

《土壤有效硼的测定（征求意见稿）》 标准编制说明

一、工作简况，包括任务来源、制定背景、起草过程等

（一）任务来源

根据国家标准化管理委员会《关于下达 2023 年第三批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发〔2023〕58 号），计划号为：20231483-T-326，由农业农村部耕地质量监测保护中心、农业农村部肥料质量检验检测中心（成都）等主持制订《土壤有效硼的测定》国家标准。

（二）制定背景

1、**国家政策和技术依据。**硼是农作物乃至大多数植物生长发育必需的微量元素之一，不仅能够促进作物营养生长，而且对于生殖器官的正常发育也起到关键作用，有利于开花结果，促进农作物早熟，可以提高农产品的产量和品质。硼通常分为水溶性硼、酸溶性硼和难

溶性硼，难溶态硼与植物营养关系不大。土壤中有效硼是指植物可从土壤中吸收利用的硼，以水溶态、螯合态和酸溶态形式存在。酸溶态和螯合态硼的数量比水溶态硼大得多，可占全硼的 15-91%，但与作物吸收相关性却不及水溶态硼。土壤水溶态硼是指沸水能溶解的硼，占全硼量的 0.1%—10%，一般只有 0.05-5.0mg/kg，但其与作物对硼肥反应有良好的相关性，所以目前广泛采用沸水溶态硼代表土壤中有效硼。测定土壤有效态硼含量，是诊断土壤供硼丰欠程度的重要手段之一。随着我国农业生产发展和科学研究逐步深入，硼肥的使用面积和应用范围逐渐扩大，对土壤有效硼含量分析任务日益增加。

2、拟解决的主要问题。目前，对土壤有效硼的测定前处理方法有沸水回流提取法、水浴加热提取法、多孔电热消煮炉加热提取法、恒温振荡提取法、超声波水浴加热提取法和微波提取法等。定量方法有分光光度法（甲亚胺比色法、姜黄素比色法）、电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-OES）和电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）等。不同前处理方法和定量方法各有优缺点，由于土壤有效硼含量普遍较低，但检测需求日益增加，本标准拟制定一个适于批量检测、操作简单、条件易控制、重现性好、适用范围广的土壤有效硼检测标准。

（三）起草过程

1、主要起草单位及分工

本标准由农业农村部耕地质量监测保护中心主持成立标准编写组、组织专家讨论会商、组织开展方法验证及征求意见，农业农村部肥料质量检验检测中心（成都）负责资料收集、文本编制、方法验证

方案起草、数据处理等工作，其它参加单位负责开展方法验证、提出意见及修改建议等。参加单位及分工见表 1。

表 1 主要起草单位及分工

单位 编号	单位名称	职责分工
0	农业农村部耕地质量监测保护中心	主持起草、组织讨论、组织开展方法验证及征求意见
1	农业农村部肥料质量检验检测中心（成都）	负责资料收集、文本编制、方法验证方案起草、数据处理，开展方法研究和验证
2	四川省农业科学院农业资源与环境研究所	开展方法研究和验证，提出修改建议
3	中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
4	农业农村部环境保护科研监测所	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
5	中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
6	中国科学院南京土壤研究所	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
7	中国农业科学院农业资源与农业区划研究所	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
8	四川省科源工程技术测试中心有限责任公司	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
9	福建省农业科学院资源环境与土壤肥料研究所	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
10	华中农业大学资源与环境学院	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
11	吉林省土壤肥料总站	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
12	农业农村部肥料质量检验检测中心（南宁）	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
13	谱尼测试集团股份有限公司	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
14	江苏农林职业技术学院	参与方法研讨和提出修改建议

2、起草过程

2.1 起草阶段

2023 年 3 月启动方法的立项预研究工作，成立了标准编制工作组，开展文献调研，对国内外相关标准和文献资料进行调研，经过认真研究、分析、筛选，初步确定技术路线，制定了工作方案，明确在

现有甲亚胺比色法、姜黄素比色法测定有效硼的基础上，增加电感耦合等离子体发射光谱法与电感耦合等离子体发射质谱法，同时对样品的前处理进行条件优化，以提高分析方法效率。

2024 年 3 月提出初步方法验证方案，形成讨论稿，组织专家对方法验证方案进行讨论。2024 年 4 月根据专家意见，修改完善方法验证方案。2024 年 5 月组织实验室开展方法验证，收集汇总统计分析验证数据，确定方法检出限、定量下限、精密度和正确度指标。2024 年 7-8 月对 13 家实验室提交的实验数据进行统计分析，对部分离群结果进行复检，确定分析方法的检出限、重复性限与再现性限、线性范围、方法一致性。编写标准文本及编制说明草案，形成征求意见稿。

2.2 征求意见阶段

2024 年 8 月 26 日，完成本部分标准征求意见稿及标准编制说明，提交标委会共同征求意见。

二、国家标准编制原则、主要内容及其确定依据，修订国家标准时，还包括修订前后技术内容的对比

（一）标准编制原则

分析方法标准编制依据的主要原则是分析方法技术成熟可靠，有广泛的应用基础，同时具备适用性、先进性、可证实性及规范性原则。首先，在筛选拟定分析方法前必须对国内外有关有效硼分析测试技术进行充分的调研和大量文献资料的查阅，选择适用于有效硼且具有先进性的分析技术作为分析方法；其次通过大量的条件对比试验，确定分析方法的技术参数，使编制的标准具有可复现性和可证实性；最后在标准编制过程中，严格按照《测量方法与结果的准确度（正确度与

精密度)第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》(GB/T 6379.2-2004)、《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 6379.4-2006)组织协作试验,按照《标准化工作导则 第1部分:标准化文件的结构和起草规则》(GB/T 1.1-2020)和《标准编写规则 第4部分 试验方法标准》(GB/T 20001.4-2015)编写标准文本,确保编制标准的规范性。

(二) 主要内容

本标准规定了使用聚四氟乙烯消煮管在多孔石墨消煮炉上加热的的方式提取土壤有效硼,采用姜黄素比色法、甲亚胺比色法、电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法测定土壤中有效硼的方法。

1、试液制备

使用聚四氟乙烯消煮管在多孔石墨消煮炉上加热的的方式提取土壤有效硼,土液比 1: 2, 加热温度 $135 \pm 5^{\circ}\text{C}$, 加热时间 40 分钟。

2、试样测定

- (1) 甲亚胺比色法;
- (2) 姜黄素比色法;
- (3) 电感耦合等离子体原子发射光谱法;
- (4) 电感耦合等离子体质谱法。

(三) 主要内容确定依据

本标准前处理方法采用多孔石墨消煮炉加热提取,定量方法包括分光光度法(甲亚胺比色法、姜黄素比色法)、电感耦合等离子体原

子发射光谱法（ICP-OES）和电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）。

1. 前处理方法的确定

1.1 国内现有标准采用的前处理方法情况

目前对土壤有效硼测定前处理方式有沸水回流提取法、水浴加热提取法、多孔电热消煮炉加热提取法、恒温振荡提取法、超声波水浴加热提取法和微波提取法等。国内测定土壤有效硼的标准有 NY/T 149-1990（姜黄素比色法）、NY/T 1121.8-2006（甲亚胺比色法）、LY/T 1258-1999（甲亚胺比色法）、DB36/T 1632-2022（电感耦合等离子体发射光谱法，江西省地方标准）、DB63/T 1826-2020（电感耦合等离子体发射光谱法，青海省地方标准）、DB12/T 1022-2020（电感耦合等离子体质谱法，天津市地方标准），前四个标准均是采用沸水回流提取法，青海省地方标准采用水浴加热提取法，天津市地方标准采用微波提取法和多孔电热消煮炉加热提取法。

1.2 各前处理方法优缺点分析

1.2.1 沸水回流提取法：该方法是大多数标准方法和文献中采用的土壤有效硼检测的前处理方式，用此种方法提取的土壤有效硼与作物生长相关性较好，也是现有文献记载中最经典的前处理方法。随着仪器设备和检测技术的不断发展，该方法也存在加热设备的温度差异不利于批量化操作，且煮沸过程中的沸腾强度也存在因人而异的现象，导致测定结果容易出现较大偏差，实际分析过程中重复性和再现性也存在较大的不确定性，加热后移去热源冷凝回流 5min 的操作在不同季节、不同环境温度下进行也会对结果有较大影响。

1.2.2 水浴加热提取法：许多研究人员对水浴加热提取代替传统

的沸水回流提取做了方法研究，水浴加热具有加热方式更加均匀稳定等优点，但不同研究人员对加热时间有不同的做法，从加热 10 分钟到 50 分钟的均有研究，较难取得一致，且沸水水浴的温度在不同海拔地区存在差异，器皿在水浴中也不好稳定控制等问题，杨红霞等论文研究表明水浴加热法还存在测定结果略低于沸水回流提取法的问题。

1.2.3 恒温振荡提取法：常温振荡不能达到沸水的温度，无法浸提出土壤中的有效硼而不适用该参数的检测。

1.2.4 水浴加热振荡提取、超声波水浴加热提取：均存在使用封闭器皿受热后膨胀爆炸的风险，使用开放式器皿则由于水蒸发影响土水比例从而影响检测结果等问题，不具适用性。

1.2.5 微波提取法：有研究表明在密闭器皿中微波提取土壤样品中的有效硼可以提高检测效率，但相关研究较少，仅天津市的地方标准采用了该方法，微波提取条件为 70℃ 下保持 5min，并不能达到沸水的温度，提取出的有效硼并不是“沸水能溶解的硼”。

1.2.6 多孔石墨消煮炉加热提取法：使用足够高度的消煮管，加盖弯颈小漏斗冷凝回流的方式，在多孔石墨消煮炉上定时定温度进行提取，加热结束后冷却至室温，防止提取液挥发。该方法存在条件易控制、操作简便等优点，且适宜于批量化的样品处理。

1.3 现有前处理方式中使用器皿情况分析

普通玻璃中由于含硼会影响检测结果，因此土壤有效硼的检测前处理器皿的选择非常重要。据目前的研究资料表明，有效硼测定前处理器皿有石英三角瓶（加石英冷凝管）、塑料烧杯、聚四氟乙烯消煮

管、聚四氟乙烯烧杯、聚四氟乙烯坩埚等。塑料材质的器皿只能用于水浴加热、不能直接加热，且塑料材质还存在质量差异较大、材质难以统一、加热过程中容易变形等问题。石英玻璃材质的器皿存在易碎、价格较高的问题，但也有易观察、受热较快、节约能源等优点。

1.3.1 石英消煮管：农业农村部肥料质量检验测试中心（成都）研究了石英消煮管（高 300mm，加石英弯颈漏斗）用于土壤有效硼前处理的效果，结果显示：使用石英消煮管（加石英弯颈漏斗）的检测结果均偏低，且到了一定的加热时间后，随着加热温度的提高、加热时间的延长，检测结果无明显差异，结果见表 2。究其原因：石英消煮管相较于石英三角瓶，土水接触不够充分，称样或土水混匀时，都会有少量土壤粘附在消煮管内壁上，加热过程中回流的水蒸汽又不能将样品冲至管底，最终可能导致样品消煮不完全、检测结果偏低。

表 2 采用石英消煮管提取土壤有效硼的检测结果

标准物质编号	推荐值与不确定度（mg/kg）	加热温度 130 度			加热温度 140 度			加热温度 150 度		
		加热时间 5min	加热时间 10min	加热时间 30min	加热时间 5min	加热时间 10min	加热时间 30min	加热时间 5min	加热时间 10min	加热时间 30min
NSA-4	0.18±0.04	0.12	0.13	0.13	0.11	0.12	0.12	0.1	0.11	0.1
ASA-1b	0.46±0.07	0.38	0.38	0.47	0.34	0.37	0.43	0.33	0.37	0.44
NSA-2	0.93±0.18	0.69	0.77	0.81	0.69	0.74	0.73	0.6	0.66	0.62

1.3.2 聚四氟乙烯消煮管：聚四氟乙烯材料的器皿存在无硼污染、耐高温、价格适中等优势，但因为不透明，无法直观及时的观察提取溶液微沸时间和沸腾强度，并不适用于 5min 沸水+5min 回流的前处理提取方法，但是由于其管壁不易粘附土壤，少量土壤也可通过水蒸气回流回到消煮管底部实现充分消煮，因此适用于不用观察开始沸腾时间的固定加热时长的沸水冷凝回流前处理方式。

1.4 前处理方法和材质的确定: 综上考虑各种前处理方式的优缺点, 材质无硼污染、耐高温、经济耐用, 条件易控制、操作相对简便, 且适用于批量化前处理, 本标准拟采用**多孔石墨消煮炉加热**, 固定加热温度、固定加热时间的沸水冷凝回流的方式进行土壤有效硼提取, 且选用聚四氟乙烯材质器皿。

2. 前处理方法条件的确定

2.1 加热温度的确定

土壤有效硼是指沸水能溶解的硼, 因此加热温度首先要保证土壤溶液能够沸腾, 通过试验和观察, 使用聚四氟乙烯消煮管 (加石英弯颈漏斗) 在多孔石墨消煮炉上加热, 要在较短时间内使土壤溶液沸腾, 加热温度需达到 130°C 以上。当加热温度低于 130°C , 土壤溶液较难沸腾; 加热温度高于 140°C , 土壤溶液沸腾剧烈且蒸发强烈, 水分损失较大最终导致结果可能偏高。采用不同含量范围的国家有证标准物质和有参考推荐值的参比物质开展加热温度试验研究, 结果见表 3。从表 3 可以看出, 在同样的加热时间内, 加热温度为 135°C 时, 土壤有效硼检测结果不再明显升高, 与推荐值相比, 基本可达到国家标准物质或参比物质推荐值不确定度的一倍以内, 水分也无明显损失。故确定采用加热温度 $135 \pm 5^{\circ}\text{C}$, 具体开展检测前, 需根据不同石墨消煮炉性能和环境温度, 经方法验证后确定实际的加热温度。

表 3 不同加热温度土壤有效硼检测结果表

标准物质 或参比物 质编号	推荐值与 不确定度 (mg/kg)	加热温度 (加热时间均为 40 分钟)				
		120°C	130°C	135°C	140°C	150°C
NSA-4	0.18 ± 0.04	0.10	0.14	0.15	0.15	0.17

ASA-1b	0.46±0.07	0.36	0.40	0.41	0.41	0.45
NSA-2	0.93±0.18	0.71	0.75	0.77	0.79	0.92
ASA-8a	9.7±1.2	7.3	8.0	8.4	8.4	10.2
土壤溶液状态描述		加热 40 分钟， 无沸腾现象	加热 30 分钟 后开始微沸， 至加热结束 微沸时间不 足 10 分钟	加热 20 分钟 后开始微沸， 至加热结束 无肉眼可见 水蒸气逸出	加热 20 分钟 后开始沸腾， 加热后期有 水蒸气逸出	加热 15 分钟 后开始沸腾， 加热后期大 量水蒸气逸 出，蒸发强烈

2.2 加热时长的确定

农业农村部肥料质量检验检测中心（成都）（单位编号 1）组织四川省农业科学院农业资源与环境研究所（单位编号 2）、四川省科源工程技术测试中心有限责任公司（单位编号 8），共 3 家实验室进行了加热时长的研究。试验选择 3 个国家有证标准土壤样品，加热时长分别为 20、30、40、50、60、80min 进行研究测试，每个样品进行 2 次平行测定，提取后的土壤硼采用 ICP-OES 法（波长 249.773nm）进行定量检测，同时观察记录加热前后土液重量变化，结果见表 4。试验结果表明：加热时长为 40min 时，检测结果基本能满足正确度的要求，且加热前后土液重量差基本能控制在 0.05% 以内（称样量 10.00g）。加热时长过短，消煮不充分，检测结果易偏低；加热时长过长，水分损失加大，造成结果升高的假象，故最终确定选择 40min 的加热时长。

表 4 不同加热时长土壤有效硼检测结果

单位 编号	标准物质编号		ASA-4b-CZ						ASA-13a						ASA-8a-CZ					
	推荐值与不确定度 (mg/kg)		0.18±0.04						0.93±0.14						9.7±1.2					
	加热时间 (min)		20	30	40	50	60	80	20	30	40	50	60	80	20	30	40	50	60	80
1	检测结果 (mg/kg)	平行 1	0.10	0.12	0.13	0.14	0.15	0.15	0.64	0.78	0.81	0.86	0.85	0.94	7.36	8.29	8.61	8.71	8.65	8.24
		平行 2	0.09	0.12	0.13	0.14	0.13	0.15	0.66	0.78	0.80	0.86	0.86	0.92	7.38	7.97	8.51	8.79	8.54	9.10
		平均值	0.10	0.12	0.13	0.14	0.14	0.15	0.65	0.78	0.81	0.86	0.85	0.93	7.37	8.13	8.56	8.75	8.59	8.67
	土液重量 差 (g)	平行 1	0.03	0.09	0	0.10	0.12	0.18	0.04	0.09	0.10	0.11	0.35	0.53	0.03	0.04	0.04	0.14	0.18	0.63
		平行 2	0.01	0	0.17	0.12	0.24	0.12	0.01	0.06	0.08	0.13	0.08	0.22	0.05	0.07	0.2	0.14	0.18	0.34
2	检测结果 (mg/kg)	平行 1	0.10	0.12	0.11	0.11	0.11	0.12	0.74	0.78	0.86	0.86	1.09	1.12	7.38	7.49	7.83	7.37	7.65	8.00
		平行 2	0.11	0.10	0.10	0.13	0.12	0.12	0.75	0.78	0.81	1.07	1.07	1.08	7.36	7.41	7.28	7.80	7.68	8.13
		平均值	0.10	0.11	0.11	0.12	0.11	0.12	0.74	0.78	0.84	0.96	1.08	1.10	7.37	7.45	7.55	7.58	7.66	8.06
	土液重量 差 (g)	平行 1	0.04	0.08	0.32	0.59	0.38	1.02	0.08	0.16	0.27	0.31	0.43	1.64	0.08	0.15	0.11	0.19	0.20	0.28
		平行 2	0.06	0.08	0.37	0.24	0.56	0.82	0.05	0.16	0.16	0.29	0.44	0.36	0.06	0.10	0.11	0.32	0.24	0.48
8	检测结果 (mg/kg)	平行 1	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.77	0.88	0.94	0.97	0.97	1.14	8.19	8.18	8.23	8.11	7.14	7.66
		平行 2	0.11	0.10	0.11	0.08	0.10	0.13	0.75	0.86	0.94	0.95	0.96	1.10	8.09	8.40	8.26	8.03	7.44	8.04
		平均值	0.12	0.11	0.11	0.10	0.10	0.12	0.76	0.87	0.94	0.96	0.97	1.12	8.14	8.29	8.24	8.07	7.29	7.85
	土液重量 差 (g)	平行 1	0.08	0.19	0.61	1.05	0.64	2.33	0.1	0.38	0.87	1.48	1.04	3.46	0.08	0.27	0.48	0.51	0.89	1.37
		平行 2	0.03	0.36	1.45	1.60	0.94	2.92	0.08	0.43	0.63	0.42	0.9	2.68	0.05	0.23	0.44	0.61	0.99	0.84

2.3 其他条件的确定

本标准检测的样品粒径为 2mm，与其他土壤有效态养分测定的方法保持一致；土液比为 1: 2，与现有标准和文献中土壤有效硼检测方法一致，故不再进行方法验证。

3. 定量方法的确定

目前测定土壤有效硼含量的方法有分光光度法（甲亚胺比色法、姜黄素比色法）、电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-OES）和电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS），这些定量方法在大量的文献中均有研究，并应用于行业标准、地方标准方法中。

比色法是测定土壤有效硼含量的经典方法，但是存在操作步骤繁琐，对操作人员的技术水平要求较高，批量化操作困难，且显色温度和时间对测定结果影响较大等问题。姜黄素比色法有较好的灵敏度和准确性，但需严格控制在无水条件下显色，操作复杂费时，一些测定条件和操作细节上细微的差异，都会导致测定结果产生较大误差，方法的重现性较差，不适宜于批量样品的分析测试。甲亚胺比色法显色稳定、重现性好，但是其灵敏度和准确性均低于姜黄素比色法，而且显色时溶液中的有机物质和 Si、Fe、Al 等元素会影响甲亚胺与硼的显色效果；同时甲亚胺试剂易见光分解，国内市场上很少有甲亚胺商品试剂出售，大多需要进口或自行制备。

随着仪器分析技术的发展，电感耦合等离子体发射光谱、质谱技术（ICP-OES 和 ICP-MS）广泛应用于元素类参数的检验检测，且适用于批量样品检测，具有操作相对简单、检测下限低、线性范围广、测定速度快、基体效应小、干扰因素少、准确度高、精密度高、重复性好等优点，在各类检验检测中心广泛运用，效果也很理想。杨红霞，陶

晓秋等运用 ICP 技术测定土壤中有效硼也取得了相当不错的效果,但是该技术也存在仪器设备贵、前期投入高等问题。

综上所述,本标准拟将四种定量检测方法均纳入,以期满足不同实验室设备条件、不同有效硼含量水平定量检测的需要。

4. 仪器条件的确定

4.1 ICP-MS 条件参数的确认

4.1.1 质谱干扰

质谱干扰主要包括多原子离子干扰、同量异位素干扰、氧化物和双电荷离子干扰等。硼质量数较低,多原子很难对硼形成干扰。硼质量数小于氧,因此不考虑氧化物对硼的影响。氦电离能高于氩,难于形成氦双电荷,不考虑氦对硼的影响。另外,由于硼的质量数较轻,使用氦(He)碰撞池模式会使 B 损失,故选择标准模式进行测定。

4.1.2 非质谱干扰

非质谱干扰主要包括基体抑制干扰、空间电荷效应干扰、物理效应干扰等。其干扰程度与样品基体性质有关,可采用稀释样品、内标法、优化仪器条件等措施消除和降低干扰。

4.1.3 仪器调谐

仪器的调谐按照设备自身的要求进行。点燃等离子体后,仪器预热稳定 30 分钟。用质谱仪调谐液对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐,在仪器的灵敏度、氧化物和双电荷满足要求的条件下,质谱仪给出的调谐液中所含元素信号强度的相对标准偏差应 $\leq 5\%$ 。在涵盖待测元素的质量范围内进行质量校正和分辨率校验,如质量校正结果与真实值差值超过 ± 0.1 amu 或调谐元素信号的分辨率在 10%峰高处所对应的峰宽超过 0.6 amu ~ 0.8 amu 的范围,应按照仪器使用说

说明书对质谱仪进行校正。

4.1.4 仪器参考条件

不同型号的仪器最佳测试条件不同，根据仪器说明书上要求优化仪器测试条件。仪器参考条件及推荐使用内标物见表 5。

表 5 ICP-MS 仪器分析主要指标参考条件

仪器参数	参数设置
功率 (W)	13.50
反馈功率 (W)	13
等离子体气流量 (L/min)	1.2
载气流速 (L/min)	0.75
辅助气流量 (L/min)	0.40
氦气流量 (mL/min)	4 ~5
雾化器	同心雾化器
雾化室温度	2 °C
采样锥和截取锥	镍
元素分析模式	标准模式 (非碰撞模式)
推荐选择的同位素 m/z	11
内标加入方式	在线加入
内标	⁶ Li/ ⁷² Ge

4.2 ICP-OES 条件参数的确认

4.2.1 光谱干扰

光谱干扰主要包括了连续背景和谱线重叠干扰。目前常用的校正方法是背景扣除法 (根据单元素和混合元素试验确定扣除背景的位置及方式) 和干扰系数法。也可以在混合标准溶液中采用基体匹配的方法消除其影响。当存在单元素干扰时，可按如下公式求得干扰系数。

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

式中，

K_t—干扰系数

Q'—在分析元素波长位置测得的含量

Q_t—分析元素的含量

Q—干扰元素的含量。

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' ，根据上述公式求出 K_t ，然后进行人工扣除或计算机自动扣除。

4.2.2 非光谱干扰

非光谱干扰主要包括化学干扰、电离干扰、物理干扰以及去溶剂干扰。尤其是当样品中含有大量的可溶性盐或样品酸度过大都会产生干扰。消除此类干扰的最简单方法是将样品稀释，但应保证待测元素的含量高于测定下限。

4.2.3 波长校正与波长选择

一般选择普通微量元素（谱线重叠效应最为严重）的波长时，要选择那些不受主成分干扰的谱线，而对微量元素之间的相互影响可不必顾及。部分元素分析谱图干扰情况见表 6。

选取硼(B)的 4 条谱线(208.893、208.959、249.678、249.773nm)进行分析，结果表明，208.8nm、208.9nm 谱线灵敏度相对较低，249.678nm、249.773nm 谱线受到铁 247.653nm、249.782nm 谱线干扰。当铁含量高时，其谱线轮廓会对分析线产生干扰。试样以 1.00 mg/L 硼标准溶液作参比，分别在 1.00、10.0、30.0、50.0、70.0、100 mg/L 铁基体溶液中进行对比实验，结果表明，铁基体 ≤ 50.0 mg/L 时对硼测定的影响在仪器工作条件下可忽略。土壤中的有效硼以热水浸提，提取液中铁元素含量较低，浓度通常都小于 50.0 mg/L，对测定硼元素干扰较小，无需进行干扰的校正。但若提取液中鉄的含量超过硼的

50 倍，就需要校正铁对测定硼元素的质谱干扰影响。故本标准选择 249.678nm 或 249.773nm 谱线。

表 6 硼（B）测定波长及元素干扰

测定元素	测定波长（nm）	干扰元素
B	208.893	Ni,Y,Ir
	208.959	Ta,Mo,B
	249.678	Tc,N,Fe
	249.773	Sn,Ta,Fe,W

4.2.4 仪器条件

不同型号的仪器最佳测试条件不同，根据仪器说明书上要求优化仪器测试条件。仪器参考测量条件见表 7。

表 7 ICP-OES 仪器分析主要指标参考条件

仪器参数	参数设置
RF 功率（kW）	1.20
观察方式	轴向
观察高度（mm）	11
雾化气流量（L/min）	0.5
等离子体气流量（L/min）	0.8
辅助气流量（L/min）	0.5

三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

（一）试验验证的分析、综述报告

按照《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》（GB/T27417-2017）《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）》（GB/T6379.2-2004）组织标准编写单位中有检测资质和能力的 13 家实验室开展方法验证。

1.方法检出限/定量下限

农业农村部肥料质量检验测试中心（成都）（单位编号 1）组织

四川省农业科学研究院农业资源与环境研究所（单位编号 2）、四川省科源工程技术测试中心有限责任公司（单位编号 8），共 3 家实验室进行了方法检出限/定量下限的研究，结果见表 8，同时组织其他 10 家实验室进行了验证，方法检出限/定量下限可行。

验证实验室按照样品分析的全部步骤，进行 10 次独立样品空白试验（样品空白试验用石英砂代替土壤样品，石英砂纯度和规格为 AR、20-40 目），计算 10 次平行测定的标准偏差 S ，按照 GB/T27417-2017 给出的方法，确定方法检出限及定量限，即：方法检出限 $MDL = \text{空白平均值} + 3S$ ，方法定量限 $MQL = \text{空白平均值} + 10S$ 。当称样量为 10.00 g，提取剂为 20 mL 水时，甲亚胺比色法方法检出限为：0.12mg/kg，定量下限为：0.27mg/kg；姜黄素比色法方法检出限为：0.13mg/kg，定量下限为：0.25mg/kg；ICP-OES 法方法检出限为：0.02mg/kg，定量下限为：0.05mg/kg；ICP-MS 法方法检出限为：0.02mg/kg，定量下限为：0.04mg/kg。

表 8 方法检出限、定量下限验证结果表

测定方法		甲亚胺比色法			姜黄素比色法			ICP-OES 法			ICP-MS 法		
单位编号		1	2	8	1	2	8	1	2	8	1	2	8
测定结果 (mg/kg)	1	0.0356	0.0900	0.0410	0.0334	0.1500	0.0370	0.0112	0.0160	0.0048	0.0204	0.0270	0.0067
	2	0.0243	0.0500	0.0180	0.0354	0.1300	0.0520	0.0110	0.0140	0.0102	0.0190	0.0220	0.0100
	3	0.0906	0.0600	0.1010	0.0326	0.1900	0.0420	0.0082	0.0180	0.0054	0.0168	0.0230	0.0052
	4	0.0860	0.0700	0.0370	0.0286	0.1600	0.0790	0.0152	0.0140	0.0076	0.0160	0.0180	0.0079
	5	0.0379	0.0700	0.0130	0.0206	0.1600	0.0180	0.0148	0.0180	0.0062	0.0139	0.0210	0.0074
	6	0.0612	0.0800	0.0440	0.0266	0.1200	0.0720	0.0064	0.0120	0.0105	0.0144	0.0170	0.0090
	7	0.0271	0.0700	0.0650	0.0394	0.1300	0.0320	0.0054	0.0140	0.0061	0.0138	0.0170	0.0034
	8	0.0518	0.0900	0.1020	0.0309	0.1200	0.0450	0.0103	0.0120	0.0066	0.0163	0.0160	0.0063
	9	0.0432	0.0800	0.0290	0.0279	0.1700	0.0140	0.0220	0.0120	0.0083	0.0207	0.0150	0.0081
	10	0.0282	0.0600	0.0720	0.0308	0.1600	0.1010	0.0244	0.0120	0.0094	0.0136	0.0140	0.0059
平均值 x(mg/kg)		0.049	0.060	0.052	0.031	0.150	0.049	0.013	0.014	0.008	0.016	0.019	0.007
标准偏差 S		0.024	0.010	0.030	0.005	0.020	0.026	0.006	0.002	0.002	0.003	0.004	0.002
方法检出限 MDL(mg/kg)		0.120	0.090	0.140	0.046	0.210	0.130	0.032	0.021	0.013	0.025	0.031	0.012
方法定量限 MQL(mg/kg)		0.287	0.160	0.360	0.082	0.350	0.310	0.076	0.038	0.027	0.044	0.061	0.025
平均方法检出限 MDL(mg/kg)		0.12			0.13			0.02			0.02		
平均方法定量限 MQL(mg/kg)		0.27			0.25			0.05			0.04		

2.方法准确度（正确度、精密度）

选择7个土壤样品进行测试，每个样品采用同样的前处理方式、四种定量方法分别进行6次平行测定，剔除离群的异常值后，以其中4个国家标准物质的测定结果，按照《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 6379.4-2006）给出的方法对测定方法进行偏倚估计，以评估测定方法的正确度。再按照《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）》（GB/T6379.2-2004）给出的方法，计算重复性限 r 和再现性限 R ；然后计算每个标准物质平行测定的临界相差、临界相对相差，确定不同有效硼含量范围的平行相对相差。采用重复性限 r 和再现性限 R 、平行相对相差两种方式确定方法的精密度。

试验用7个土壤样品，其中4个为国家有证标准物质，分别为：江西红壤GBW(E) 070357 (ASA-12a)、山东棕壤GBW(E) 070358 (ASA-13a)、吉林盐碱土GBW(E) 070352 (ASA-20a)、新疆栗钙土GBW 07459a (ASA-8a)；其余3个为实际土壤样品，分别为：四川土壤（SC-06）、广西土壤（GX-08）、西藏土壤（XZ-07），国家标准物质和实际土壤均涵盖高、中、低浓度有效硼含量范围。

2.1 离群值剔除：首先对各验证单位的检测结果一致性和离群值进行检查，计算曼德尔的 h 统计量和 k 统计量，发现是否存在某个实验室的测试结果与其他实验室明显不同，如果有则剔除该实验室的相关数据；然后通过柯克伦检验实验室内标准差离群的数据；最后通过格拉布斯检验，剔除平均值离群的数据，获得用于统计分析的基础数据，见表9～表12，加粗斜体数据为离群剔除数据，“/”为验证实验室未提交验证结果。

表 9 试验数据汇总表—甲亚胺比色法

单位: mg/kg

单位编号	GBW (E) 070357 (ASA-12a)	GBW (E) 070358 (ASA-13a)	GBW (E) 070352 (ASA-20a)	GBW 07459a (ASA-8a)	SC-06	GX-08	XZ-07
1	/	0.96	2.28	7.69	0.47	1.22	12.02
	/	1.25	2.12	8.43	0.56	1.29	11.96
	/	1.15	1.87	8.88	0.59	1.20	12.05
	/	1.23	1.88	8.29	0.48	1.20	12.27
	/	1.07	1.78	7.97	0.54	1.31	11.76
	/	1.13	1.97	8.46	0.51	1.29	12.33
2	0.46	1.02	2.36	7.22	0.57	1.39	12.31
	0.44	1.06	2.18	7.79	0.55	1.41	12.82
	0.44	1.06	1.90	7.84	0.58	1.40	13.29
	0.47	1.02	2.39	8.02	0.60	1.46	12.41
	0.46	1.07	2.53	7.17	0.56	1.36	12.82
	0.44	1.00	2.52	6.93	0.64	1.48	12.90
3	0.37	0.95	2.10	9.74	0.54	1.00	10.60
	0.35	0.87	2.05	9.80	0.54	0.97	10.90
	0.37	0.88	2.04	9.67	0.59	1.01	10.50
	0.33	0.93	2.01	9.40	0.59	1.05	10.60
	0.34	0.92	2.11	9.36	0.57	1.00	10.80
	0.35	0.88	2.10	9.63	0.59	1.00	10.50
4	0.37	0.81	0.91	8.59	0.78	1.50	13.90
	0.36	0.81	0.86	8.55	0.53	1.61	15.10
	0.34	0.78	0.91	8.62	0.52	1.58	9.78
	0.31	0.80	0.84	7.84	0.59	1.55	9.40
	0.36	0.80	0.90	8.65	0.58	1.48	12.60
	0.34	0.80	0.88	8.59	0.54	1.44	12.50
5	0.34	1.07	1.86	9.49	0.56	1.03	13.60
	0.36	1.07	1.92	9.88	0.56	1.01	13.50

单位编号	GBW (E) 070357 (ASA-12a)	GBW (E) 070358 (ASA-13a)	GBW (E) 070352 (ASA-20a)	GBW 07459a (ASA-8a)	SC-06	GX-08	XZ-07
	0.35	1.03	1.95	9.44	0.60	1.04	12.30
	0.35	1.03	1.93	9.35	0.59	1.01	12.10
	0.34	1.02	1.93	9.51	0.62	1.03	12.20
	0.34	1.03	1.94	9.35	0.59	1.07	12.30
6	0.58	1.24	2.60	11.8	0.60	1.77	12.90
	0.36	1.02	2.45	11.5	0.74	1.72	10.30
	0.46	1.25	2.52	11.6	0.90	1.77	11.80
	0.21	1.52	2.48	10.4	0.66	1.95	10.30
	0.37	1.11	2.59	10.6	0.54	1.68	10.40
	0.34	1.39	2.69	10.4	0.69	1.70	11.60
7	/	/	/	7.48	0.57	1.73	11.00
	/	/	/	7.91	0.57	1.68	11.02
	/	/	/	7.68	0.58	1.72	10.72
	/	/	/	8.44	0.61	1.70	5.78
	/	/	/	8.10	0.56	1.69	6.00
	/	/	/	7.98	0.51	1.69	10.86
8	0.41	0.90	1.95	8.31	0.41	1.37	9.78
	0.37	0.88	1.85	7.33	0.46	1.24	9.97
	0.33	0.82	1.92	8.35	0.51	1.39	9.67
	0.39	0.86	1.81	7.44	0.44	1.29	10.60
	0.38	0.85	1.93	7.72	0.42	1.35	10.00
	0.37	0.86	1.84	8.07	0.46	1.30	10.20
9	0.32	0.75	2.01	12.2	0.75	1.66	15.10
	0.30	0.78	1.91	12.2	0.72	1.68	14.60
	0.32	0.76	1.91	12.1	0.84	1.72	15.30
	0.30	0.78	2.06	11.9	0.72	1.58	14.90
	0.31	0.76	1.92	12.2	0.8	1.72	14.90
	0.29	0.74	1.78	11.6	0.76	1.62	15.20

单位编号	GBW (E) 070357 (ASA-12a)	GBW (E) 070358 (ASA-13a)	GBW (E) 070352 (ASA-20a)	GBW 07459a (ASA-8a)	SC-06	GX-08	XZ-07
10	0.40	1.09	2.15	9.44	0.69	1.62	13.92
	0.38	1.06	2.32	9.40	0.66	1.57	14.20
	0.39	1.04	2.22	9.87	0.67	1.61	13.97
	0.38	1.00	2.27	9.15	0.69	1.60	14.00
	0.40	1.08	2.25	9.44	0.70	1.60	13.16
	0.41	1.06	2.32	9.60	0.65	1.59	13.28
11	0.42	<i>1.04</i>	<i>3.38</i>	<i>11.31</i>	0.56	1.06	<i>20.20</i>
	0.31	<i>0.93</i>	<i>3.25</i>	<i>11.48</i>	0.48	1.09	<i>19.34</i>
	0.35	<i>0.88</i>	<i>3.37</i>	<i>11.87</i>	0.51	0.84	<i>19.31</i>
	0.35	<i>0.89</i>	<i>3.80</i>	<i>13.37</i>	0.49	0.90	<i>22.14</i>
	0.40	<i>0.83</i>	<i>4.07</i>	<i>13.05</i>	0.48	0.89	<i>19.95</i>
	0.37	<i>0.84</i>	<i>3.90</i>	<i>12.98</i>	0.57	1.03	<i>21.62</i>
12	0.41	1.08	2.50	9.49	0.77	1.59	13.40
	0.36	1.06	2.54	9.77	0.83	1.36	13.40
	0.42	1.02	2.51	9.17	0.85	1.32	13.60
	0.36	1.00	2.34	8.88	0.89	1.51	13.50
	0.36	0.97	2.24	8.99	0.85	1.46	13.90
	0.34	1.02	2.28	9.63	0.80	1.54	14.30
13	0.31	0.86	1.96	9.93	0.78	1.99	17.00
	0.38	0.89	2.24	9.97	0.77	2.08	17.50
	0.33	0.96	2.03	10.10	0.73	1.93	17.70
	0.32	1.00	2.10	9.88	0.79	2.02	17.90
	0.35	0.85	2.15	10.50	0.78	2.16	17.80
	0.35	0.97	2.08	9.56	0.73	2.10	17.60
注：共 71 组 426 个实验室数据参与统计分析，另离群剔除 16 组数据、4 组缺失数据，其中加粗斜体数据为离群剔除数据，“/”为验证实验室未提交验证结果。							

表 10 试验数据汇总表—姜黄素比色法

单位: mg/kg

单位编号	GBW (E) 070357 (ASA-12a)	GBW (E) 070358 (ASA-13a)	GBW (E) 070352 (ASA-20a)	GBW 07459a (ASA-8a)	SC-06	GX-08	XZ-07
1	/	0.83	1.87	7.87	0.57	1.29	12.17
	/	0.77	1.69	6.93	0.54	1.33	12.81
	/	0.85	1.73	7.67	0.50	1.30	12.37
	/	0.87	1.87	8.37	0.62	1.12	12.09
	/	0.85	1.56	8.53	0.57	1.28	11.07
	/	0.85	1.56	8.45	0.62	1.21	11.99
2	0.34	1.05	1.98	7.36	0.50	1.08	10.58
	0.36	0.84	2.70	8.25	0.47	1.10	10.40
	0.37	0.86	1.89	8.31	0.49	1.05	12.07
	0.32	0.90	2.07	8.55	0.49	1.12	10.70
	0.35	1.01	2.22	7.84	0.50	1.06	11.41
	0.34	0.93	1.95	7.66	0.55	1.15	10.40
3	0.32	0.93	2.05	9.02	0.55	1.01	10.70
	0.33	0.85	2.05	9.78	0.58	1.01	10.90
	0.32	0.90	1.97	9.56	0.57	1.02	10.90
	0.33	0.88	1.90	9.18	0.57	1.04	10.70
	0.34	0.86	1.85	10.10	0.58	1.01	10.70
	0.34	0.85	1.86	10.10	0.51	1.03	10.70
4	0.38	0.92	2.01	6.19	0.66	0.90	10.60
	0.16	0.96	2.01	6.19	0.62	0.93	12.30
	0.28	1.02	2.00	7.04	0.65	0.92	12.40
	0.38	0.98	2.01	7.07	0.67	0.98	12.50
	0.43	1.07	2.02	7.07	0.68	0.96	17.70
	0.43	1.06	2.02	7.07	0.67	0.98	15.70
5	0.35	1.01	2.22	10.40	0.47	1.32	13.30
	0.37	0.98	2.15	10.40	0.47	1.30	12.80

单位编号	GBW (E) 070357 (ASA-12a)	GBW (E) 070358 (ASA-13a)	GBW (E) 070352 (ASA-20a)	GBW 07459a (ASA-8a)	SC-06	GX-08	XZ-07
	0.35	0.99	2.01	10.60	0.47	1.45	12.90
	0.40	0.98	1.93	10.60	0.50	1.35	12.80
	0.38	0.99	1.90	10.60	0.50	1.31	12.80
	0.37	0.98	1.95	10.60	0.53	1.22	12.80
6	0.36	0.78	1.82	10.30	0.44	1.78	11.20
	0.36	0.84	1.74	10.30	0.56	1.30	11.10
	0.40	0.89	1.74	10.30	0.53	1.87	10.40
	0.46	0.89	1.72	9.78	0.44	1.28	11.30
	0.40	0.84	1.76	9.66	0.48	1.91	11.60
	0.40	0.83	1.76	9.44	0.57	1.87	11.10
7	/	/	/	7.19	0.49	1.39	13.61
	/	/	/	8.17	0.6	1.16	13.86
	/	/	/	7.11	0.56	1.12	12.51
	/	/	/	8.50	0.54	1.02	13.77
	/	/	/	8.19	0.50	0.89	13.98
	/	/	/	7.73	0.36	1.09	13.87
8	0.28	1.03	2.08	9.02	0.38	0.92	13.90
	0.32	1.08	2.11	9.56	0.46	1.04	14.30
	0.27	0.95	1.97	9.10	0.34	0.85	14.40
	0.27	0.89	2.04	10.40	0.46	0.95	13.60
	0.25	0.97	2.10	9.48	0.48	0.88	14.00
	0.30	0.91	2.04	10.00	0.41	0.99	14.80
9	0.33	0.86	2.39	12.90	0.64	1.60	16.70
	0.34	0.81	2.49	11.70	0.84	1.67	16.80
	0.34	0.96	2.47	13.10	0.81	1.66	15.90
	0.32	1.03	2.70	11.80	0.66	1.55	16.70
	0.35	0.92	2.60	11.90	0.68	1.63	16.20
	0.33	1.07	2.54	12.20	0.66	1.73	16.80

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/606040054155010214>