



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 804-2016

土壤 8 种有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子 体发射光谱法

Soil - Determination of bioavailable form of eight elements – Extraction with buffered DTPA solution/Inductively coupled plasma optical emission spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2016-06-24发布

2016-08-01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 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰和消除.....	1
6 试剂和材料.....	3
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	4
9 分析步骤.....	4
10 结果计算与表示.....	5
11 精密度和准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	6
13 废物处理.....	6
14 注意事项.....	6
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浸提测定土壤中铜、铁、锰、锌、镉、钴、镍、铅共 8 种有效态元素的电感耦合等离子体发射光谱法。

本标准首次发布。

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、四川省环境监测总站、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 2016 年 6 月 24 日发布。

本标准自 2016 年 8 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤 8 种有效态元素的测定

二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法

1 适用范围

本标准规定了用二乙烯三胺五乙酸（DTPA）浸提测定土壤中有效态元素的电感耦合等离子体发射光谱法。

本标准适用于土壤中铜（Cu）、铁（Fe）、锰（Mn）、锌（Zn）、镉（Cd）、钴（Co）、镍（Ni）、铅（Pb）共 8 种有效态元素的测定。

当取样量为 10.0 g，浸提液体积为 20 ml 时，本方法的检出限和测定下限见表 1。

表 1 方法检出限和测定下限（mg/kg）

元素	铜	铁	锰	锌	镉	钴	镍	铅
方法检出限	0.005	0.04	0.02	0.04	0.007	0.02	0.03	0.05
测定下限	0.02	0.16	0.08	0.16	0.028	0.08	0.12	0.2

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。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 土壤有效态元素

土壤中在植物生长期能够被植物根系吸收的元素，即在本标准规定的条件下能够被 DTPA 缓冲溶液浸提出来的土壤中的元素。

4 方法原理

用二乙烯三胺五乙酸-氯化钙-三乙醇胺（DTPA-CaCl₂-TEA）缓冲溶液浸提出土壤中的各有效态元素，用电感耦合等离子体发射光谱仪测定其含量。

试样由载气带入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体，目标元素在等离子体火炬中被气化、电离、激发并辐射出特征谱线。在一定浓度范围内，其特征谱线强度与元素的浓度成正比。

5 干扰和消除

5.1 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重叠干扰，表 2 为待测元素在建议分析波长下的主要光谱干扰。使用仪器自带的校正软件或干扰系数法来校正光谱干扰，当存在单元素干扰时，可按公式（1）求得干扰系数。

$$K_t = \frac{(Q' - Q)}{Q_t} \quad (1)$$

式中： K_t ——干扰系数；

Q' ——在分析元素波长位置测得的含量， $\mu\text{g/L}$ ；

Q ——分析元素的含量， $\mu\text{g/L}$ ；

Q_t ——干扰元素的含量， $\mu\text{g/L}$ 。

通过配制一系列已知干扰元素含量的溶液，在分析元素波长的位置测定其 Q' ，根据公式（1）求出 K_t ，然后进行人工扣除或计算机自动扣除。连续背景干扰一般用仪器自带的扣除背景的方法消除。注意不同仪器测定的干扰系数会有区别。

表 2 待测元素的主要光谱干扰

待测元素	波长/nm	干扰元素	待测元素	波长/nm	干扰元素
Cu	324.754	Fe、Al、Ti、Mo		214.438	Fe
	327.396				
Fe	239.924	Cr、W	Cd	226.502	Fe、Ni、Ti、Ce、K、Co
	240.488	Mo、Co、Ni		228.806	As、Co、Sc
	259.940	Mo、W	Co	228.616	Ti、Ba、Cd、Ni、Cr、Mo、Ce
	261.762	Mg、Ca、Be、Mn		230.768	Fe、Ni
Mn	257.610	Fe、Mg、Al、Ce	Ni	238.892	Al、Fe、V、Pb
	293.306	Al、Fe		231.604	Fe、Co
Zn	202.548	Co、Mg		221.647	W
	206.200	Ni、La、Bi	Pb	220.353	Fe、Al、Ti、Co、Ce、Sn、Bi
	213.856	Ni、Cu、Fe、Ti		283.306	

5.2 非光谱干扰

非光谱干扰主要包括化学干扰、电离干扰、物理干扰及去溶剂干扰等。在实际分析过程中，各类干扰很难截然分开。是否予以补偿和校正，与样品中干扰元素的浓度有关。此外，物理干扰一般由样品的粘滞程度及表面张力变化而致，尤其是样品中含有大量可溶性盐或样品酸度过高，都会对测定产生干扰。消除或降低此类干扰的有效方法是稀释法或基体匹配法（即除目标物外，使用的标准溶液的组分与试样溶液一致）。

6 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试剂。实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水。

6.1 三乙醇胺 ($C_6H_{15}NO_3$): TEA。

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

6.3 二水合氯化钙 ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$):。

6.4 盐酸: $\rho(HCl) = 1.19 \text{ g/ml}$, 优级纯。

6.5 硝酸: $\rho(HNO_3) = 1.42 \text{ g/ml}$, 优级纯。

6.6 盐酸溶液: 1+1, 用盐酸(6.4)配制。

6.7 硝酸溶液: 2+98, 用硝酸(6.5)配制。

6.8 硝酸溶液: 1+1, 用硝酸(6.5)配制。

6.9 浸提液: $c(TEA) = 0.1 \text{ mol/L}$, $c(CaCl_2) = 0.01 \text{ mol/L}$, $c(DTPA) = 0.005 \text{ mol/L}$; pH 值为 7.3。

在烧杯中依次加入 14.92 g (精确至 0.0001 g) 三乙醇胺(6.1), 1.967 g (精确至 0.0001 g) 二乙烯三胺五乙酸(6.2), 1.470 g (精确至 0.0001 g) 二水合氯化钙(6.3), 加入水并搅拌使其完全溶解, 继续加水稀释至约 800 ml, 用盐酸溶液(6.6)调整 pH 值为 7.3 ± 0.2 (用 pH 计测定), 转移至 1000 ml 容量瓶中定容至刻度, 摇匀。

6.10 标准溶液

6.10.1 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 含盐酸溶液(6.6)的标准储备溶液, 溶液的盐酸含量在 1% (v/v) 以上。亦可购买市售有证标准物质。

6.10.2 单元素标准使用液: 分别移取单元素标准储备液(6.10.1)稀释配制。稀释时补加一定量的盐酸溶液(6.6), 使标准使用液的盐酸含量在 1% (v/v) 以上。

6.10.3 多元素标准溶液: $\rho = 200 \text{ mg/L}$, 可稀释单元素标准储备溶液(6.10.1)配制, 稀释时补加一定量的盐酸溶液(6.6), 使标准使用液的盐酸含量在 1% (v/v) 以上。亦可购买市售有证标准物质。

注 1: 所有元素的标准溶液配制后, 均应在聚乙烯或聚丙烯瓶中密封保存。

6.11 载气: 氩气(纯度 $\geq 99.99\%$)。

7 仪器和设备

7.1 电感耦合等离子体发射光谱仪: 具背景校正发射光谱计算机控制系统。

7.2 振荡器: 频率可控制在 160 r/min ~ 200 r/min。

7.3 pH 计: 分度为 0.1 pH。

7.4 分析天平: 精度为 0.0001 g 和 0.01 g。

7.5 离心机: 3000 r/min ~ 5000 r/min。

7.6 离心管: 50 ml。

7.7 具塞三角瓶: 100 ml。

7.8 中速定量滤纸。

7.9 尼龙筛：孔径 2.0 mm（10 目）。

7.10 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集与保存

按照 HJ/T 166 的相关规定采集和保存土壤样品。样品采集、运输和保存过程应避免沾污和待测元素损失。

8.2 干物质含量的测定

土壤样品干物质含量的测定按照 HJ 613 执行。

8.3 样品制备

除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物，按照 HJ/T 166 的要求，将采集的样品在实验室进行风干、粗磨、细磨至过孔径 2.0 mm（10 目）尼龙筛（7.9）。样品的制备过程应避免沾污和待测元素损失。

8.4 试样的制备

称取 10.0 g（准确至 0.01 g）样品，置于 100 ml 三角瓶（7.7）。加入 20.0 ml 浸提液（6.9），将瓶盖盖紧。在 20℃±2℃条件下，以 160 r/min~200 r/min 的振荡频率振荡 2 h。将浸提液缓慢倾入离心管（7.6）中，于离心机（7.5）离心 10 min，上清液经中速定量滤纸（7.8）重力过滤后于 48 h 内进行测定。

若测定所需的浸提液体积较大，可适当增加取样量，但应保证样品和浸提液比为 1:2(m/v)，同时应使用与之体积匹配的浸提容器，确保样品的充分振荡。

8.5 实验室空白试样的制备

不加样品，按照与试样的制备（8.4）相同步骤制备实验室空白试样。

9 分析步骤

9.1 仪器参考测定条件

不同型号的仪器最佳测试条件不同，应按照仪器使用说明书优化 RF 功率、雾化器压力、载气流速、冷却气流速等工作参数。仪器参考测定条件见表 3。

表 3 仪器测定参考条件

元素	检测波长 (nm)	次检测波长 (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	327.396	1100 W	55 psi	1.4 L/min	19 L/min	3 次
铁	259.940	239.924					
锰	257.610	293.306					
锌	213.856	202.548					
镉	214.438	226.502					
钴	228.616	238.892					
镍	231.604	221.647					
铅	220.353	217.000					

9.2 标准曲线的绘制

点燃等离子体后，按照厂家提供的工作参数进行设定，待仪器预热至各项指标稳定后开始进行测量。分别移取一定体积的多元素标准溶液（6.10.3）置于一组 100 ml 容量瓶中，用浸提液（6.9）稀释定容至刻度，混匀。以浸提液（6.9）为标准系列的最低浓度点，另制备至少 5 个浓度点的标准系列，标准系列溶液浓度见表 4。按优化的仪器参考条件（9.1），将标准系列依次从低浓度到高浓度导入雾化器进行分析。以目标元素的质量浓度为横坐标，其对应的发射强度值为纵坐标，建立标准曲线。标准曲线的浓度范围可根据实际样品中待测元素的浓度情况进行调整。

表 4 标准系列溶液浓度

元素	C ₀ (mg/L)	C ₁ (mg/L)	C ₂ (mg/L)	C ₃ (mg/L)	C ₄ (mg/L)	C ₅ (mg/L)
铜	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00
铁	0.00	5.00	10.0	20.0	40.0	80.0
锰	0.00	2.00	5.00	10.0	20.0	30.0
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

9.3 测定

9.3.1 试样的测定

试样测定前，用硝酸溶液（6.7）冲洗系统直至仪器信号降至最低，待分析信号稳定后方可开始测定。按照与建立标准曲线（9.2）相同的条件和步骤进行试样的测定。若试样中待测元素的浓度超出标准曲线范围，试样须经稀释以后重新测定，稀释液使用浸提液（6.9），稀释倍数为 f 。

9.3.2 实验室空白试样的测定

按照与试样的测定（9.3.1）相同的条件和步骤测定实验室空白试样。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

土壤样品中各有效态元素的含量 ω (mg/kg)，按照公式（2）计算：

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times W_{dm}} \quad (2)$$

式中： ω ——土壤样品中有效态元素的含量，mg/kg；

P ——由标准曲线查得测定试样中有效态元素的质量浓度，mg/L；

ρ_0 ——实验室空白试样中有效态元素的质量浓度，mg/L；

V ——试样制备时加入浸提液的体积，ml；

f ——试样的稀释倍数；

m ——称取过筛后样品的质量，g；

W_{dm} ——土壤样品干物质含量，%。

10.2 结果表示

测定结果小数位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6家实验室分别对3个不同含量水平的统一土壤标准样品和2个不同浓度的实际土壤样品进行了6次平行测定。测定结果的精密度见附录A中的表A.1。

11.2 准确度

6家实验室分别对3个不同含量水平的土壤有证标准样品进行了6次平行测定，对2个不同浓度的实际土壤样品进行了6次加标回收率测定。测定结果的准确度见附录A中的表A.2。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品至少做2个实验室空白试样，其测定结果均应低于测定下限。

12.2 每次分析应建立标准曲线，其相关系数应 ≥ 0.999 。每20个样品或每批次（少于20个样品/批）样品，应分析一个标准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则应查找原因或重新建立标准曲线。

12.3 每批样品至少按10%的比例进行平行双样测定，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行双样，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

12.4 每批样品至少分析1个有证土壤有效态标准物质，测定结果应在其给出的不确定度范围内。

13 废物处理

实验中产生的废物和废液应分类收集和保管，送有资质的单位处理。

14 注意事项

14.1 实验所用的玻璃器皿须用硝酸溶液（6.8）浸泡24h，依次用自来水和实验用水冲洗干净，置于干净的环境中晾干。新使用或疑似受污染的容器，应用热的盐酸溶液（6.6）浸泡（温度高于80℃，低于沸腾温度）2h以上，并用热的硝酸溶液（6.8）浸泡2h以上，依次用自来水和实验用水冲洗干净，置于干净的环境中晾干。

14.2 仪器点火后，应预热30min以上，以防波长漂移。

14.3 配制标准溶液和制备试样时，应使用同一批配制的浸提液。

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 种有效态元素的方法精密度,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	0.91~2.7	3.7	0.072	0.138
	标准样品 2	1.84	0.47~5.8	6.5	0.138	0.360
	标准样品 3	0.238	2.1~11	9.5	0.050	0.078
	实际样品 1	1.24	0.42~2.4	6.3	0.093	0.234
	实际样品 2	0.283	0.67~6.0	10	0.028	0.083
铁	标准样品 1	53.3	0.45~5.1	7.4	3.50	11.4
	标准样品 2	38.8	0.36~2.8	7.3	1.64	8.05
	标准样品 3	22.5	0.28~5.7	15	1.73	9.38
	实际样品 1	26.9	0.52~2.4	6.8	0.99	5.22
	实际样品 2	79.6	0.67~3.2	3.0	4.39	7.73
锰	标准样品 1	16.7	0.36~4.8	6.9	1.17	3.39
	标准样品 2	22.3	0.57~2.9	5.7	1.01	3.70
	标准样品 3	5.71	0.43~8.0	9.4	0.62	1.60
	实际样品 1	16.9	0.48~5.3	14	1.61	6.76
	实际样品 2	7.92	0.52~2.3	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	0.24~6.0	6.3	0.17	0.43
	标准样品 3	0.54	0.51~5.8	8.6	0.05	0.14
	实际样品 1	1.14	0.72~5.7	13	0.11	0.42
	实际样品 2	0.67	1.0~3.7	12	0.05	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	0.92~5.8	2.6	0.012	0.014
	标准样品 3	0.016	3.3~6.8	10	0.003	0.005
	实际样品 1	0.021	2.8~8.7	12	0.004	0.008
	实际样品 2	0.020	2.2~12	17	0.004	0.010
钴	标准样品 1	0.13	1.9~6.4	12	0.02	0.05
	标准样品 2	0.10	1.8~7.3	7.3	0.01	0.02
	标准样品 3	0.08	1.0~8.8	12.2	0.01	0.03
	实际样品 1	0.13	1.4~4.4	15	0.01	0.06
	实际样品 2	0.02	9.1~15	14	0.01	0.01
镍	标准样品 1	0.27	1.5~16	7.4	0.06	0.08
	标准样品 2	0.42	0.36~6.3	3.4	0.04	0.05
	标准样品 3	0.07	1.8~11	8.8	0.01	0.02
	实际样品 1	0.23	1.2~5.2	6.7	0.02	0.05
	实际样品 2	0.06	2.9~6.9	14	0.01	0.03
铅	标准样品 1	1.62	0.94~6.2	3.9	0.16	0.23
	标准样品 2	1.57	1.6~7.5	5.9	0.20	0.32
	标准样品 3	1.52	1.7~14.7	18	0.29	0.79
	实际样品 1	1.18	0.70~4.6	8.8	0.11	0.31
	实际样品 2	5.25	1.0~5.7	6.7	0.46	1.07

表 A.2 方法的准确度汇总表

名称	样品编号	认定值和不确定度 (mg/kg)	测定平均值 (mg/kg)	相对误差范围 (%)	相对误差最终值 (%)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
铜	标准样品 1	1.17±0.07	1.18	-3.4~7.7	0.93±7.5	/	/
	标准样品 2	1.85±0.17	1.84	-9.2~9.2	-0.33±13	/	/
	标准样品 3	0.24±0.04	0.238	-15~13	-0.70±19	/	/
	实际样品 1	/	1.24	/	/	86.7~113	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	55±7	53.3	-12~6.6	-3.1±14	/	/
	标准样品 2	38±5	38.8	-9.7~13	2.1±15	/	/
	标准样品 3	23±5	22.5	-18~16	-2.0±29	/	/
	实际样品 1	/	26.9	/	/	90.8~114	102±18.0
	实际样品 2	/	79.6	/	/	93.9~106	99.9±10.2
锰	标准样品 1	17.3±2.5	16.7	-11~4.1	-3.4±13	/	/
	标准样品 2	23±3	22.3	-12~1.7	-2.9±11	/	/
	标准样品 3	5.7±0.7	5.71	-12~13	0.12±19	/	/
	实际样品 1	/	16.9	/	/	90.0~139	106±35.4
	实际样品 2	/	7.92	/	/	89.9~105	95.8±10.2
锌	标准样品 1	1.08±0.09	1.04	-6.5~0.93	-3.6±5.6		
	标准样品 2	2.4±0.3	2.24	-14~3.3	-6.5±12		
	标准样品 3	0.53±0.08	0.54	-14~8.3	1.7±18		
	实际样品 1	/	1.14	/	/	81.2~112	93.8±21.4
	实际样品 2	/	0.67	/	/	83.2~102	94.0±12.8
镉	标准样品 1	0.040±0.003	0.040	-2.8~2.5	-0.74±4.0	/	/
	标准样品 2	0.12±0.01	0.116	-6.7~0.0	-3.4±5.0	/	/
	标准样品 3	0.016±0.004	0.016	-19~12	0.10±21	/	/
	实际样品 1	/	0.021	/	/	87.4~102	94.7±11.3
	实际样品 2	/	0.020	/	/	92.0~114	99.5±18.0
钴	标准样品 1	0.13±0.04	0.13	-18~15	1.3±24	/	/
	标准样品 2	0.10±0.03	0.10	-11~10	0.62±15	/	/
	标准样品 3	0.083±0.018	0.08	-20~15	-1.9±24	/	/
	实际样品 1	/	0.13	/	/	83.6~104.8	95.9±15.7
	实际样品 2	/	0.02	/	/	85.6~110.8	98.4±18.6
镍	标准样品 1	0.27±0.03	0.27	-11~7.8	0.98±15	/	/
	标准样品 2	0.43±0.04	0.42	-7.7~0.27	-3.4±6.7	/	/
	标准样品 3	0.072±0.012	0.07	-11~11	1.0±18	/	/
	实际样品 1	/	0.23	/	/	91.3~105	95.5±10.0
	实际样品 2	/	0.06	/	/	89.7~104	95.0±12.9
铅	标准样品 1	1.7±0.2	1.62	-12~-1.2	-4.9±7.5	/	/
	标准样品 2	1.6±0.2	1.57	-12~2.5	-2.0±12	/	/
	标准样品 3	1.5±0.4	1.52	-25~21	1.5±36	/	/
	实际样品 1	/	1.18	/	/	88.8~110	97.1±15.0
	实际样品 2	/	5.25	/	/	90.7~104	95.7±9.54