《土壤中有效态多元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

根据江西省农业农村厅工作任务安排，由江西省农业科学院农产品质量安全与标准研究所，承担“土壤中有效态多元素的测定 电感耦合等离子体质谱法”标准的制定工作。

（二）起草单位

江西省农业科学院农产品质量安全与标准研究所

（三）编写人员及分工

制定任务下达后，我单位立即成立了标准制定工作小组，制定了制标工作实施方案，进行了分工落实。标准制定过程主要由江西省农业科学院农产品质量安全与标准研究所等单位的人员参与资料收集、调研、技术验证、标准起草、征求意见等工作。

表 1. 主要起草人员信息及任务分工

姓名	工作单位	项目分工
张标金	江西省农业科学院农产品质量安全与标准研究所	主持
昌晓宇	江西省农业科学院农	方法开发和文本编制

	产品质量安全与标准研究所	
涂田华	江西省农业科学院农产品质量安全与标准研究所	参与方法开发
胡亮	江西省地质调查勘查院	参与方法开发
丁丽莉	江西省地质调查勘查院	参与方法开发
胡丽芳	江西省农业科学院农产品质量安全与标准研究所	参与方法开发

（四）主要工作过程

任务正式下达后，为了保证《土壤中有效态多元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》标准的制定质量，我们成立了标准制订工作小组，制定了实施方案，明确了工作职责和各项工作完成的时间要求。对标准的内容及条款进行了初步确定。主要职责和工作分工如下：组长作为项目负责人负责组织实施和协调，制定实施方案，主持起草标准征求意见稿的初稿，形成送审稿和报批稿；参与制标人员负责调研，材料收集分析、文本编制等工作。主要工作过程如下：

2023 年 5 月，完成标准修订相关资料的收集、检索。

2023 年 6 月-9 月，通过试验探索，确定标准的参数。

2023 年 10 月，草拟标准征求意见稿，写出编制说明初稿。

2023 年 12 月，完成初稿、编制说明及意见汇总进行会议讨论。

2024 年 4 月，完成标准的验证等工作。

1. 起草阶段：制标组前期采集硒、镉含量都较高的土壤，通过查阅文献资料，分别以 0.5mol/L KH_2PO_4；EDTA(0.05 mol/L EDTA-2Na)；AB-DTPA[1 mol/L NH_4HCO_3-0.005 mol/L DTPA(pH 7.6)]； AB-DTPA [1 mol/ L NH_4HCO_3-0.05 mol/ L DTPA]；0.1 mol/L KH_2PO_4-0.1 mol/L K_2HPO_4；0.2 mol/L HOAC-0.5 mol/L NH_4OAC-0.005 mol/L DTPA 提取剂，提取土壤有效态硒、有效态镉等，采用电感耦合等离子体质谱法检测，与 NY/T 3420-2019《土壤有效硒的测定》、GB/T 23739-2009《土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法》、DB32/T 1614-2010《土壤中有效态铅、镉、铜、锌含量的测定 TCLP 浸提-原子吸收光谱法》等标准方法的有效硒、有效镉等检测结果进行对比，筛选出适合的提取剂，准确测定土壤有效态多元素。

2. 征求意见阶段（综述征求意见对象，以及采纳、未采纳、部分采纳的意见处理情况）

制标组广泛收集科研机构、标准制定等多个相关领域的专家意见，共向 x 家单位发出征求意见搞（函）x 份，收到回函 x 份，其中 x 位专家提出修改建议 x 条。标准制定工作小组对专家意见进行了汇总讨论，最终确定其中 x 条建议进行采纳，x 条建议不采纳。初稿几经修

改，在征求吸纳多位专家意见后，形成送审稿。

3. 审查阶段（未经审查的不写本部分）

4. 报批阶段（未报批的不写本部分）

二、标准编制原则和确定标准主要内容的依据

（一）编制原则

1、规范性

标准编制过程中遵循科学、合理、可行的原则，力求做到规范、统一。严格遵循国家有关方针、政策、法规和规章，严格执行强制性国家标准和行业标准。

本文件的结构和格式按照 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》的规定起草。

2、先进性、时效性、科学性、合理性和可行性

在制定该标准时，保证技术参数先进，技术内容合理，技术路线可行。标准的检测项目是根据已颁布相关国标、行标、地标和国际组织等进行确定。根据我省的土壤现状，广泛征求科研机构、标准制定等多个相关领域的意见，同时，利用实验室检测数据的基础上，制定切实可靠、广泛应用的标准，更好地确保标准的先进性、时效性、科学性、合理性、可行性。

3、实用性和指导性

在对本文件实施宣贯和应用的基础上，广泛征求使用单位的意见建议，更加合理、有针对性的完善、设置文件内容，确保文件内容具体、明确，具有可操作性、实用性和指导性。

（二）研究背景

土壤是人类赖以生存和发展的重要基础，近几十年来，随着经济发展，人类对土地资源开发利用强度的增加，工业排放和不合理的耕作、施肥方式都对土壤中的元素环境水平造成了重要影响，尤其是重金属元素的累积对农业安全和人类生活构成了严重威胁。镉、砷、铅、铬等元素是常见的重金属元素，重金属污染过的土壤不但会影响农作物的生长，更关乎到人类的生命健康安全。微量元素在作物体内含量虽少，但它对植物的生长发育起着至关重要的作用，是植物体内酶或辅酶的组成部分，具有很强的专一性，是作物生长发育不可缺少的和不可相互替代的。因此当植物缺乏任何一种微量元素的时候，生长发育都会受到抑制，导致减产和品质下降。硒是人体必需的微量元素，大量临床研究结果表明，硒在防治大骨节病和克山病、防癌抗癌、抗衰老以及提高人体免疫力等方面具有重要作用，被称为“生命的神奇元素”和“长寿元素”。有效态金属元素是植物转化土壤中金属元素的主要形式，现今土壤有效态金属元素含量的检测方法不够高效准确。随着国家生态文明建设的大力推进和第三次全国土壤普查行动的开展实施，建立快速、高效的测定土壤中有效态多元素含量的方法则显得至关重要。

现今施行有效态多元素检测标准主要为《土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法》（GB/T 23739-2009）规定了土壤中有效态镉的原子吸收光谱测定方法。适用于土壤中有效态镉的测定，运用 DTPA 能迅速与镉离子生成水溶性化合物原理提取土壤中有效镉，利用原子

吸收光谱进行测定；《NYT890 土壤有效态锌、锰、铁、铜含量的测定二乙三胺五乙酸（DTPA）浸提法》（NYT890-2004）规定了采用二乙三胺五乙酸（DTPA）浸提剂提取土壤中有效态锌、锰、铁、铜，以原子吸收分光光度法或电感耦合等离子体发射光谱法加以定量测定的方法；《酸性土壤中有效镉的测定》（DB35/T 860-2008）规定了用氯化钙提取-石墨炉原子吸收分光光度计测定土壤中有效镉的方法，适用于 pH＜6.5 的酸性土壤及 pH6.5-7.0 的土壤;《土壤中有效态铅、镉、铜、锌含量的测定 TCLP 浸提-原子吸收光谱法》（DB32/T 1614-2010）规定了测定土壤中有效态镉含量的浸提方法,并以原子吸收光谱法加以定量测定的试验方法，适用于不同 pH 土壤中有效态镉含量的测定；《农产品产地土壤重金属镉有效态提取梯度扩散薄膜（DGT）法》（DB52/T 1465-2019）规定了采用梯度扩散薄膜（DGT）方法提取农产品产地土壤重金属镉（Cd）有效态的材料、试剂与仪器设备 、提取步骤、质量与控制和计算方法，适用于农产品产地土壤；《土壤有效硒的测定 氢化物发生原子荧光光谱法》（NY/T 3420-2019 ）规定了氢化物发生原子荧光光谱仪测定土壤有效硒的方法，适用于土壤有效硒含量的测定；《土壤中 4 种有效砷和 4 种有效硒的测定 液相色谱-原子荧光法》（DB42/T 2032-2023）规定了测定土壤中 4 种有效砷和 4 种有效硒的液相色谱-原子荧光方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、准确度、质量保证和质量控制、废物处理、注意事项等内容，适用于土壤中硒酸根、亚硒酸根、硒代胱氨酸、硒代蛋氨酸等 4 种有效硒的测

定；《土壤中有效态铁、锰、铜、锌的测定电感耦合等离子体质谱法》（DB12T1269-2023）规定了土壤中有效态铁、锰、铜、锌的电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）测定方法的原理、试剂和材料、仪器和设备、分析步骤、结果计算，精密度及准确度。

现行有效标准中主要应用传统的重金属分析检测方法：原子吸收光谱法、液相色谱-原子荧光法、原子荧光光谱法，但由于这些方法仪器灵敏度低、光谱干扰严重、多元素不能同时分析等缺点，导致其在实际分析检测中不能较好地应用。近几年随着电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法的快速发展，其在土壤及相关领域检测中由于其检出限低、干扰小、灵敏度高、多元素能同时分析、操作方便等优点受到了广泛的关注和应用。

碳酸氢铵(NH4HCO3)-DTPA(AB-DTPA)浸提剂是 1997 年由 Soltanpour 等提出并在国际上比较流行的土壤有效态元素的分析方法，它较好地包容了多种浸提剂的优势，较大限度的提高了混合浸提时的提取效率和多组分测定的准确性，各组分的分离测定率较好，且相互影响较小，是一种比较有发展潜力的多组分分析方法，利用上述浸提剂及电感耦合等离子体质谱法进行土壤中有效态多元素测定，研究形成本标准。

（三）方法研究报告

1. 方法研究目标

（1）本标准规定了等离子体质谱（ICP-MS）测定土壤中有效态多元素（Cu、Fe、Zn、Mn、Pb、As、Cr、Se、Cd、Ni）的方法。

（2）本标准适用于土壤中有效态多元素（Cu、Fe、Zn、Mn、Pb、As、Cr、Se、Cd、Ni）含量的测定。

（3）本标准方法检出限、精密度、准确度等均能满足壤中有效态多元素（Cu、Fe、Zn、Mn、Pb、As、Cr、Se、Cd、Ni）的测定需要。

2.方法原理

样品经处理后,待测液引入电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS），与工作曲线中个元素的特征谱线所对应的信号响应值相对照，得出各元素的含量。

3.试剂和材料

除非另有说明，分析中所使用的试剂均为优级纯，实验用水为新制备的超纯水，电阻率不低于 18.2Ω·cm。浓硝酸、氨水、二乙三胺五乙酸（DTPA）、碳酸氢铵等药品均符合国家相关标准。液氩或高纯氩气纯度应不低于 99.999%。

多元素贮备液，浓度为 1000 mg/L 或 100 mg/L，应具有国家认证并授予标准物质证书。钪、锗、铟、铑、铼、铋等内标元素贮备液，浓度为 1000 mg/L），应具有国家认证并授予标准物质证书。

4 仪器和设备

电感耦合等离子体质谱仪： PerkinElmer NexION 1000G，电子天平：力辰 FA1004 感量 0.1mg，石墨消解仪：博科 BJPX-SMS6，震荡水浴锅:博迅,离心机:日立 CR-GIII,超纯水仪:Milli-Q EQ 7008。

5 样品

采集硒、镉含量都较高的土壤，按照《土壤环境监测技术规范标

准》（HJ/T 166-2004）进行土壤样品的采样和制备。制备过程中应防止样品污染。

6 分析步骤

6.1 标准溶液配制及标准曲线

准确吸取 1.00mL 多元素标准溶液（1000 μg/mL），置于 100 mL 容量瓶中，用 2%硝酸溶液稀释至刻度，摇匀，配制成混合标准使用液，4℃保存备用。此溶液每毫升相当于 0.01mg 多元素。再将上述混合标准使用液逐级稀释成不同浓度系列标准溶液，待测。铑内标元素贮备液用 2%硝酸溶液稀释至 200μg/L。

表 1　多元素标准溶液浓度　　单位：μg/L

元素	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	浓度 9
多元素	1.0	3.0	5.0	10.0	20.0	80.0	200.0	400.0	800.0

6.2 试样分析

土壤中有效态硒、镉提取主要为浸提法，浸提剂的选择是土壤中有效硒、镉检测的关键。样品预处理方法的选择时，根据查找文献及相关标准确定，采用浸提方式进行土壤中有效态多元素的提取，浸提液采用 0.5mol/L KH2PO4；EDTA(0.05 mol/L EDTA-2Na)；AB-DTPA[1 mol/L NH4HCO3-0.005 mol/L DTPA(pH 7.6)]； AB-DTPA [1 mol/ L

NH4HCO3-0.05 mol/ L DTPA]；0.1 mol/L KH2PO4-0.1 mol/L K2HPO4；0.2 mol/L HOAC-0.5 mol/L NH4OAC-0.005 mol/L DTPA 6种常用提取剂，提取土壤有效态硒、有效态镉。采用湿法消解进行样品预处理，比较不同处理方法及检测条件的检测结果，确定本标准拟采用的样品预处理方法及条件。本标准以土壤中全硒质量控制物质（RMU067a）土壤中镉分析标准物质（RMH-A242）为参考标准。几种浸提液提取结果如下。

表 2　样品 Se 分析结果

样品	KH_2PO_4		EDTA		AB-DTPA 0.005 mol/ L		AB-DTPA 0.05 mol/ L		KH_2PO_4- K_2HPO_4		HOAC- NH_4OAC- DTPA	
	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%
1	0.0573	0.0997	0.0401	0.0275	0.0602	0.0173	0.0881	0.0060	0.0420	0.0330	0.0283	0.0211
2	0.0118	0.1808	0.0420	0.0565	0.0720	0.0864	0.1075	0.0348	0.0555	0.0414	0.0337	0.0252
3	0.0103	0.0496	0.0419	0.0268	0.0930	0.0057	0.2127	0.0921	0.0564	0.0216	0.0440	0.0529
4	0.0703	0.0123	0.0856	0.0612	0.2249	0.0297	0.3019	0.0507	0.1422	0.0193	0.0683	0.0269
5	0.0245	0.0110	0.0536	0.0025	0.1465	0.0826	0.2542	0.0198	0.1266	0.0095	0.0620	0.0455
6	0.0252	0.1410	0.0646	0.0475	0.1679	0.0667	0.2699	0.0118	0.1187	0.0802	0.0550	0.0731

表 3　样品 Cd 分析结果

样品	KH2PO4		EDTA		AB-DTPA 0.005 mol/ L		AB-DTPA 0.05 mol/ L		KH2PO4- K2HPO4		HOAC- NH4OAC- DTPA	
	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%
1	0.0154	0.0431	0.0989	0.0363	0.1228	0.0422	0.1406	0.0197	0.0119	0.0765	0.0965	0.0500
2	0.0100	0.2197	0.1060	0.0677	0.1437	0.0196	0.1499	0.0544	0.0208	0.0357	0.0926	0.1866
3	0.0060	0.1035	0.0469	0.0136	0.0783	0.6992	0.2199	0.0203	0.0122	0.1323	0.1034	0.0434
4	0.0232	0.0375	0.2154	0.0080	0.2726	0.0330	0.2959	0.0776	0.0133	0.0816	0.2327	0.0423
5	0.0064	0.1493	0.0867	0.0829	0.1063	0.0575	0.1438	0.0168	0.0088	0.1301	0.1008	0.0389
6	0.0166	0.0723	0.1898	0.0884	0.2755	0.0168	0.3188	0.0725	0.0256	0.0166	0.2244	0.0501

表 4　样品 Zn 分析结果

样品	KH_2PO_4		EDTA		AB-DTPA 0.005 mol/ L		AB-DTPA 0.05 mol/ L		KH_2PO_4- K_2HPO_4		HOAC- NH_4OAC-DTPA	
	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%
1	0.0725	0.0124	1.4112	0.1174	1.2656	0.0452	1.8627	0.0466	0.1754	0.0065	1.1979	0.1230
2	0.1528	0.0100	1.9161	0.0371	1.5171	0.0639	2.7833	0.1592	0.2206	0.0193	0.9884	0.0832
3	0.4821	0.0177	1.0704	0.0394	1.6584	0.0642	2.1658	0.1830	0.2285	0.0116	0.9524	0.1521
4	0.4241	0.0135	4.5853	0.1500	2.0933	0.0654	2.8373	0.0732	0.0523	0.0049	1.6460	0.0852
5	0.5252	0.0144	1.5108	0.0484	0.6985	0.0139	0.9813	0.1060	0.2695	0.0115	1.2950	0.0445
6	0.5475	0.0375	2.0257	0.1741	2.5896	0.1888	3.7693	0.1367	0.3603	0.0066	2.3583	0.1367

表 5　样品 Mn 分析结果

样品	KH_2PO_4		EDTA		AB-DTPA 0.005 mol/ L		AB-DTPA 0.05 mol/ L		KH_2PO_4- K_2HPO_4		HOAC- NH_4OAC-DTPA	
	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%
1	16.7720	1.4145	80.9093	6.1162	28.7389	1.8782	35.9375	0.7879	4.6248	1.9096	69.2295	0.6167
2	25.0172	0.3024	114.0386	3.3725	52.5660	0.7274	67.3646	2.9962	13.9322	0.3517	43.4219	0.8090
3	34.8261	2.1541	97.4817	5.1454	45.3400	1.3956	55.9705	9.2240	13.6292	0.4415	87.7548	4.4131
4	21.0347	2.3683	142.0038	5.0108	40.6785	1.8003	39.6665	0.8301	7.3264	0.2361	76.5855	1.2404
5	16.1015	0.7903	33.7789	0.2525	17.5548	0.9772	22.1094	1.8863	4.0430	0.1791	32.9522	2.4564
6	19.4636	0.6055	35.7608	0.8414	32.5521	1.1133	38.7302	1.1854	6.1976	0.1225	41.6981	2.1942

表 6　样品 Cu 分析结果

样品	KH_2PO_4		EDTA		AB-DTPA 0.005 mol/ L		AB-DTPA 0.05 mol/ L		KH_2PO_4- K_2HPO_4		HOAC- NH_4OAC- DTPA	
	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%
1	0.1012	0.0060	3.8647	0.1993	4.0946	0.1436	5.3040	0.1832	0.2729	0.0089	3.3074	0.2622
2	0.1147	0.0055	6.1427	0.2330	5.3195	0.1412	8.2053	0.2516	0.3812	0.0176	2.2769	0.1442
3	0.1317	0.0119	2.4968	0.0663	4.2547	0.1315	5.7824	0.3777	0.2457	0.0093	2.6325	0.2437
4	0.1866	0.0120	7.6947	0.3577	6.3928	0.3144	7.2157	0.1534	0.4134	0.0368	4.6864	0.0613
5	0.1647	0.0010	2.1515	0.6752	2.6949	0.1293	3.7077	0.2134	0.1786	0.0098	2.4647	0.0947
6	0.1568	0.0115	3.8219	0.2604	6.5824	0.3198	8.5736	0.2893	0.3949	0.0266	4.3732	0.2486

表 7　样品 Fe 分析结果

样品	KH_2PO_4		EDTA		AB-DTPA 0.005 mol/ L		AB-DTPA 0.05 mol/ L		KH_2PO_4- K_2HPO_4		HOAC- NH_4OAC- DTPA	
	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%
1	68.8132	3.3615	187.9753	7.2142	286.4008	14.7235	349.5225	4.8677	8.1822	0.1162	98.3373	8.0572
2	16.0800	0.3649	343.1532	11.4253	502.9729	13.3217	700.2690	49.9253	7.6470	0.2275	86.1209	1.2763
3	12.5659	0.9816	114.3807	3.7623	302.3254	1.0275	371.7945	23.9552	5.8151	0.7218	84.9169	4.2147
4	11.9426	0.3978	307.3910	11.6427	290.3423	8.3678	307.5004	17.2913	4.1559	0.2450	125.6802	3.6548
5	9.4878	0.303	124.680	4.4481	201.920	5.5959	253.202	13.158	3.567	0.164	92.9219	2.279

		8	1		5		4	4	8	3		7
6	9.8852	0.2582	183.3206	4.2559	471.5539	11.8618	595.1618	10.5243	5.8476	0.2721	169.1022	9.0834

表 8　样品 Pb 分析结果

样品	KH_2PO_4		EDTA		AB-DTPA 0.005 mol/ L		AB-DTPA 0.05 mol/ L		KH_2PO_4- K_2HPO_4		HOAC- NH_4OAC- DTPA	
	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%
1	0.0706	0.0074	6.9772	0.1564	6.0119	0.2174	6.8024	0.1112	0.1145	0.0064	6.2546	0.3927
2	0.0859	0.0056	12.1646	0.5144	9.5341	0.1211	11.9130	0.7742	0.1350	0.0045	4.5570	0.1431
3	0.1472	0.0059	5.6232	0.2788	9.9260	0.1169	10.0004	0.5211	0.1273	0.0132	6.7344	0.5948
4	0.0734	0.0074	17.2542	0.4834	8.0572	0.2257	7.5606	0.1169	0.0323	0.0029	6.6856	0.3441
5	0.0820	0.0056	4.2137	0.2348	4.0443	0.1488	4.3911	0.2497	0.0529	0.0096	4.3830	0.1364
6	0.0921	0.0032	5.8548	0.3208	9.0022	0.3516	10.0975	0.1984	0.1293	0.0045	7.1680	0.3432

表 9　样品 As 分析结果

样品	KH_2PO_4		EDTA		AB-DTPA 0.005 mol/ L		AB-DTPA 0.05 mol/ L		KH_2PO_4- K_2HPO_4		HOAC- NH_4OAC- DTPA	
	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%
1	0.6123	0.1098	0.1138	0.0334	0.2368	0.0331	0.3528	0.0362	0.4293	0.0072	0.0962	0.0312
2	0.7526	0.0852	0.2261	0.0074	0.4194	0.0048	0.7185	0.0324	0.7104	0.0108	0.1483	0.0166
3	0.7462	0.0667	0.1153	0.0049	0.4068	0.0245	0.5263	0.0333	0.6268	0.0236	0.1679	0.0174
4	1.0909	0.1950	0.3138	0.0114	0.4591	0.0186	0.5873	0.0338	0.9057	0.0035	0.1490	0.0278
5	0.8069	0.0023	0.1239	0.0136	0.1801	0.0085	0.2478	0.0129	0.3571	0.0217	0.0991	0.0144
6	0.8243	0.0292	0.1041	0.0159	0.4055	0.0274	0.4904	0.0125	0.6523	0.0624	0.2075	0.0220

表 10　样品 Cr 分析结果

样品	KH_2PO_4		EDTA		AB-DTPA 0.005 mol/ L		AB-DTPA 0.05 mol/ L		KH_2PO_4- K_2HPO_4		HOAC- NH_4OAC-DTPA	
	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%
1	0.3205	0.0134	0.0618	0.0071	0.2929	0.0139	0.6963	0.0685	0.0735	0.0118	0.1379	0.0159
2	0.2489	0.0043	0.0749	0.0171	0.4098	0.0130	1.1232	0.0544	0.1490	0.0081	0.1078	0.0031
3	0.3421	0.0380	0.0415	0.0082	0.4048	0.0198	1.0836	0.0875	0.1107	0.0019	0.1678	0.0137
4	0.3255	0.0213	0.1754	0.0027	0.3096	0.0150	0.6661	0.0381	0.1038	0.0031	0.1665	0.0070
5	0.3634	0.0103	0.0448	0.0113	0.2216	0.0103	0.7205	0.0525	0.0966	0.0072	0.2006	0.0067
6	0.2826	0.0196	0.0472	0.0045	0.4145	0.0412	0.9262	0.0084	0.1292	0.0052	0.1766	0.0080

表 11　样品 Ni 分析结果

样品	KH_2PO_4		EDTA		AB-DTPA 0.005 mol/ L		AB-DTPA 0.05 mol/ L		KH_2PO_4- K_2HPO_4		HOAC- NH_4OAC- DTPA	
	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%	mg/kg	RSD%
1	0.1370	0.0036	0.7081	0.0490	0.5983	0.0177	0.9449	0.0442	0.0568	0.0063	0.6534	0.1220
2	0.1439	0.0047	1.1489	0.0420	0.9493	0.0193	1.5054	0.0647	0.1081	0.0019	0.5545	0.0685
3	0.1577	0.0038	0.3623	0.0224	0.5677	0.0057	0.8989	0.0625	0.0663	0.0019	0.4023	0.0617
4	0.2460	0.0028	1.7631	0.0722	0.9999	0.0621	1.3541	0.0314	0.0932	0.0044	1.0005	0.0535
5	0.1831	0.0058	0.3243	0.0255	0.3412	0.0172	0.5061	0.0345	0.0808	0.0067	0.4430	0.0256
6	0.2655	0.0373	0.8626	0.0199	1.3589	0.0537	1.9163	0.0521	0.1326	0.0097	1.0952	0.1228

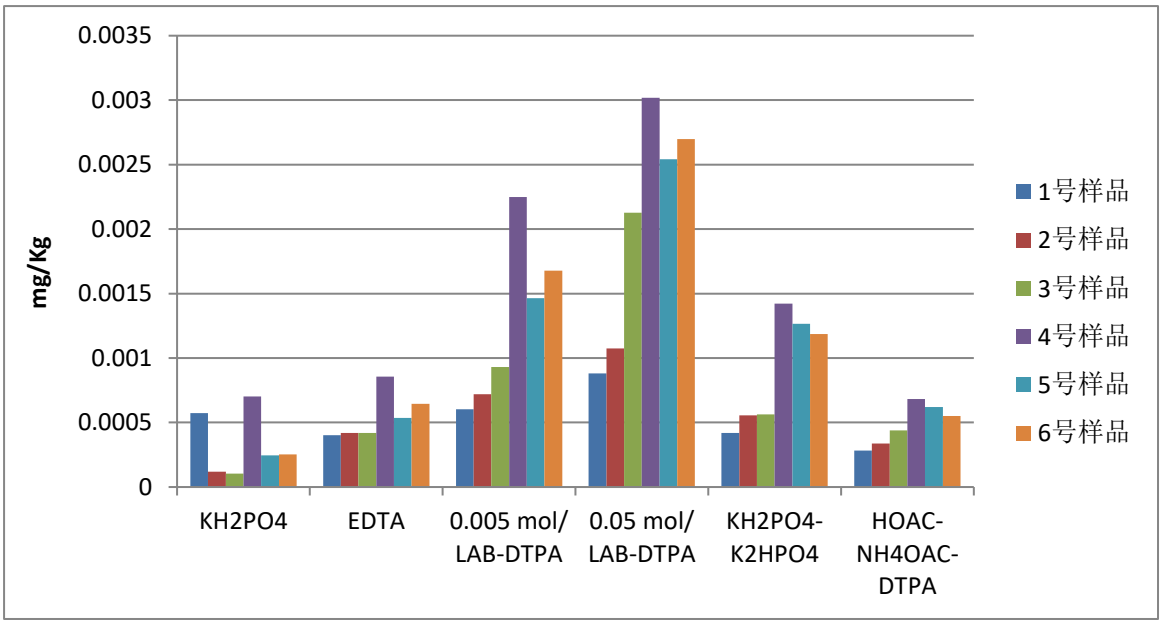

图 1　不同浸提液前处理不同样品有效硒含量

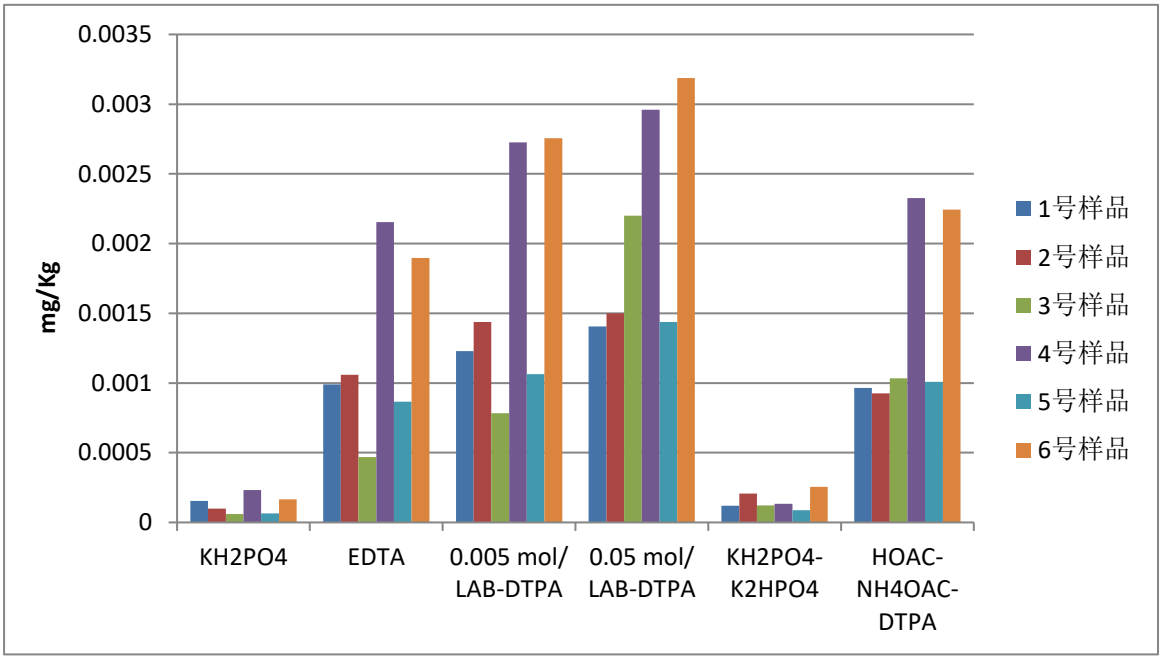

图 2　不同浸提液前处理不同样品有效镉含量

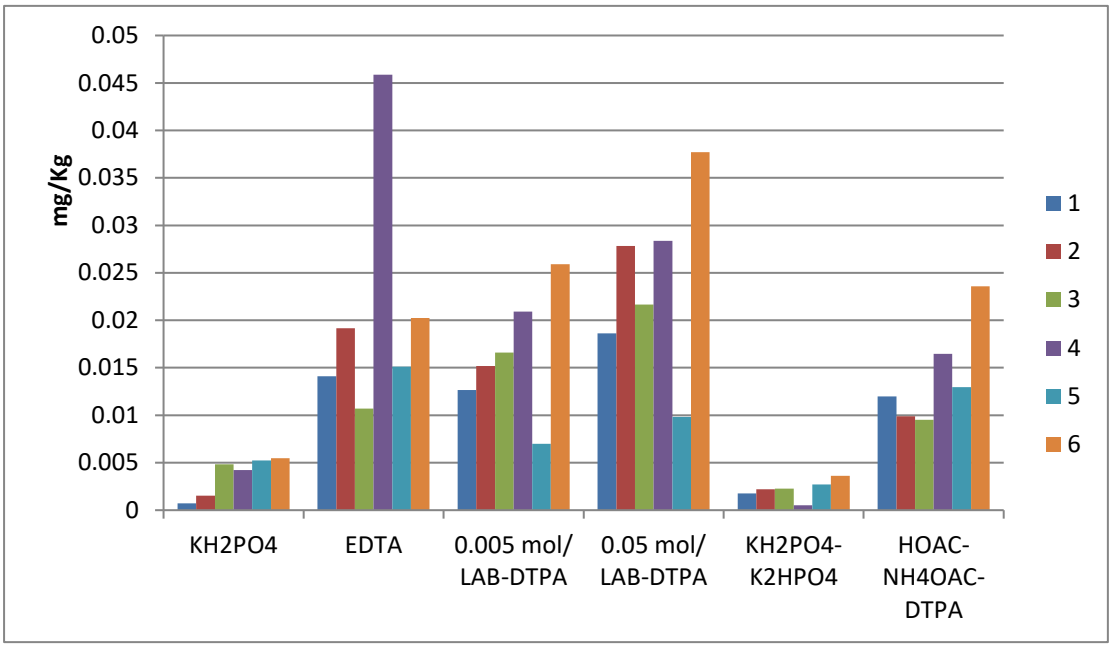

图 3　不同浸提液前处理不同样品有效锌含量

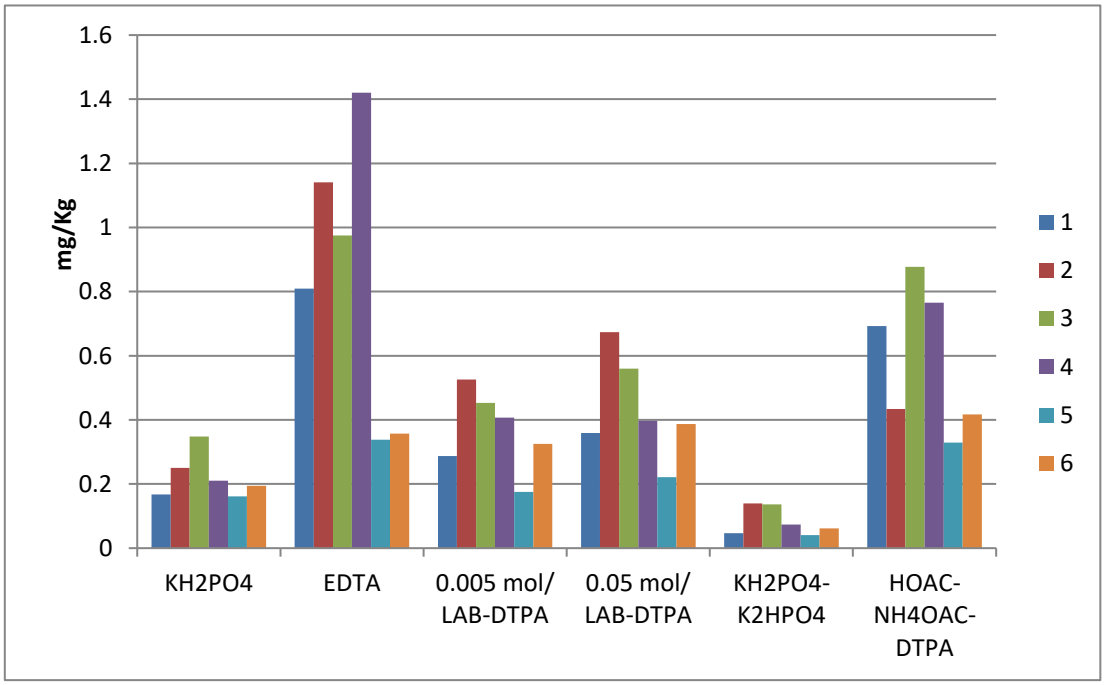

图 4　不同浸提液前处理不同样品有效锰含量

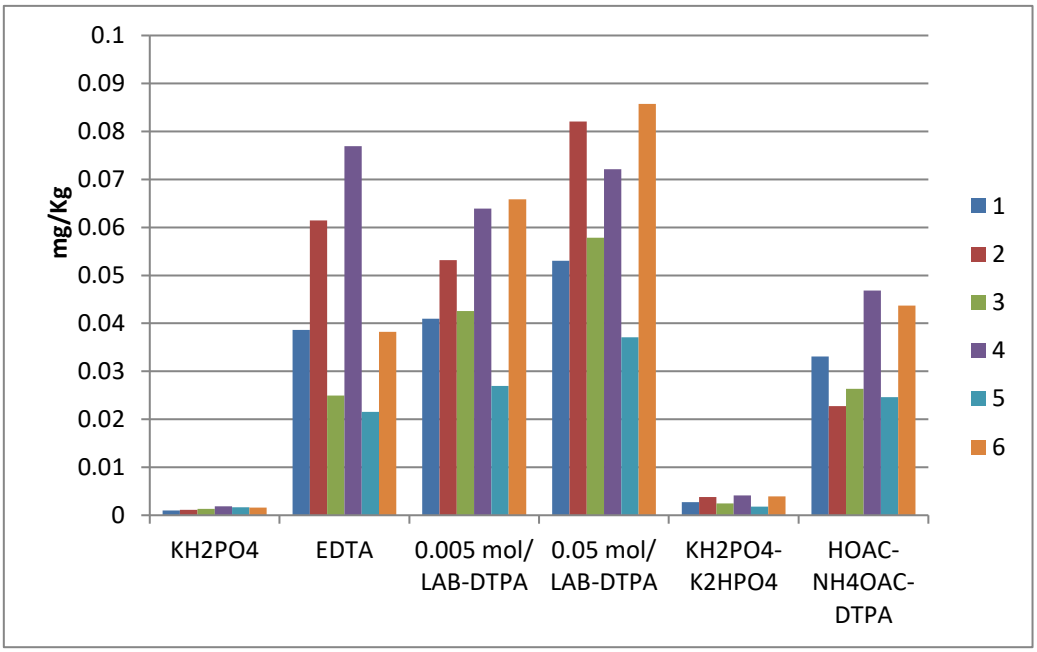

图 5　不同浸提液前处理不同样品有效铜含量

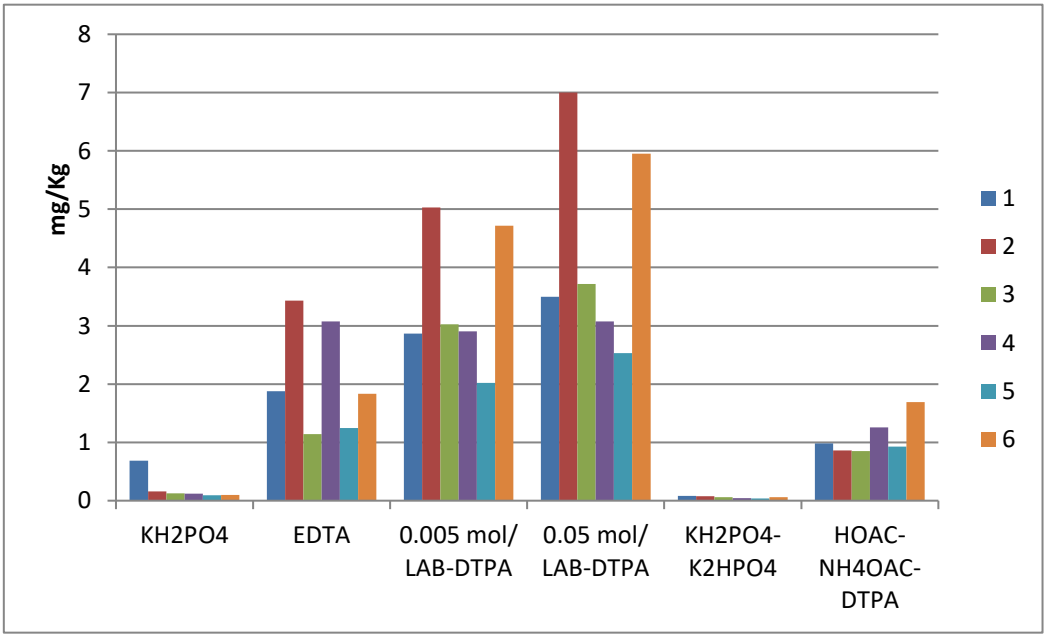

图 6　不同浸提液前处理不同样品有效铁含量

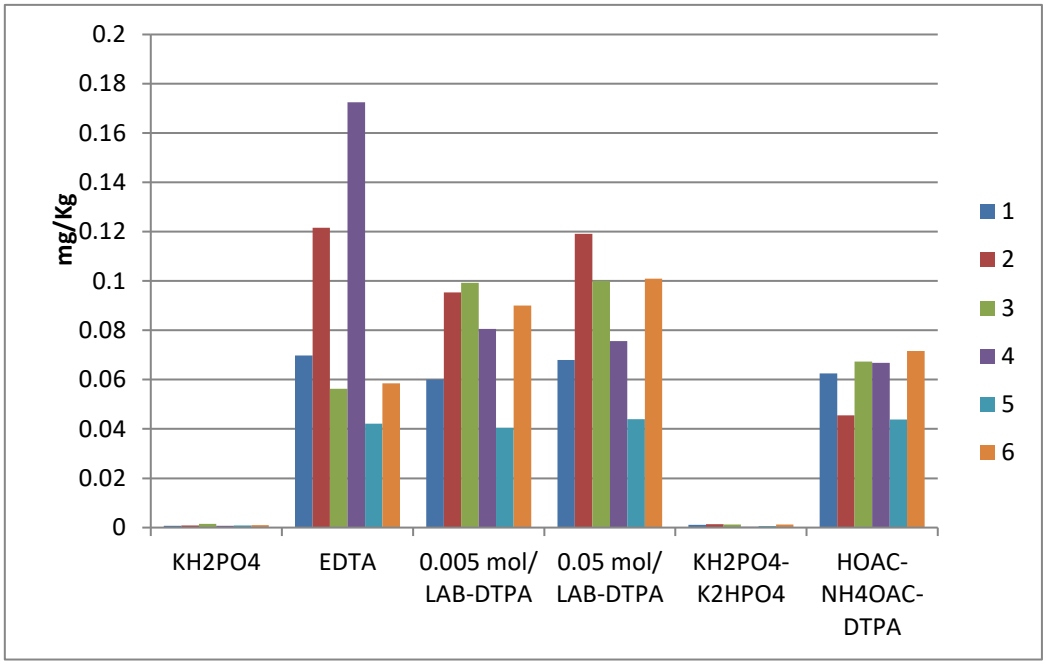

图 7　不同浸提液前处理不同样品有效铅含量

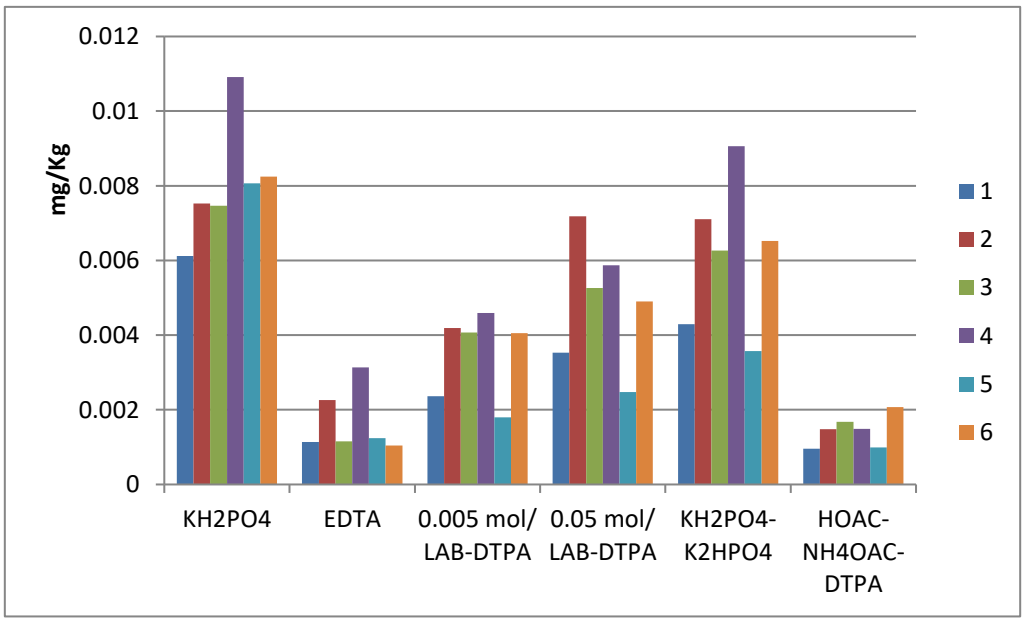

图 8　不同浸提液前处理不同样品有效砷含量

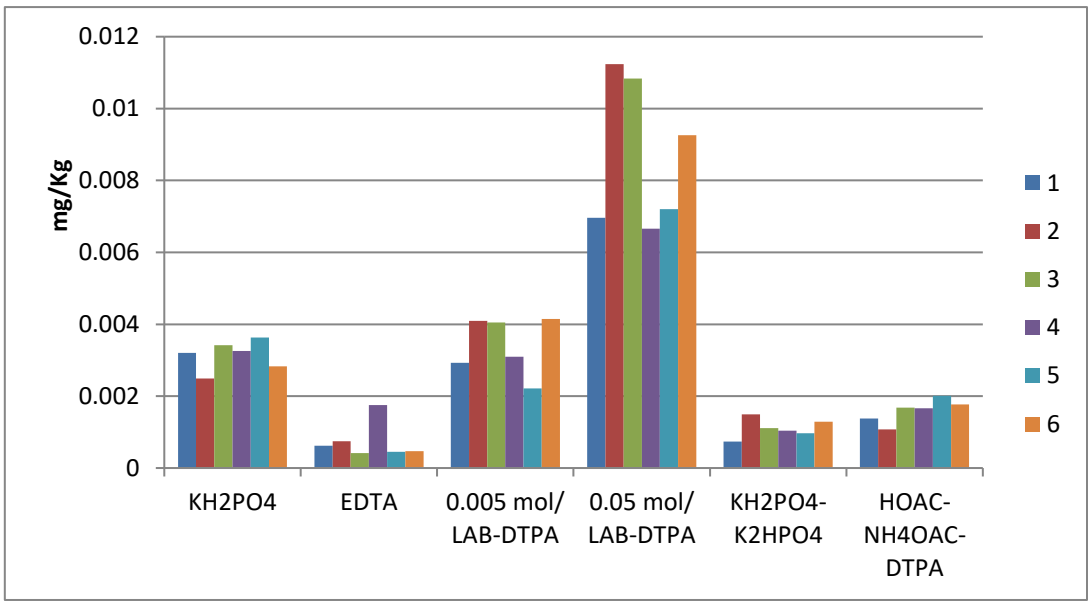

图 9　不同浸提液前处理不同样品有效铬含量

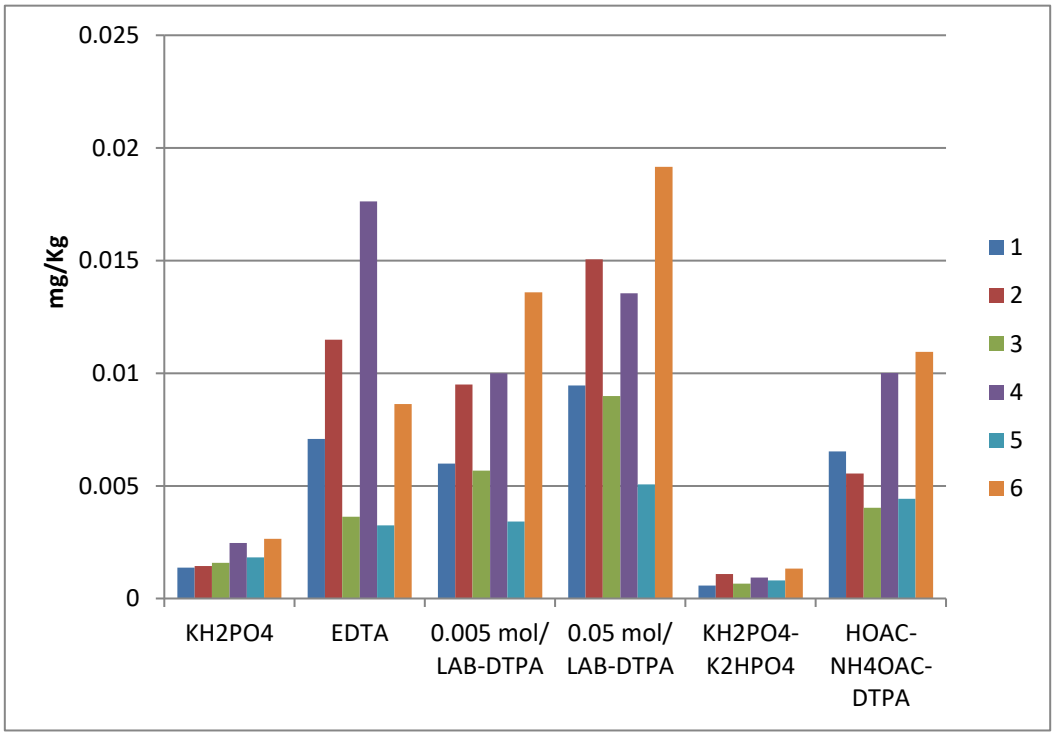

图 10　不同浸提液前处理不同样品有效镍含量

从实验结果分析得出 0.05 mol/ L AB-DTPA 溶液对土壤中有效硒、有效镉、有效铁、有效铜、有效铅、有效铬、有效镍提取效果优于其他 5 种浸提剂。

根据《土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法》（GB/T 23739-2009）、《NYT890 土壤有效态锌、锰、铁、铜含量的测定二乙三胺五乙酸（DTPA）浸提法》（NYT890-2004）、《土壤有效硒的测定 氢化物发生原子荧光光谱法》（NY/T 3420-2019 ）对样品中的有效铅、有效镉、有效铜、有效铁、有效锌、有效锰、有效硒进行测定，与本标准中实验结果进行比较结果如表 12 所示。

表 12　有效态元素测定比较结果

元素	方法	枫林-1	枫林-2	枫林-3	下坊-1	下坊-2	下坊-3
Pb（mg/kg）	ICP	6.8024	11.9130	10.0004	7.5606	4.3911	10.0975
	国家标准	2.3026	2.6879	2.6354	1.1727	2.2507	2.8257
Cd（mg/kg）	ICP	0.1406	0.1499	0.2199	0.2959	0.1438	0.3188
	国家标准	0.1193	0.1219	0.0743	0.1869	0.0989	0.2747
Cu(mg/Kg)	ICP	5.3040	8.2053	5.7824	7.2157	3.7077	8.5736
	行业标准	1.9721	1.1451	2.0946	1.4837	1.4518	1.3222
Fe(mg/Kg)	ICP	349.5225	700.2690	371.7945	307.5004	253.2024	595.1618
	行业标准	19.4967	23.6076	48.0007	22.2691	39.5001	43.7768
Zn(mg/Kg)	ICP	1.8627	2.7833	2.1658	2.8373	0.9813	3.7693
	行业标准	0.6145	0.2451	0.9448	0.5446	0.5966	0.4951
Mn(mg/Kg)	ICP	35.9375	67.3646	55.9705	39.6665	22.1094	38.7302

	行业标准	11.2264	8.1133	16.6017	14.6690	20.1620	28.3425
Se(mg/Kg)	ICP	0.0881	0.1075	0.2127	0.3019	0.2542	0.2699
	行业标准	0.05139	0.04868	0.04623	0.21722	0.193887	0.1695

与国家及行业标准对比结果显示，本标准中使用方法测定的有效铅、有效镉、有效铜、有效铁、有效锌、有效锰与有效硒含量较高，提取效果较好。每次实验均以标准物质含量作为质量控制，标准物质元素测定比较结果如表 13 所示，检测数据均与在标准物质含量范围内。

表 13　标准物质元素测定比较结果

名称	测定值 (mg/Kg)	测定值平均数 (mg/Kg)	标准值(mg/Kg)
Se 标准物质-1	0.5026	0.5369	0.496±0.047
Se 标准物质-2	0.5712		
Cd 标准物质-1	4.3972	4.1694	3.84±0.4
Cd 标准物质-2	3.9416		

6.3 仪器分析条件的选择

本实验采用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS,型号）进行分析。按照以下仪器参数进行分析实验。

表 14 ICP-MS 仪器工作条件

高频发射功率	1600 W	雾化器	高盐/同心雾化器
雾化器流量	1.2 L/min	取样锥/截取锥	镍/铂锥
辅助气流量	1.2 L/min	采样深度	8 mm～10 mm
甲烷流量	0.5 L/min	采集模式	跳峰
氦气流量	3.5 L/min	采集时间	15s
等离子体流量	15 L/min	每峰测定点数	1～3
雾化室温度	2 ℃	重复次数	2～3

ICP-MS 检测模式选择时，土壤样品，样品组成成分复杂，相关基体干扰较大，标准模式下测定时，存在比较严重的多原子离子干扰，测定过程中存在背景变高，测定检出限受到影响。甲烷模式（Methane DRC），在 ICP-MS 的碰撞池中引入甲烷与多原子干扰离子发生碰撞，消除轻质量元素所产生的多原子离子的干扰。本标准中采用甲烷模式对有效硒与有效镉进行分析，其他有效态元素采用 KED 模式检测能得出较好的结果。

6.4 结果计算与表示

待测元素的含量按式计算：$X = \frac{(\rho-\rho 0)\times V\times f}{m\times 1000}$

式中：

X ———试样中待测元素含量，单位为毫克每千克或毫克每升

（mg/kg 或 mg/L）；

ρ ———试样溶液中被测元素质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

ρ0———试样空白液中被测元素质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

V ———试样消化液定容体积，单位为毫升（mL）；

f ———试样稀释倍数；

m ———试样称取质量，单位为克（g）；

1000 ———换算系数。

计算结果保留三位有效数字

6.5 方法学考察

6.5.1 方法检出限和测定下限

重复测定空白溶液 11 次，取 3 倍标准偏差值为相应方法的检出限，3 倍检出限即为测定下限。本标准的方法检出限和测定下限如表 15，满足实验要求。

表 15　元素的检出限及测定下限

		空白1	空白2	空白3	空白4	空白5	空白6	空白7	空白8	空白9	空白10	空白11	平均值	标准偏差	检出限	测定下限
As	μg/L	-0.222	-0.188	-0.197	-0.110	-0.174	-0.159	-0.158	-0.147	-0.202	-0.166	-0.182	-0.173	0.029	0.087	0.261
	cps	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	/	/
Cr	μg/L	0.027	0.015	0.029	0.033	0.017	0.025	0.015	0.019	0.017	0.016	0.028	0.022	0.006	0.019	0.057
	cps	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	/	/
C	μg/	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.03	-0.03	-0.04	-0.04	-0.01	-0.02	-0.02	-0.02	0.007	0.022	0.066

u	L	0	7	7	2	3	6	0	0	7	6	7	8			
	cps	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	/	/
Fe	μg/L	-4.821	-4.854	-5.563	-5.557	-5.260	-6.271	-6.487	-5.966	-4.921	-4.954	-5.363	-5.456	0.553	1.658	4.974
	cps	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	0.000	/	/
Mn	μg/L	-0.207	-0.227	-0.228	-0.225	-0.224	-0.241	-0.251	-0.278	-0.267	-0.247	-0.228	-0.238	0.020	0.060	0.179
	cps	0.000	0.000	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	0.000	0.000	-0.001	0.000	/	/
Ni	μg/L	-0.019	-0.010	-0.024	-0.024	-0.024	-0.027	-0.022	-0.013	-0.019	-0.010	-0.024	-0.020	0.006	0.017	0.051

	cps	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	/	/
Pb	μg/L	0.091	0.090	0.078	0.068	0.084	0.083	0.078	0.068	0.090	0.080	0.078	0.081	0.008	0.023	0.068
	cps	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	/	/
Zn	μg/L	-0.450	-0.518	-0.436	-0.447	-0.464	-0.497	-0.491	-0.471	-0.444	-0.528	-0.436	-0.471	0.031	0.094	0.283
	cps	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	0.000	/	/

表 16　Se 与 Cd 的检出限及测定下限

试样	Se		Cd	
	μg/L	Net Intensity (cps)	μg/L	Net Intensity (cps)
空白 1	0.009	0.001	0.011	0.000
空白 2	0.003	0.000	0.000	0.000
空白 3	0.004	0.000	0.001	0.000
空白 4	0.008	0.001	0.000	0.000
空白 5	0.010	0.001	0.004	0.001
空白 6	0.005	0.000	0.009	0.000
空白 7	0.001	0.001	0.003	0.000
空白 8	0.004	0.001	0.001	0.001
空白 9	0.002	0.000	0.003	0.001
空白 10	0.005	0.000	0.001	0.000
空白 11	0.004	0.000	0.004	0.001
平均值	0.005	0.000	0.003	0.000
标准偏差	0.00268	0.00032	0.003416	0.0003628
检出限	0.0080		0.01025	
测定下限	0.0242		0.0307	

连续进行 11 次空白溶液测试，计算各元素的检出限及测定下限，该方法 As 最低检出限浓度为 0.087 μg/L、测定下限为 0.261 μg/L，

Cr 最低检出限浓度为 0.019 μg/L、测定下限为 0.057 μg/L，Cu 最低检出限浓度为 0.022 μg/L、测定下限为 0.066 μg/L，Fe 最低检出限浓度为 1.658 μg/L、测定下限为 4.974 μg/L，Mn 最低检出限浓度为 0.060 μg/L、测定下限为 0.179 μg/L，Ni 最低检出限浓度为 0.017 μg/L、测定下限为 0.051 μg/L，Pb 最低检出限浓度为 0.023 μg/L、测定下限为 0.068 μg/L，Zn 最低检出限浓度为 0.094 μg/L、测定下限为 0.283 μg/L，Se 最低检出限浓度为 0.0080 μg/L、测定下限为 0.0268 μg/L，Cd 最低检出限浓度为 0.0242 μg/L、测定下限为 0.0307 μg/L。

当土壤称样量为 0.5g 时，土壤中有效 As 最低检出限浓度 0.0087mg/kg、定量下限为 0.0261mg/kg，土壤中有效 Cr 最低检出限浓度 0.0019mg/kg、定量下限为 0.0057mg/kg，土壤中有效 Cu 最低检出限浓度 0.0022mg/kg、定量下限为 0.0066mg/kg，土壤中有效 Fe 最低检出限浓度 0.166mg/kg、定量下限为 0.497mg/kg，土壤中有效 Mn 最低检出限浓度 0.0060mg/kg、定量下限为 0.0179mg/kg，土壤中有效 Ni 最低检出限浓度 0.0017mg/kg、定量下限为 0.0051mg/kg，土壤中有效 Pb 最低检出限浓度 0.0023mg/kg、定量下限为 0.0068mg/kg，土壤中有效 Zn 最低检出限浓度 0.0094mg/kg、定量下限为 0.0283mg/kg，土壤中有效 Se 最低检出限浓度 0.0008mg/kg、定量下限为 0.0024mg/kg，土壤中有效 Cd 最低检出限浓度 0.0024mg/kg、定量下限为 0.0031mg/kg。

6.5.2 方法精密度测试数据

以进行 5.00 μg/L 及 80.00 μg/L 多元素标准样品进行 12 次重复测试计算该方法下的各元素精密度，如表所示。

表 17　As 精密度测试数据

平行号	5.0μg/L	Net Intensity(cps)	80.0μg/L	Net Intensity(cps)
1	5.073	0.002	80.885	0.028
2	5.035	0.002	80.855	0.028
3	5.065	0.002	80.875	0.028
4	5.063	0.002	80.642	0.028
5	5.004	0.002	80.793	0.028
6	5.056	0.002	80.422	0.027
7	5.013	0.002	80.642	0.028
8	5.049	0.002	80.870	0.028
9	5.081	0.002	80.469	0.027
10	5.067	0.002	80.670	0.027
11	5.087	0.002	80.009	0.027
12	5.022	0.002	80.713	0.028
平均值	5.051	0.002	80.654	0.028
标准偏差	0.027	0.000	0.255	0.001

相对标准偏差	0.005	0.087	0.003	0.019

表 18　Cr 精密度测试数据

平行号	5.0μg/L	Net Intensity(cps)	80.0μg/L	Net Intensity(cps)
1	5.042	0.017	80.101	0.265
2	4.999	0.017	80.132	0.266
3	5.024	0.017	80.756	0.268
4	5.050	0.017	80.005	0.262
5	5.000	0.017	80.389	0.267
6	4.990	0.017	80.429	0.267
7	5.071	0.017	80.151	0.265
8	4.999	0.017	80.186	0.266
9	5.066	0.017	80.755	0.268
10	5.009	0.017	80.741	0.268
11	5.002	0.017	80.043	0.262
12	5.005	0.017	80.261	0.265
平均值	5.022	0.017	80.329	0.266
标准偏差	0.029	0.000	0.283	0.002
相对标准偏差	0.006	0.012	0.004	0.008

表 19　Cu 精密度测试数据

平行号	5.0μg/L	Net Intensity(cps)	80.0μg/L	Net Intensity(cps)
1	5.024	0.014	79.977	0.305
2	5.056	0.014	80.464	0.322
3	4.995	0.013	80.546	0.324
4	5.054	0.014	80.562	0.325
5	5.032	0.014	80.868	0.335
6	5.072	0.014	80.436	0.323
7	5.001	0.014	80.296	0.319
8	5.035	0.014	79.981	0.306
9	5.027	0.014	80.580	0.329
10	5.050	0.014	80.137	0.316
11	5.077	0.014	80.543	0.324
12	5.013	0.014	80.304	0.322
平均值	5.036	0.014	80.391	0.321
标准偏差	0.026	0.000	0.264	0.009
相对标准偏差	0.005	0.021	0.003	0.027

表 20　Fe 精密度测试数据

平行号	5.0μg/L	Net Intensity(cps)	80.0μg/L	Net Intensity(cps)
1	5.047	0.000	80.302	0.003
2	5.077	0.000	79.803	0.002
3	5.077	0.000	80.501	0.003
4	5.077	0.000	80.869	0.004
5	5.077	0.000	80.046	0.003
6	5.082	0.000	79.924	0.003
7	5.042	0.000	80.176	0.004
8	5.052	0.000	80.231	0.004
9	5.040	0.000	80.450	0.004
10	5.075	0.000	80.412	0.004
11	5.043	0.000	80.515	0.004
12	5.047	0.000	80.728	0.004
平均值	5.061	0.000	80.330	0.004
标准偏差	0.017	0.000	0.315	0.001
相对标准偏差	0.003	0.375	0.004	0.174

表 21　　Mn 精密度测试数据

平行号	5.0μg/L	Net Intensity(cps)	80.0μg/L	Net Intensity(cps)
1	5.088	0.004	80.445	0.171
2	5.024	0.004	80.081	0.171
3	5.093	0.004	80.641	0.172
4	5.072	0.004	79.949	0.170
5	5.066	0.004	79.918	0.170
6	5.043	0.004	79.966	0.170
7	5.009	0.004	80.540	0.171
8	5.090	0.004	80.332	0.171
9	5.043	0.004	80.559	0.172
10	5.017	0.004	80.437	0.170
11	5.083	0.004	79.990	0.170
12	5.055	0.004	80.099	0.171
平均值	5.057	0.004	80.246	0.171
标准偏差	0.030	0.000	0.272	0.001
相对标准偏差	0.006	0.038	0.003	0.004

表 22　Ni 精密度测试数据

平行号	5.0μg/L	Net Intensity(cps)	80.0μg/L	Net Intensity(cps)
1	5.018	0.023	79.945	0.089
2	5.012	0.022	80.281	0.092
3	5.050	0.023	80.037	0.089
4	5.089	0.023	80.091	0.090
5	5.072	0.023	79.988	0.089
6	5.076	0.023	80.685	0.092
7	5.026	0.023	80.499	0.092
8	5.042	0.023	80.729	0.092
9	5.030	0.023	80.216	0.091
10	5.020	0.023	79.987	0.089
11	5.060	0.024	80.186	0.089
12	5.097	0.023	80.361	0.092
平均值	5.049	0.023	80.251	0.091
标准偏差	0.029	0.000	0.270	0.001
相对标准偏差	0.006	0.014	0.003	0.016

表 23　　Pb 精密度测试数据

平行号	5.0μg/L	Net Intensity(cps)	80.0μg/L	Net Intensity(cps)
1	5.033	0.046	80.137	1.170
2	5.060	0.048	80.016	1.170
3	5.032	0.046	80.407	1.171
4	5.034	0.046	80.314	1.172
5	5.064	0.048	80.458	1.173
6	5.067	0.048	80.799	1.174
7	5.002	0.045	79.984	1.170
8	5.004	0.046	80.471	1.171
9	5.015	0.046	80.668	1.173
10	5.051	0.047	80.243	1.172
11	5.015	0.046	80.534	1.173
12	5.090	0.048	80.632	1.173
平均值	5.039	0.047	80.389	1.172
标准偏差	0.028	0.001	0.258	0.001
相对标准偏差	0.006	0.025	0.003	0.001

表 24　Zn 精密度测试数据

平行号	5.0μg/L	Net Intensity(cps)	80.0μg/L	Net Intensity(cps)
1	5.052	-0.030	80.016	0.039
2	5.086	-0.030	80.245	0.044
3	5.047	-0.030	80.121	0.043
4	5.009	-0.030	80.070	0.040
5	5.074	-0.030	80.670	0.044
6	5.072	-0.030	79.885	0.038
7	5.030	-0.030	80.657	0.043
8	5.012	-0.030	80.722	0.043
9	5.086	-0.030	80.040	0.040
10	5.020	-0.030	80.794	0.044
11	5.002	-0.030	80.456	0.043
12	5.091	-0.030	80.732	0.043
平均值	5.048	-0.030	80.367	0.042
标准偏差	0.033	0.000	0.337	0.002
相对标准偏差	0.007	0.005	0.004	0.055

表 25　Cd 与 Se 精密度测试数据

平行号	Cd		Se	
	5.0μg/L	Net Intensity(cps)	5.0μg/L	Net Intensity(cps)
1	5.382	2.783	5.000	0.017
2	4.998	2.721	5.368	0.019
3	4.999	2.722	5.009	0.017
4	5.073	2.782	5.118	0.018
5	5.058	2.778	5.199	0.018
6	4.992	2.689	5.095	0.018
7	4.996	2.720	5.006	0.017
8	4.996	2.720	5.095	0.018
9	4.999	2.722	5.099	0.018
10	4.995	2.691	5.052	0.017
11	4.993	2.690	5.024	0.017
12	5.000	2.738	5.017	0.017
平均值	5.040	2.730	5.090	0.018
标准偏差	0.111	0.034	0.106	0.000
相对标准偏差	0.022	0.013	0.021	0.027

进行 5.00 μg/L 及 80.00 μg/L 多元素标准样品进行 12 次重复测试计算相对标准偏差，计算各元素仪器精密度，As 为 0.5%、0.3%，Cr 为 0.6%、0.4%，Cu 为 0.5%、 0.3% Fe 为 0.3%、0.4% ，Mn 为 0.6%、0.3% ，Ni 为 0.6%、0.3%，Pb 为 0.6%、0.3% ，Zn 为 0.7%、0.4% ，Cd 为 2.2% ，Se 为 2.1%。

6.5.3 土壤样品加标测试数据

以有证样品为例，在称样后添加 5mg/L 亚硒酸标准溶液 5μL 进行标准样品加标测试，计算加标回收率，如表 26 所示。

表 26　Se 实际样品加标测试数据

平行号	1 号样		2 号样	
	ug/L	回收率%	ug/L	回收率%
1	22.33	97.82	22.40	98.14
2	23.07	101.06	22.72	99.51
3	23.19	101.58	23.15	101.39
4	22.73	99.59	22.44	98.30
5	22.57	98.87	22.32	97.78
6	22.51	98.63	22.23	97.37
7	22.51	98.59	22.93	100.43
平均值	22.7029	99.45	22.5976	98.99
	该标准物质的硒元素含量本次实验以 22.8287 ug/L 计 回收率分布范围 97.37%~101.58%，中位数 98.75% 总体平均加标回收率 99.22%			

通过在有效态多元素提取过程中加入定量的亚硒酸钠标准溶液，进行加标回收实验，回收率分布范围97.37%~101.58%，中位数98.75%，总体平均加标回收率99.22%。

三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果；

1.验证分析

以相关有效态元素检测标准文件等为蓝本，确定全土壤中有效态多元素的测定 电感耦合等离子体质谱法的整体结构。与江西省地质调查勘查院、谱尼测试集团等单位多位专家进行探讨及实验研究，确定土壤中有效态多元素的测定 电感耦合等离子体质谱法的条件，拟定标准草案。针对标准的适用性和可操作性，江西省地质调查勘查院、谱尼测试集团对标准的可行性进行验证。

2.预期的经济效果

近几年随着电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法的快速发展，其在土壤及相关领域检测中由于其检出限低、干扰小、灵敏度高、多元素能同时分析、操作方便等优点受到了广泛的关注和应用。通过本标准的实施，能够增加土壤中有效态多元素的检测方式，提升土壤中有效态多元素的检测效率，推进我国农业及相关产业发展。

四、标准涉及的相关知识产权说明；

无。

五、采用国际标准的程度与水平的简要说明，与现行有关法律法规和

强制性标准的关系；

本标准制定过程中未采用国际标准。

本标准与现行法律、法规和强制性标准没有冲突。

六、重大意见分歧的处理经过和依据；

本标准在编写过程中无意见分歧情况。

七、其他应予说明的事项。

无。