

# DB 65

## 新疆维吾尔自治区地方标准

DB 65/T 4631.3—2023

### 土壤检测方法 有效态元素的测定 第3部分：交换性钾、交换性钠、交换性钙、 交换性镁含量的测定

Soil test method—Determination of available element content  
—Part 3: Determination of exchangeable potassium, exchangeable sodium,  
exchangeable calcium and exchangeable magnesium

××××-××-××发布

××××-××-××实施



## 目 次

前言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 原理 .....	2
5 试剂及耗材 .....	2
6 仪器 .....	3
7 样品 .....	3
8 试验步骤 .....	4
9 试验数据处理 .....	5
10 精密度 .....	5
11 质量保证和质量控制 .....	6
12 试验报告 .....	6
附录 A （资料性） 仪器参考工作条件和背景校正 .....	8
附录 B （资料性） 从实验室间试验结果得到的统计数据 .....	9

## 前 言

本文件按照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》给出的规定起草。

本文件为DB 65/T 4631的第3部分。DB 65/T 4631《土壤检测方法 有效态元素的测定》分为9个部分：

- 第1部分：通则和指南
- 第2部分：水解性氮含量的测定
- 第3部分：交换性钾、交换性钠、交换性钙、交换性镁含量的测定
- 第4部分：有效硼含量的测定
- 第5部分：有效铝含量的测定
- 第6部分：交换性锰含量的测定
- 第7部分：易还原锰含量的测定
- 第8部分：有效硫含量的测定
- 第9部分：有效硅含量的测定

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件附录A为资料性。

本文件由新疆维吾尔自治区地质矿产勘查开发局提出和归口。

本文件起草单位：新疆维吾尔自治区矿产实验研究所。

本文件主要起草人：刘军、张小毅、蒋莉、余蕾、张淼、刘权、时天昊、朱丽琴、加丽森·依曼哈孜、母章、史修伟、查安、张朝青、艾力尼亚孜·吐尔逊。

本文件实施应用中的疑问，请咨询新疆维吾尔自治区地质矿产勘查开发局。

对本文件的修改意见建议，请反馈至新疆维吾尔自治区市场监督管理局（新疆乌鲁木齐市天山区新华南路167号）、新疆维吾尔自治区地质矿产勘查开发局（新疆乌鲁木齐市沙依巴克区友好南路388号）或起草单位新疆维吾尔自治区矿产实验研究所（新疆乌鲁木齐市沙依巴克区克拉玛依西路2号）、新疆维吾尔自治区标准化研究院（乌鲁木齐市新市区河北东路188号）。

新疆维吾尔自治区市场监督管理局：联系电话0991-2817197，传真0991-311250，邮编830004。

新疆维吾尔自治区地质矿产勘查开发局：联系电话0991-4856338，传真0991-4841517，邮编830000。

新疆维吾尔自治区矿产实验研究所：联系电话0991-4856472，传真0991-4812312，邮编830000。

新疆维吾尔自治区标准化研究院：联系电话0991-2810215，传真0991-2810215，邮编830011。

# 土壤检测方法 有效态元素的测定

## 第3部分：交换性钾、交换性钠、交换性钙、交换性镁含量的测定

警示——使用本文件的人员应有正规实验室的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

### 1 范围

本文件规定了采用电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤交换性钾、交换性钠、交换性钙、交换性镁的测定的原理、试剂及耗材、仪器、样品、试验步骤、试验数据处理、精密度、质量保证和质量控制及试验报告的要求。

本文件适用于中性、碱性土壤中交换性钾、交换性钠、交换性钙、交换性镁含量的测定。当称样量为5.00 g，浸提剂为250 mL时：交换性钾方法检出限为0.01 cmol(K<sup>+</sup>)/kg，测定下限为0.02 cmol(K<sup>+</sup>)/kg；交换性钠方法检出限为0.01 cmol(Na<sup>+</sup>)/kg，测定下限为0.03 cmol(Na<sup>+</sup>)/kg；交换性钙方法检出限为0.03 cmol(1/2Ca<sup>2+</sup>)/kg，测定下限为0.04 cmol(1/2Ca<sup>2+</sup>)/kg；交换性镁方法检出限为0.02 cmol(1/2Mg<sup>2+</sup>)/kg，测定下限为0.04 cmol(1/2Mg<sup>2+</sup>)/kg。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件，不注明日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（准确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法

GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

NY/T 1121.1 土壤检测 第1部分：土壤样品的采集、处理和贮存

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

#### 3.1

交换性钾 exchangeable potassium

指吸附在土壤胶体表面的钾离子。在本文件规定的条件下指除去土壤中可溶盐中钾离子后，能被氯化铵交换出来的钾离子。

### 3.2

#### 交换性钠 exchangeable sodium

指吸附在土壤胶体表面的钠离子。在本文件规定的条件下指除去土壤中可溶盐中钠离子后，能被氯化铵交换出来的钠离子。

### 3.3

#### 交换性钙 exchangeable calcium

指吸附在土壤胶体表面的钙离子。在本文件规定的条件下指除去土壤中可溶盐中钾离子后，能被氯化铵交换出来的钾离子。

### 3.4

#### 交换性镁 exchangeable magnesium

指吸附在土壤胶体表面的镁离子。在本文件规定的条件下指除去土壤中可溶盐中镁离子后，能被氯化铵交换出来的镁离子。

### 3.5

#### 室温 room temperature

室温，指室内温度，也称为常温或者一般温度，一般定义为25℃。在本文件规定的条件下为20℃~30℃。

## 4 原理

使用乙醇溶液洗去土壤中易溶盐后，用 pH 8.5 的氯化铵-乙醇溶液提取，交换出土壤胶体吸附的钾、钠、钙、镁。提取后的溶液直接使用 ICP-AES 测定。此方法适用于中性、碱性土壤样品中交换性钾、交换性钠、交换性钙、交换性镁的检测。

## 5 试剂及耗材

5.1 分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，所用水应符合 GB/T 6682 规定的二级水用水要求。

5.2 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/mL}$ 。

5.3 氨水： $\rho(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=1.19 \text{ g/mL}$ 。

5.4 盐酸(1+1)：量取一定体积的盐酸（5.2）边搅拌边慢慢注入等体积的水中。

5.5 氨水溶液(1+1)：量取一定体积的氨水（5.3）边搅拌边慢慢注入等体积的水中。

5.6 乙醇溶液（7+3）：量取 700mL 无水乙醇，定容至 1000mL。

5.7 氯化铵-乙醇交换液（氯化铵 $[c(\text{NH}_4\text{Cl})=0.1 \text{ mol/L}]$ ，pH 8.5）：称取 5.35 g 氯化铵（ $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，优级纯）溶于 950 mL 乙醇溶液（5.6）中，以氨水溶液（9.2.5）或盐酸溶液（5.4）调节 pH 至 8.5，再用乙醇溶液（5.6）定容至 1 L。

5.8 氯化铵溶液（氯化铵 $[c(\text{NH}_4\text{Cl})=0.1 \text{ mol/L}]$ ，pH 8.5）：称取 5.35 g 氯化铵（ $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，优级纯）溶于 950 mL 水中，以氨水溶液（9.2.5）或盐酸溶液（5.4）调节 pH 至 8.5，再用水定容至 1 L。

5.9 硝酸银溶液 $[\rho(\text{AgNO}_3)=50 \text{ g/L}]$ ：称取 5.00 g 硝酸银（ $\text{AgNO}_3$ ）溶于 100 mL 水，贮于棕色瓶中。

- 5.10 氯化钡溶液 $[\rho(\text{CaCl}_2)=100 \text{ g/L}]$ : 称取 10.00 g 氯化钡 ( $\text{CaCl}_2$ ) 溶于 100 mL 水中。
- 5.11 钙标准溶液 $[\rho(\text{Ca})=1000 \text{ mg/L}]$ : 称取 2.497 3 g 的高纯碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ , 含量不低于 99.99 %, 称之前预先在经  $105 \text{ }^\circ\text{C} \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$  烘 1 h, 并在干燥器中冷却至室温) 于 50 mL 烧杯中, 加水 10 mL, 边搅拌边滴加盐酸溶液(1+1)直至碳酸钙全部溶解。加热逐去二氧化碳, 冷却后转入 1000 mL 容量瓶, 用水定容到刻度。或购买相同浓度的有证标准物质。
- 5.12 镁标准贮备液 $[\rho(\text{Mg})=1000 \text{ mg/L}]$ : 称取 1.658 4 g 高纯氧化镁 ( $\text{MgO}$ , 含量不低于 99.99 %, 称之前预先在经  $950 \text{ }^\circ\text{C} \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  灼烧 1 h, 并在干燥器中冷却至室温) 于 250 mL 烧杯中, 加水 100 mL, 缓慢加 15 mL 盐酸溶液(1+1)溶解, 加热煮沸, 取下冷至室温, 用水定容至 1000 mL, 摇匀。或购买相同浓度的有证标准物质。
- 5.13 钾标准贮备液 $[\rho(\text{K})=1000 \text{ mg/L}]$ : 称取 1.906 9 g 的基准氯化钾 ( $\text{KCl}$ , 含量不低于 99.99 %, 称之前预先在经  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  烘 2 h, 并在干燥器中冷却至室温) 溶于水, 定容至 1000 mL, 贮于塑料瓶中。或购买相同浓度的有证标准物质。
- 5.14 钠标准贮备液 $[\rho(\text{Na})=1000 \text{ mg/L}]$ : 称取 2.542 2 g 的基准氯化钠 ( $\text{NaCl}$ , 含量不低于 99.99 %, 称之前预先在经  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  烘 2 h, 并在干燥器中冷却至室温) 溶于水, 定容至 1000 mL, 贮于塑料瓶中。或购买相同浓度的有证标准物质。
- 5.15 钾、钠、钙、镁混合标准溶液 $[\rho(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{混标}=100 \text{ mg/L}]$ : 吸取 15 mL 标准贮备液(钙标准贮备溶液 (5.10)、镁标准贮备溶液 (5.11)、钾标准贮备液 (5.12)、钠标准贮备液 (5.13)) 于 100 mL 容量瓶中, 用氯化铵溶液 (5.8) 作为稀释液定容至刻度, 摇匀, 贮于塑料瓶中; 或直接使用购买的钾、钠、钙、镁多元素国家标准溶液  $\rho(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{混标}=1000 \text{ mg/L}$ , 分取 10 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用氯化铵溶液 (5.8) 作为稀释液定容至刻度, 摇匀, 贮于塑料瓶中。
- 5.16 氩气: 纯度大于或等于 99.99 %。

## 6 仪器

- 6.1 单标线容量瓶、分度吸量管、单标线吸量管应符合 GB/T 12806、GB/T 12807 和 GB/T 12808 的规定。
- 6.2 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES): 具背景校正发射光谱计算机控制系统。
- 6.3 电子天平: 分度值 0.01 g、0.1 mg、0.01 mg。
- 6.4 振荡器: 水平往复振荡器, 振荡频率能够在  $150 \text{ r/min} \sim 180 \text{ r/min}$  范围可调。
- 6.5 离心瓶: 250 mL 聚四氟乙烯材质, 带盖。
- 6.6 离心机: 转速  $5000 \text{ r/min}$  内可调, 时间可调, 可离心 250 mL 离心瓶。
- 6.7 聚四氟乙烯烧杯: 200 mL。
- 6.8 电热板: 最高温度  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 控温精度  $\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 7 样品

### 7.1 样品采集与保存

土壤样品的采集和保存方法按照 NY/T 1121.1 规定的方法进行。样品采集、运输和保存过程应避免沾污和待测元素损失。实验室保存样品须密封存放, 保持室内干燥, 避免日光、潮湿、高温和酸碱气体等的影响, 室温保存。

## 7.2 样品的制备

除去土壤样品中的枝棒、叶片、石子等异物，置于阴凉处自然风干，严禁暴晒或烘烤。按照NY/T 1121.1规定的要求，将采集的土壤样品进行风干后，研磨至全部通过2 mm孔径尼龙筛，去除2 mm以上的石砾，研磨过程中不可随意遗弃样品。样品的制备过程应避免污染和待测元素损失。

## 8 试验步骤

### 8.1 试样前处理

8.1.1 称取通过2 mm孔径筛的风干样品5 g (7.2),精确到0.01 g,放入250 mL离心塑料瓶中,加入50 mL乙醇溶液(5.6),拧紧盖子,以150 r/min~180 r/min的振荡频率,室温振荡30 min后,对称地放入离心机中,离心3 min~5 min,转速3000 r/min~4000 r/min,离心后的清液弃去,再重复两次,至无Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>反应为止,检验方法见注。

8.1.2 在原250 mL离心塑料瓶中,加100 mL氯化铵-乙醇交换液(5.7),用手或均质器剧烈摇散土壤样品。设置振荡频率150 r/min~180 r/min,室温振荡30 min,离心3 min~5 min,转速3000 r/min~4000 r/min,离心后的全部清液收集在250 mL容量瓶中。再加50 mL氯化铵-乙醇交换液(5.7),摇匀后按以上条件进行振荡和离心,此步骤重复3次。最后用氯化铵溶液(5.8)定容至刻度,摇匀。分取50 mL试样溶液于200 mL聚四氟乙烯烧杯(6.7)中,置于电热板(6.8)上于(100±10)℃加热,待溶液蒸发至10 mL以下时,取下用水转移至50 mL容量瓶中,冷却后定容至刻度,摇匀。待测。

注:检验方法:取清液约1 mL于小试管中,加硝酸银溶液(5.7)几滴,摇匀并观察,如出现白色沉淀,说明Cl<sup>-</sup>并没有洗净,若不产生白色沉淀,则表示溶液中Cl<sup>-</sup>已洗干净;另取清液约1 mL于小试管中,加一滴盐酸溶液(5.4)和几滴氯化钡溶液(5.8),摇匀观察,如溶液不浑浊,表示SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>已洗净。

### 8.2 空白试验

随同试样分析全过程用空白溶剂做空白实验。

### 8.3 验证试验

随同试样同时分析同类型、含量相近的土壤有效态成分分析标准物质。

### 8.4 校准溶液的绘制

混合标准工作溶液:用标准溶液(5.13)按含量范围逐级稀释配制混合标准系列,采用氯化铵-乙醇交换液(5.7)作为稀释液,以保持标准溶液与试样溶液的介质一致。标准曲线的零点为上述的空白溶液。标准溶液分组见表1。按附录A中表A.2中的元素分析谱线为参考,以钾、钠、钙、镁的质量浓度为横坐标,以发射强度值为纵坐标,建立校准曲线。

表1 碱性土壤交换性钾、钠、钙、镁混合标准溶液系列的配制

单位为mg/L

标准系列号	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
钠浓度	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	—	—	—	—
钾、镁浓度	0.00	—	—	1.00	2.00	5.00	10.00	20.00	—	—
钙浓度	0.00	—	—	—	—	5.00	10.00	20.00	50.00	100.00

### 8.5 测定

预热仪器，待分析信号稳定后，按附录 A.1 中提供的电感耦合等离子体发射光谱仪仪器条件，将上述方法制得的试样待测液，根据含量直接或用氯化铵溶液（5.8）稀释后使用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-AES）同校准曲线相同条件同时测定钾、钠、钙、镁。

## 9 试验数据处理

土壤交换性钙、交换性镁、交换性钾、交换性钠的分析结果，以质量摩尔分数  $S$  计，按下列公式（1）计算交换性钙，数值以厘摩尔每千克[ $\text{cmol}(1/2\text{Ca}^{2+})/\text{kg}$ ]表示；公式（2）计算交换性镁，数值以厘摩尔每千克[ $\text{cmol}(1/2\text{Mg}^{2+})/\text{kg}$ ]表示；公式（3）计算交换性钾，数值以厘摩尔每千克[ $\text{cmol}(\text{K}^+)/\text{kg}$ ]表示；公式（4）计算交换性钠，数值以厘摩尔每千克[ $\text{cmol}(\text{Na}^+)/\text{kg}$ ]表示。

$$S(1/2\text{Ca}^{2+}) = \frac{\rho_{\text{Ca}} V t_s}{m M_1 k} \dots\dots\dots (1)$$

$$S(1/2\text{Mg}^{2+}) = \frac{\rho_{\text{Mg}} V t_s}{m M_2 k} \dots\dots\dots (2)$$

$$S(\text{K}^+) = \frac{\rho_{\text{K}} V t_s}{m M_3 k} \dots\dots\dots (3)$$

$$S(\text{Na}^+) = \frac{\rho_{\text{Na}} V t_s}{m M_4 k} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$\rho_{\text{Ca}}$ ——查标准工作曲线或求回归方程而得待测液中钙的浓度，单位为微克每毫升（ $\text{mg/L}$ ）；

$\rho_{\text{Mg}}$ ——查标准工作曲线或求回归方程而得待测液中镁的浓度，单位为微克每毫升（ $\text{mg/L}$ ）；

$\rho_{\text{K}}$ ——查标准工作曲线或求回归方程而得待测液中钾的浓度，单位为微克每毫升（ $\text{mg/L}$ ）；

$\rho_{\text{Na}}$ ——查标准工作曲线或求回归方程而得待测液中钠的浓度，单位为微克每毫升（ $\text{mg/L}$ ）；

$V$ ——待测液定容的体积，单位为毫升（ $\text{mL}$ ）；

$t_s$ ——稀释倍数；

$m$ ——称取试样的质量，单位为克（ $\text{g}$ ）；

$M_1$ ——钙( $1/2\text{Ca}^{2+}$ )的摩尔质量，单位为克每摩尔（ $\text{g/mol}$ ），（ $M_1=20.04$ ）；

$M_2$ ——镁( $1/2\text{Mg}^{2+}$ )的摩尔质量，单位为克每摩尔（ $\text{g/mol}$ ），（ $M_2=12.15$ ）；

$M_3$ ——钾( $\text{K}^+$ )的摩尔质量，单位为克每摩尔（ $\text{g/mol}$ ），（ $M_3=39.1$ ）；

$M_4$ ——钠( $\text{Na}^+$ )的摩尔质量，单位为克每摩尔（ $\text{g/mol}$ ），（ $M_4=22.99$ ）；

$k$ ——毫摩尔每千克换算为厘摩尔每千克的换算系数，（ $k=10$ ）。

计算结果，交换性钾、交换性钠计算结果表示到小数点后两位，交换性钙、交换性镁计算结果表示到小数点后一位。

## 10 精密度

10.1 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 2 给出的水平范围内，其绝对差值不超过重复性限（ $r$ ），超过重复性限（ $r$ ）的情况不超过 5%，重复性限（ $r$ ）按表 2 所列方程式计算。

10.2 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 2 给出的水平范围内，其绝对差值不超过再现性限（ $R$ ），超过再现性限（ $R$ ）的情况不超过 5%，再现性限（ $R$ ）按表 2 所列方程式计算。

10.3 分析方法精密度见表 2。分析方法精密度数据由 7 家实验室分别对 4 个不同含量水平的土壤样品进行 3 次平行试验确定的。

表2 土壤中交换性钾、交换性钠、交换性钙、交换性镁含量的精密度

单位为 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$

土壤有效态元素	范围和水平 $m$	重复性限 $r$	再现性限 $R$
交换性钾	0.74~1.48	$r=0.0847 m + 0.0034$	$R=0.0038 m + 0.1100$
交换性钠	0.09~0.36	$r=0.0435 m + 0.0017$	$R=0.1641 m + 0.0096$
交换性钙	14.2~17.5	$r=0.0919 m + 0.0288$	$R=0.1970 m - 0.4626$
交换性镁	1.0~3.2	$r=0.0963 m + 0.0032$	$R=0.1003 m + 0.0296$

## 11 质量保证和质量控制

11.1 同一批样品预处理之前，先测定 pH 值，判断土壤是中性、碱性土壤才能用本方法。pH $\geq$ 6.50 为中碱性土。

11.2 粘质土壤或碱化度高的土壤可称 2.0 g，砂质土壤称 5.0 g，砂质土的交换性离子含量较低。

11.3 土壤中存在一定量的游离离子，可通过去乙醇溶液溶解除去，但洗次数不宜太多，以免损失交换性离子，最终以检测无  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  为准。

11.4 标准溶液系列的配制可根据仪器灵敏度及待测元素含量范围适当的调整。

11.5 混合标准系列的配制，基体一定要与方法所用的交换液（0.1 mol/L 的氯化铵）完全一致，以减小基体效应。

11.6 实验所用的器皿、容器均要用去离子水洗至无 Na、Ca 离子。

11.7 ICP-AES 开机后，预热 30 min，使用离子水冲洗管路至少 10 min，以防止 Na 离子对管路的污染。

11.8 样品使用交换液提取后，应立即离心，以防止污染。

11.9 每批样品至少做 2 个空白试样，其测定结果均应低于方法检出限。

11.10 每次分析应建立标准曲线，其相关系数应大于 0.999。每测试完 20 个样品样品，应分析一个标准曲线中间质量浓度点，其测定结果与实际质量浓度值的相对偏差应 $\leq$ 10%，否则应重新建立标准曲线。

11.11 每批样品至少测定 5% 平行双样，样品数量少于 20 个时，应至少测定一个平行双样。交换性钙和钠的平行测定结果的相对相差不大于 10%，不同实验室测定结果的相对相差不大于 25%；交换性镁和钾的平行测定结果的相对相差不大于 10%，不同实验室测定结果的相对相差不大于 20%；交换性盐基总量的平行测定结果的相对相差不大于 10%，不同实验室测定结果的相对相差不大于 25%。

11.12 每 20 个样品或每批次样品至少分析一个与土壤酸碱性相匹配的土壤有证标准物质或实验室质控样品，标准物质测定值需要落在标准物质参考值不确定度可控制范围内。

## 12 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

——试验对象；

——所使用的标准（包括发布或出版年号）；

- 所使用的方法（如果标准中包括几个方法）；
- 结果；
- 试验过程观察到的异常现象；
- 试验日期。

## 附录 A

(资料性)

## 仪器参考工作条件和背景校正

## A.1 电感耦合等离子体发射光谱仪参考工作条件

电感耦合等离子体发射光谱仪在最佳工作条件下达到下列指标均可使用。焦距 0.38 m，中阶梯光栅 52.6 条/mm，石英棱镜，电荷注入式 (CID) 检测器，512×512 像素，波长范围 175 nm~1050 nm。仪器参考工作条件见表 A.1。

表A.1 参考工作条件

仪器工作参数	仪器工作条件
高频功率	1.15 kw
等离子气流量	15 L/min
辅助气流量	0.5 L/min
雾化气压力	0.20 MPa
蠕动泵转速	50 rpm
观测高度	14 mm
积分时间	长波：15 s；短波：30 s

## A.2 电感耦合等离子体发射光谱仪元素分析谱线及背景校正

为扣除共存元素对各分析元素的干扰，采用干扰元素校正系数法，即求出共存元素对各分析元素的干扰校正系数，计算机根据系统软件自动校正分析结果。使用干扰校正系数，基本上消除了共存元素的谱线干扰。对于背景干扰采用离峰扣背景的办法消除。系统软件由电感耦合等离子体发射光谱仪提供，测量的元素分析线、背景校正及主要干扰元素校正系数见表 A.2。

表A.2 元素分析线、背景校正参考

元素	波长(nm)	级次	截取宽度	截取高度	读出宽度	背景校正
K	766.490	44	25	4	3	左 1
Na	588.995	57	25	4	3	左 1
Ca	422.673	106	15	3	3	右 14
Mg	285.213	121	15	3	3	左 1, 右 14
注1：表中截取宽度、截取高度为待测元素谱图窗口尺寸大小，以像素计。读出宽度为待测元素中心波长处测量区域，宽度大小仍以像素计。						
注2：每台仪器的干扰和背景都不尽相同，此表只做参考。						
注3：元素波长为本文件试验波长，该波长仅供参考。						

## 附 录 B

(资料性)

## 从实验室间试验结果得到的统计数据

## B.1 方法重复性限、再现性限

根据GB/T 6379.2确定了土壤中交换性钾、交换性钠、交换性钙、交换性镁测量方法的重复性限与再现性限，统计分析结果见表A.1~A.4。

表B.1 交换性钾方法重复性限和再现性限统计分析

样品水平	GBW 07494	GBW 07497	GBW 07498	YXT-4
参加实验室数目 ( $p$ )	7	7	7	7
可接受结果 ( $p$ )	7	7	7	7
平均值[ $\text{cmol}(\text{K}^+)/\text{kg}$ ]	0.93	1.48	0.74	0.76
参照值[ $\text{cmol}(\text{K}^+)/\text{kg}$ ]	0.89	1.49	—	—
重复性标准差 $S_r$ [ $\text{cmol}(\text{K}^+)/\text{kg}$ ]	0.02	0.03	0.01	0.02
再现性标准差 $S_R$ [ $\text{cmol}(\text{K}^+)/\text{kg}$ ]	0.07	0.04	0.04	0.02
重复性限 $r$ [ $\text{cmol}(\text{K}^+)/\text{kg}$ ]	0.04	0.08	0.04	0.04
再现性限 $R$ [ $\text{cmol}(\text{K}^+)/\text{kg}$ ]	0.18	0.10	0.11	0.07

表B.2 交换性钠方法重复性限和再现性限统计分析

样品水平	GBW 07494	GBW 07497	GBW 07498	YXT-4
参加实验室数目 ( $p$ )	7	7	7	7
可接受结果 ( $p$ )	7	7	6	7
平均值[ $\text{cmol}(\text{Na}^+)/\text{kg}$ ]	0.09	0.12	0.36	0.28
参照值[ $\text{cmol}(\text{Na}^+)/\text{kg}$ ]	—	—	—	—
重复性标准差 $S_r$ [ $\text{cmol}(\text{Na}^+)/\text{kg}$ ]	0.01	0.01	0.01	0.01
再现性标准差 $S_R$ [ $\text{cmol}(\text{Na}^+)/\text{kg}$ ]	0.01	0.01	0.03	0.01
重复性限 $r$ [ $\text{cmol}(\text{Na}^+)/\text{kg}$ ]	0.02	0.02	0.03	0.03
再现性限 $R$ [ $\text{cmol}(\text{Na}^+)/\text{kg}$ ]	0.02	0.04	0.09	0.03

表B.3 交换性钙方法重复性限和再现性限统计分析

样品水平	GBW 07494	GBW 07497	GBW 07498	YXT-4
参加实验室数目 ( $p$ )	7	7	7	7
可接受结果 ( $p$ )	7	7	7	7
平均值[ $\text{cmol}(1/2\text{Ca}^{2+})/\text{kg}$ ]	17.5	17.2	14.2	15.1

表B.3 交换性钙方法重复性限和再现性限统计分析(续)

样品水平	GBW 07494	GBW 07497	GBW 07498	YXT-4
参照值[cmol (1/2Ca <sup>2+</sup> ) /kg]	—	—	—	—
重复性标准差 $S_r$ [cmol (1/2Ca <sup>2+</sup> ) /kg]	0.3	0.4	0.2	0.3
再现性标准差 $S_R$ [cmol (1/2Ca <sup>2+</sup> ) /kg]	0.7	0.7	0.6	0.4
重复性限 $r$ [cmol (1/2Ca <sup>2+</sup> ) /kg]	0.9	1.1	0.6	1.0
再现性限 $R$ [cmol (1/2Ca <sup>2+</sup> ) /kg]	2.1	2.0	1.7	0.9

表B.4 交换性镁方法重复性限和再现性限统计分析

样品水平	GBW 07494	GBW 07497	GBW 07498	YXT-4
参加实验室数目 ( $p$ )	7	7	7	7
可接受结果 ( $p$ )	6	7	7	7
平均值[cmol (1/2Mg <sup>2+</sup> ) /kg]	1.0	1.8	2.1	3.2
参照值[cmol (1/2Mg <sup>2+</sup> ) /kg]	1.2	1.5	—	—
重复性标准差 $S_r$ [cmol (1/2Mg <sup>2+</sup> ) /kg]	0.0	0.1	0.0	0.1
再现性标准差 $S_R$ [cmol (1/2Mg <sup>2+</sup> ) /kg]	0.1	0.1	0.1	0.2
重复性限 $r$ [cmol (1/2Mg <sup>2+</sup> ) /kg]	0.0	0.1	0.1	0.3
再现性限 $R$ [cmol (1/2Mg <sup>2+</sup> ) /kg]	0.2	0.3	0.2	0.5

## B.2 方法正确度评估

按照GB/T6379.4规定的方法,对土壤中交换性钾、交换性钠、交换性钙、交换性镁测量方法正确度进行了统计评估,置信区间( $\delta-AS_R \leq \delta \leq \delta+AS_R$ )包含0,测量方法的偏倚在置信水平 $\alpha=5\%$ 下不显著,统计分析结果见表A.5。

表B.5 方法正确度统计结果

单位为cmol(+)/kg

成分	标准物质编号	$\bar{y}$	$\mu$	$S_r$	$S_R$	$\gamma$	$A$	$\delta$	$\delta-AS_R$	$\delta+AS_R$	不确定度
交换性钾	GBW 07494	0.93	0.89	0.02	0.07	4.30	0.73	0.04	-0.01	0.09	0.10
	GBW 07497	1.48	1.49	0.03	0.04	1.21	0.55	-0.01	-0.03	0.01	0.07
交换性镁	GBW 07494	1.0	1.2	0.0	0.1	5.8	0.8	-0.2	-0.3	-0.1	0.3
	GBW 07497	1.8	1.5	0.1	0.1	1.8	0.7	0.3	0.2	0.4	0.1

注:  $\bar{y}$  为测定平均值;  $\mu$  为标准物质推荐值;  $\gamma=S_R/S_r$ ,  $S_R$  为再现性标准差,  $S_r$  为重复性标准差;  
 $A=1.96\sqrt{\frac{n(\gamma^2-1)+1}{\gamma^2 pn}}$ ,  $n$  为单位测定次数,  $p$  为可接受结果的实验室数;  
 $\delta$  为测量方法的偏倚;  $\delta-AS_R$ ,  $\delta+AS_R$  为置信区间。