



中华人民共和国农业行业标准

NY/T XXXXX—202X

土壤全量元素硫、硅、铝、磷、钾、钙、铬、 钠、镁、铜、锌、锰、铁、钼、镉的测定 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法

Determination of mineral elements of sulfur, silicon, aluminum, phosphorus, potassium, calcium, chromium, sodium, magnesium, copper, zinc, manganese, iron, molybdenum and cadmium in soil — Monochromatic excitation - energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry

(征求意见稿)

(本稿完成日期 2024 年 7 月)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国农业农村部 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 方法原理	1
5 试剂和材料	1
6 仪器设备	2
7 试样采集和制备	2
8 分析步骤	2
9 结果计算与表示	3
10 质量保证和质量控制	4
附录 A（规范性）	5
附录 B（资料性）	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》的规定起草。

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。

本文件由中华人民共和国农业农村部农田建设管理司提出

本文件由农业农村部耕地质量标准化技术委员会归口。

本文件准起草单位：

本文件主要起草人：

本文件为首次发布。

土壤全量元素硫、硅、铝、磷、钾、钙、铬、钠、镁、铜、锌、锰、铁、钼、镉的测定 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法

1 范围

本文件规定了测定土壤全量元素的单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法。

本文件适用于土壤中全量硫（S）、硅（Si）、铝（Al）、磷（P）、钾（K）、钙（Ca）、铬（Cr）、钠（Na）、镁（Mg）、铜（Cu）、锌（Zn）、锰（Mn）、铁（Fe）、钼（Mo）、镉（Cd）含量的测定。

本文件在推荐的全量元素特征谱线和测量条件下，方法检出限和定量限范围见附录A。

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。

NY/T 52 土壤水分测定法

NY/T 395 农田土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

本文件无相关术语和定义。

4 方法原理

X 射线管产生的初级 X 射线经双曲面弯晶单色化聚焦照射土壤试样表面，被测元素外层电子被激发发生能级跃迁而释放出元素特征 X 射线荧光，能量色散探测器将不同元素的特征 X 射线荧光分辨并探测其强度，此强度经基本参数法理论计算或经验系数法校正后与试样中元素质量分数成正比，通过土壤标准物质建立校准曲线，得到试样中目标元素的质量分数。

5 试剂和材料

5.1 硼酸（ H_3BO_3 ）试剂：分析纯。

5.2 标准物质：有硫（S）、硅（Si）、铝（Al）、磷（P）、钾（K）、钙（Ca）、铬（Cr）、钠（Na）、镁（Mg）、铜（Cu）、锌（Zn）、锰（Mn）、铁（Fe）、钼（Mo）、镉（Cd）元素定值的土壤有证标准物质。

6 仪器设备

6.1 单波长激发-能量色散X射线荧光光谱仪，配备全聚焦双曲面弯晶单色器。

6.2 粉末压片机：最大压力不小于20 MPa。

6.3 天平：精度为0.1 g。

6.4 尼龙筛：孔径不大于0.149 mm（不小于100目）。

6.5 塑料环或铝环：内径尺寸与仪器样品口直径相匹配。

7 试样采集和制备

7.1 试样采集和保存

按照NY/T 395和NY/T 52的相关规定采集、保存的风干或烘干土壤试样，研磨后全部通过尼龙筛（6.4），放入干燥器中避光密封保存，备用。

7.2 试样制备

用天平（6.3）称取4.0 g土壤试样（7.1），用硼酸（5.1）或塑料环、铝环（6.5）镶边的方法，于粉末压片机（6.2）上以20 MPa的压力，保压时间不小于60 s，制成厚度不小于4 mm的试样片，置于干燥器内待测。

8 分析步骤

8.1 仪器参数设定

根据单波长激发-能量色散X射线荧光光谱仪操作手册，选择合适的测定条件建立方法，仪器参数示例见附录B。

8.2 校准曲线制作

将不同质量分数的土壤标准物质（5.2）按照（7.2）要求进行试样制备，根据（8.1）所设定的仪器条件，依次用单波长激发-能量色散X射线荧光光谱仪（6.1）测定。基本参数法通过仪器软件内置的基本参数库和数学模型，理论计算得到目标元素的含量值，以计算得到的目标元素含量值为横坐标，土壤标准物质目标元素质量分数的标准值为纵坐标进行回归分析，建立校准曲线。经验系数法以校正后的X射线荧光强度为纵坐标，各目标元素质量分数的标准值为横坐标进行回归分析，建立校准曲线。

应对待测全量元素选择至少10个不同质量分数的土壤标准物质。建立校准曲线的线性相关系数(r)应大于0.995。

8.3 试样测定

将土壤试样按照（7.2）的要求制备，在与建立校准曲线相同的仪器分析条件（8.1）下测试，仪器

检测得到的目标元素特征荧光射线强度，经基本参数法理论计算或经验系数法校正，经对应校准曲线计算得出试样中目标元素的质量分数。

9 结果计算与表示

9.1 基本参数法含量计算

土壤试样中目标元素的质量分数 ω_i （以单质计），以烘干基计，单位为毫克每千克（mg/kg）或百分数（%），按式（1）计算。

$$\omega_i = A_0 * RawFP_{Ei} + A_I \dots \dots \dots (1)$$

式中：

$RawFP_{Ei}$ ——土壤试样中元素 Ei 基本参数法理论计算值，单位为毫克每千克（mg/kg）或百分数（%）；

A_0 ——校准曲线斜率；

A_I ——校准曲线截距，单位为毫克每千克（mg/kg）或百分数（%）。

注：土壤水分含量测定按照 NY/T 52 执行，下同。

9.2 经验系数法含量计算

土壤试样中目标元素的质量分数 ω_i （以单质计），以烘干基计，单位为毫克每千克（mg/kg）或百分数（%），按式（2）计算。

$$\omega_i = k \times (I_i + \beta_{ik} \times I_k) \times (1 + \sum \alpha_{ij} \times I_j) + b \dots \dots \dots (2)$$

式中：

k ——校准曲线的斜率；

I_i ——待测元素 i 的 X 射线荧光强度，单位为每秒千次计数（kcps）；

β_{ik} ——谱线重叠校正系数；

I_k ——干扰元素 k 在待测元素 i 分析谱线处重叠的 X 射线荧光强度；

α_{ij} ——基体元素对待测元素的影响校正系数；

I_j ——参与基体效应校正的 j 元素 X 射线荧光强度，单位为每秒千次计数（kcps）；

b ——校准曲线的截距。

9.3 结果表示

土壤全量元素硅、铝、钠、镁、铁、钾、钙以百分数（%）单位表示，结果保留至小数点后两位；磷、硫、锰、铬以毫克每千克（mg/kg）单位表示，结果保留至整数位；铜、锌元素以毫克每千克（mg/kg）单位表示，结果保留至小数点后一位；钼、镉元素以毫克每千克（mg/kg）单位表示，结果保留至小数

点后两位。

10 质量保证和质量控制

10.1 精密度

每20个试样或每批次（少于20个试样时）应测定至少1个平行样，平行试样测定结果的允许相对相差 R_D 应满足表1要求，否则应进行仪器漂移校正，重新绘制校准曲线。

表 1 平行样品相对相差允许范围

全量元素含量范围 (ω_i)	相对相差 R_D (%)
$\omega_i > 1\%$	≤ 7.5
$1\% \geq \omega_i > 100 \text{ mg/kg}$	≤ 10
$100 \text{ mg/kg} \geq \omega_i > 5.0 \text{ mg/kg}$	≤ 15
$5.0 \text{ mg/kg} \geq \omega_i > 1.0 \text{ mg/kg}$	≤ 25
$1.0 \text{ mg/kg} \geq \omega_i$	≤ 35

10.2 正确度

每 20 个试样或每批次（少于 20 个试样时）应至少分析 2 个土壤有证标准物质，测定结果与标准物质标定值的相对误差应满足表 2 要求，否则应进行仪器漂移校正，并重新绘制校准曲线。

表 2 土壤标准物质允许相对误差范围

全量元素含量范围 (ω_i)	允许相对误差 (%)
$\omega_i > 1\%$	≤ 10
$1\% \geq \omega_i > 100 \text{ mg/kg}$	≤ 15
$100 \text{ mg/kg} \geq \omega_i > 10.0 \text{ mg/kg}$	≤ 20
$10.0 \text{ mg/kg} \geq \omega_i > 1.0 \text{ mg/kg}$	≤ 25
$1.0 \text{ mg/kg} \geq \omega_i$	≤ 30

附录 A
(规范性)

全量元素方法检出限和定量限

土壤全量元素方法检出限和定量限见表 A.1。

表 A.1 全量元素方法检出限和定量限

元素	特征谱线	检出限	定量限
S	K α	3.0 mg/kg	10.0 mg/kg
Si	K α	0.10 %	0.30 %
Al	K α	0.06 %	0.20 %
Na	K α	0.04%	0.12%
Mg	K α	0.04%	0.14%
K、Ca	K α	0.002%	0.01%
P、Fe	K α	5.0 mg/kg	20.0 mg/kg
Cr、Cu、Zn、Mn、Ni	K α	3.0 mg/kg	10.0 mg/kg
Cd	K α	0.06 mg/kg	0.20 mg/kg
Mo	K α	0.20 mg/kg	0.60 mg/kg

附录 B
(资料性)

单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪仪器条件示例

单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪仪器条件示例见表 B.1。

表 B.1 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪仪器条件示例

元素	X 光管		双曲面弯 晶类型	介质	探测器	测量时间 (s)
	电压 (kV)	电流 (μ A)				
S、Si、Al、P、Na、Mg	45	1000	Ge(111)	氢气、氦气或真 空	SDD	300
K、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni	50	1000	LiF(200)	氢气、氦气或真 空	SDD	300
Cu、Zn、Mo、Cd	70	150	LiF(220)	空气	SDD	300

注：各厂商仪器型号所采用的光管和光路技术不同，设置条件不同，依据所使用的仪器硬件条件设置