.05	0.25	0.50	0.75	1.00
铅	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	5.00

8.3 测定

将前处理好的样品倒入进样管中，按 8.2 相同测定条件进行测定，并记录测定值。如样品浓度较高，超过标准曲线最高浓度点，应该用 DTPA 浸提液稀释一定倍数后进样，测定结果为乘上相应倍数的值。

8.4 空白试验

用 DTPA 浸提液（5.7）代替浸提样品，按照与试样的浸提和测定相同的步骤进行空白试样测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

土壤样品中各有效态元素的含量 W (mg/kg)，按下式计算：

$$W = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot V \cdot D}{m}$$

式中： ρ — 浸提试样中某有效态元素的浓度值， $\mu\text{g/ml}$ ；

ρ_0 — 空白试样中该有效态元素的浓度值， $\mu\text{g/ml}$ ；

V — 浸提液体积， ml ；

D — 试样溶液的稀释倍数；

m — 称取土壤样品的质量， g 。

9.2 结果表示

当测定结果小于 10mg/kg 时，测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，当测定结果大于等于 10mg/kg 时，测定结果保留 3 位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对 3 个不同含量水平的统一标准样品进行测定，实验室内相对标准偏差为 $0.36\% \sim 16.1\%$ 、 $0.2\% \sim 7.5\%$ 、 $0.3\% \sim 14.7\%$ ；实验室间相对标准偏差为 $2.1\% \sim 11.9\%$ 、 $2.6\% \sim 7.3\%$ 、 $8.8\% \sim 17.5\%$ ；重复性限为 $0.005\text{mg/kg} \sim 3.5\text{mg/kg}$ 、 $0.010\text{mg/kg} \sim 1.6\text{mg/kg}$ 、 $0.003\text{mg/kg} \sim 1.7\text{mg/kg}$ ；再现性限为 $0.005\text{mg/kg} \sim 11.4\text{mg/kg}$ 、 $0.014\text{mg/kg} \sim 8.05\text{mg/kg}$ 、 $0.005\text{mg/kg} \sim 9.38\text{mg/kg}$ 。

六家实验室分别对 2 个实际样品进行测定，实验室内相对标准偏差为 $0.4\% \sim 8.7\%$ 、 $0.5\% \sim 14.7\%$ ；实验室间相对标准偏差为 $6.3\% \sim 14.9\%$ 、 $1.8\% \sim 17.2\%$ ；重复性限为 $0.004\text{mg/kg} \sim 1.61\text{mg/kg}$ 、 $0.004\text{mg/kg} \sim 4.39\text{mg/kg}$ ；再现性限为 $0.008\text{mg/kg} \sim 6.76\text{mg/kg}$ 、 $0.01\text{mg/kg} \sim 7.73\text{mg/kg}$ 。

10.2 准确度

六家实验室分别对 3 个不同含量水平的有证标准样品进行测定，相对误差为 $-18.5\% \sim 15.4\%$ 、 $-14.2\% \sim 12.9\%$ 、 $-24.7\% \sim 21.3\%$ 。

六家实验室分别对 2 个实际样品进行加标分析测定，加标回收率为 $81.2\% \sim 138.9\%$ 、 $83.2\% \sim 114.1\%$ 。

精密度和准确度汇总数据，详见附录 A。

11 质量保证和质量控制

11.1 校准曲线

每批样品在测定前应绘制校准曲线，其相关系数应 ≥ 0.999 。每分析 20 个样品后需分析一

个校准空白和一个位于曲线中间范围的质控样，质控样测量值的相对偏差应控制在 10%以内。如超出，需查找原因，并重新绘制校准曲线。

11.2 空白检查

每批样品应至少制备 2 个以上空白试样，要求空白值不应超过方法检出限，且空白平行双样测定的相对偏差不应大于 50%。

11.3 精密度控制

每批样品应分析 10%~20%的平行样，当样品量小于 10 个时，每批样品至少做一份平行双样。平行双样相对偏差应小于 20%。

11.4 准确度控制

每批样品应分析 5%~10%的加标回收样，当样品量小于 10 个时，每批样品至少做一份加标回收样。加标量控制在被测组分含量的 0.5~1.0 倍。加标后的样品与待测样品同步处理。加标回收率应控制在 80~140%之间。

附录 A
(资料性附录)

方法的精密度和准确度汇总数据

表 A.1 给出了本标准测定 8 种元素有效态的方法精密度,表 A.2 给出了本标准测定 8 种元素有效态的方法准确度。

表 A.1 方法的精密度汇总表

名称	样品编号	平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
铜	标准样品 1	1.18	0.9~2.7	3.7	0.07	0.14
	标准样品 2	1.92	0.5~5.8	6.5	0.14	0.36
	标准样品 3	0.24	2.1~11.4	9.5	0.05	0.08
	实际样品 1	1.24	0.4~2.4	6.3	0.09	0.23
	实际样品 2	0.28	0.7~6.0	10.0	0.03	0.08
铁	标准样品 1	53.3	0.5~5.1	7.4	3.50	11.4
	标准样品 2	38.8	0.4~2.8	7.3	1.64	8.05
	标准样品 3	22.5	0.3~5.7	14.7	1.73	9.38
	实际样品 1	26.9	0.5~2.4	6.8	1.0	5.22
	实际样品 2	79.7	0.7~3.2	3.0	4.39	7.73
锰	标准样品 1	16.7	0.4~4.8	6.9	1.17	3.39
	标准样品 2	22.3	0.6~2.9	5.7	1.01	3.70
	标准样品 3	5.71	0.4~8.0	9.4	0.62	1.60
	实际样品 1	16.9	0.5~5.3	13.9	1.61	6.76
	实际样品 2	7.92	0.5~2.3	1.8	0.31	0.48
锌	标准样品 1	1.04	1.7~4.6	3.0	0.09	0.12
	标准样品 2	2.24	0.2~6.0	6.3	0.17	0.43
	标准样品 3	0.54	0.5~5.8	8.6	0.05	0.14
	实际样品 1	1.14	0.7~5.7	12.8	0.11	0.42
	实际样品 2	0.67	1.0~3.7	11.6	0.04	0.22
镉	标准样品 1	0.040	1.0~4.2	2.1	0.005	0.005
	标准样品 2	0.116	0.9~5.8	2.6	0.012	0.014
	标准样品 3	0.016	3.3~6.8	10.5	0.003	0.005
	实际样品 1	0.021	2.8~8.7	12.5	0.004	0.008
	实际样品 2	0.020	2.2~12.3	17.2	0.004	0.010
钴	标准样品 1	0.132	1.9~6.4	11.9	0.016	0.046
	标准样品 2	0.101	1.8~7.3	7.3	0.013	0.024
	标准样品 3	0.082	1.0~8.8	12.2	0.009	0.029
	实际样品 1	0.129	1.4~4.4	14.9	0.011	0.055
	实际样品 2	0.018	9.1~14.7	13.9	0.006	0.009
镍	标准样品 1	0.27	1.5~16.1	7.4	0.059	0.078
	标准样品 2	0.42	0.4~6.3	3.4	0.036	0.052
	标准样品 3	0.07	1.8~10.7	8.8	0.012	0.021
	实际样品 1	0.23	1.2~5.2	6.7	0.022	0.048
	实际样品 2	0.06	2.9~6.9	14.3	0.008	0.026
铅	标准样品 1	1.62	0.9~6.2	3.9	0.164	0.231
	标准样品 2	1.57	1.6~7.5	5.9	0.198	0.315
	标准样品 3	1.52	1.7~14.7	17.5	0.288	0.793
	实际样品 1	1.18	0.7~4.6	8.8	0.113	0.309
	实际样品 2	5.25	1.0~5.7	6.7	0.457	1.07

表 A.2 方法的准确度汇总表

名称	样品编号	平均值 (mg/kg)	相对误差 (%)	相对误差 最终值 (%)	加标回收率 (%)	加标回收率最 终值 (%)
铜	标准样品 1	1.18	-3.4~7.7	0.9±7.5	/	/
	标准样品 2	1.84	-9.2~9.2	-0.3±13.1	/	/
	标准样品 3	0.238	-14.6~12.9	-0.7±18.9	/	/
	实际样品 1	1.24	/	/	86.7~112.7	99.7±21.0
	实际样品 2	0.283	/	/	85.9~97.9	92.1±8.8
铁	标准样品 1	53.3	-11.8~6.6	-3.1±14.2	/	/
	标准样品 2	38.8	-9.7~12.9	2.1±14.8	/	/
	标准样品 3	22.5	-18.3~16.5	-2.0±28.8	/	/
	实际样品 1	26.9	/	/	90.8~113.7	101.6±18.0
	实际样品 2	79.7	/	/	93.9~106.4	99.9±10.2
锰	标准样品 1	16.7	-11.0~4.1	-3.4±13.3	/	/
	标准样品 2	22.3	-11.7~1.7	-2.9±11.2	/	/
	标准样品 3	5.71	-11.8~13.0	0.1±18.8	/	/
	实际样品 1	16.9	/	/	90.0~138.9	106.0±35.4
	实际样品 2	7.92	/	/	89.9~105.1	95.8±10.2
锌	标准样品 1	1.04	-6.5~0.9	-3.6±5.6		
	标准样品 2	2.24	-14.2~3.3	-6.5±11.8		
	标准样品 3	0.539	-14.2~8.3	1.7±17.5		
	实际样品 1	1.14	/	/	81.2~112.2	93.8±21.4
	实际样品 2	0.674	/	/	83.2~102.4	94.0±12.8
镉	标准样品 1	0.040	-2.8~2.5	-0.7±4.0	/	/
	标准样品 2	0.116	-6.7~0.0	-3.4±5.0	/	/
	标准样品 3	0.016	-18.8~12.5	0.1±21.4	/	/
	实际样品 1	0.021	/	/	87.4~102.1	94.7±11.3
	实际样品 2	0.020	/	/	92.0~114.1	99.5±18.0
钴	标准样品 1	0.132	-18.5~15.4	1.3±24.0	/	/
	标准样品 2	0.101	-10.8~10.0	0.6±14.7	/	/
	标准样品 3	0.082	-20.5~15.4	-1.9±23.8	/	/
	实际样品 1	0.129	/	/	83.6~104.8	95.9±15.7
	实际样品 2	0.018	/	/	85.6~110.8	98.4±18.6
镍	标准样品 1	0.273	-10.7~7.8	0.1±15.0	/	/
	标准样品 2	0.416	-7.7~0.3	-3.4±6.7	/	/
	标准样品 3	0.073	-11.1~11.1	1.0±17.6	/	/
	实际样品 1	0.234	/	/	91.3~105.0	95.5±10.0
	实际样品 2	0.062	/	/	89.7~103.8	95.0±12.9
铅	标准样品 1	1.62	-11.8~-1.2	-4.9±7.5	/	/
	标准样品 2	1.57	-11.9~2.5	-2.0±11.6	/	/
	标准样品 3	1.52	-24.7~21.3	1.5±35.6	/	/
	实际样品 1	1.18	/	/	88.8~109.7	97.1±15.0
	实际样品 2	5.25	/	/	90.7~104.5	95.7±9.5