ICS 13.080.10
CCS B 11

DB65

新 疆 维 吾 尔 自 治 区 地 方 标 准

DB 65/T 4631.8—2023

土壤检测方法 有效态元素的测定 第8部分：有效硫含量的测定

Soil testing methods—Determination of available elements
—Part 8:Method for determination of soil available sulphur

××××－ ××－ ××发布 ××××－ ××－ ××实施

新疆维吾尔自治区市场监督管理局 发 布

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 1
5　试剂和材料 2
6　仪器和设备 2
7　样品 2
8　试验步骤 2
9　试验数据处理 3
10　精密度 3
11　质量保证和质量控制 4
12　试验报告 4
附录A　（资料性）　仪器参考工作条件 5
附录B　（资料性）　从实验室间试验结果得到的统计数据 6

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8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：有效钼含量的测定

——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 8 部分：有效硫含量的测定

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有效硫的原理、试剂和材料、仪器和设备、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、碱性土壤中有效硫含量的测定。当称样量为10.00 g，浸提液体积为50 mL时：有效硫方法检出限为1.0 mg/kg，测定下限为2.6 mg/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 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

土壤有效硫 soil available sulphur

土壤中能被植物直接吸收利用的硫。在本文件规定的条件下能够被氯化钙溶液浸提出来的硫。

4　原理

土壤样品用氯化钙溶液浸提。浸提后过滤的溶液可使用电感耦合等离子体发射光谱直接测定有效硫含量。

5 试剂和材料

5.1 分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，所用水符合 GB/T 6682 规定的二级水用水要求。
5.2 氯化钙溶液（1.5 g/L）：称取 1.50 g 氯化钙（$CaCl_2$）溶于 1 L 水中。
5.3 硫酸根标准溶液（$\rho(SO_4^{2-})$=1000 mg/L）：称取 16.30 8 g 优级纯硫酸钾溶于水中，定容至 1000 mL，此为含硫酸根 1000 mg/L 的标准贮备溶液，或购买相同浓度的有证标准物质。
5.4 氩气：纯度大于或等于 99.99 %。

6 仪器和设备

6.1 单标线容量瓶、单标线吸量管应符合 GB/T 12806、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 恒温振荡器：能够在 20 ℃～25 ℃控温，振荡器频率在 160 r/min～200 r/min 可调。
6.5 浸取瓶：100 mL～250 mL 带盖塑料瓶。

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污染和待测元素损失。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

称取通过2 mm筛的风干土样（7.2）10.00 g（精确至0.01 g）于浸取瓶（6.5）中，准确加入50 mL氯化钙浸提剂（5.2）。在（22.5 ±2.5 ）℃振荡频率（180 ±20） r/min振荡1 h，过滤。滤液备上机测定。

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 标准溶液的配制

SO_4^{2-}标准溶液：由1000 mg/L标准贮备溶液（5.3），按照表1的浓度，用标准贮备液逐级稀释，配制标准系列：在标准溶液中加入适量的氯化钙配制成1.5 g/L氯化钙介质。

表1　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
SO_4^{2-}标准系列（mg/L）	0.00	1.00	10.00	50.00	100.00	1000.00
稀释倍数	0	1000	100	20	10	1

8.5　测定

按照仪器参考工作条件见附录A，所选参数使用电感耦合等离子体发射光谱法测定标准系列及样品滤液，同时做流程空白，用分析软件进行数据处理，得到分析结果。若样品滤液中SO_4^{2}含量超过标准曲线最高点2/3时，分取部分滤液用氯化钙浸提剂（5.2）稀释10倍以上后重新测定。

9　试验数据处理

按下式计算土壤中有效硫的含量ω_S，结果以硫计，以毫克每千克（mg/kg）表示。

$$\omega_S = \frac{\rho VKD}{mW_{dm}}$$

式中：

ρ ——从校准曲线上查得SO_4^{2-}的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——氯化钙浸提剂体积，单位为毫升（mL）；

K ——SO_4^{2-}对S的系数，(K=0.3333)；

D ——稀释倍数，（D=定容体积毫升数/分取滤液体积毫升数）；

m ——土壤样品质量，单位为克（g）；

W_{dm}——土壤干物质含量，单位为百分含量（%）。

计算结果表示到整数位。

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 7 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　方法精密度

单位为mg/kg

分析项目	范围和水平 m	重复性限 r	再现性限 R
有效硫	24～6761	r=0.0269 m -0.1968	R=0.0981 m -1.3548

11　质量保证和质量控制

11.1　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。

11.2　每次分析应建立标准曲线，相关系数应大于 0.999。每测试完 20 个样品，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≤10 %，否则应重新建立标准曲线。

11.3　每 20 个样品或每批样品至少测定 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，两次平行测定结果允许相对偏差应≤5 %；当有效硫测定结果小于 10 倍检出限时，允许相对偏差应≤10 %。

11.4　每 20 个样品或每批次样品至少分析一个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

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

元素	波长(nm)	级次	截取宽度	截取高度	读出宽度	背景校正
S	182.036	485	15	3	3	左 1

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：元素波长为本实验室试验波长，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确定了土壤中有效硫测量方法的重复性限与再现性限，统计分析结果见表B.1。

表 B.1 重复性限和再现性限统计分析

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（mg/kg）	24	39	6761	208
标准值（mg/kg）	23	38	6300	—
重复性标准差 S_r（mg/kg）	0	1	182	3
再现性标准差 S_R（mg/kg）	1	1	663	9
重复性限 r（mg/kg）	1	3	508	9
再现性限 R（mg/kg）	2	3	1857	24

B.2　方法正确度评估

按照GB/T 6379.4规定的方法，对土壤中有效硫测量方法正确度进行了统计评估，置信区间($\delta-AS_R \leqslant \delta \leqslant \delta+AS_R$)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B.2。

表 B.2 正确度统计结果

单位为mg/kg

成分	标准物质编号	$\bar{y}$	μ	S_r	S_R	γ	A	δ	δ-AS_R	δ+AS_R	不确定度
有效硫	GBW 07494	24	23	0	1	1.5	0.6	1	1	1	2
	GBW 07497	39	38	1	1	1.3	0.6	1	0	2	3
	GBW 07498	6761	6300	182	663	3.7	0.7	461	-18	940	700

注：$\bar{y}$ 为测定平均值；μ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；

$A=1.96\sqrt{\dfrac{n(\gamma^2-1)+1}{\gamma^2 pn}}$，$n$ 为单位测定次数，p 为可接受结果的实验室数；

δ 为测量方法的偏倚；δ-AS_R，δ+AS_R 为置信区间。