

# 土壤矿质元素检测标准的制定

龚华<sup>1</sup>, 杨立坤<sup>1</sup>, 刘晓静<sup>2</sup>

(1.中国科学院南京土壤研究所 土壤与环境分析测试中心, 南京 211135;

2.北京安科慧生科技有限公司, 北京 101102)

**摘要:** 本案例聚焦于土壤无机元素检测标准的制定, 响应了土壤质量对农业和生态环境的关键影响。鉴于现有检测方法效率低、成本高和步骤复杂等挑战, 研究团队与国产仪器厂商深度合作, 采用单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法, 制定了一项新的团体标准: 《土壤质量 土壤全量硅、铝、铁、钾、钠、钙、镁、锰、磷、钛、硫的测定 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法》(T/JSSSES 29-2023)。此标准优化了检测流程, 大幅提高检测效率, 同时填补了此类仪器在土壤元素检测标准方面的空白, 推动了行业标准化进程。研究成果为土壤质量监测提供了创新的技术支持, 具有广泛的应用潜力和实际意义。这一流程为国产仪器的研发及推广提供了一个合理可行的应用实例, 值得广大国产仪器厂商借鉴参考。

**关键词:** 标准制定; 土壤; 快速检测; 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法

## 1 引言

土壤是农业生产和生态环境的重要组成部分, 其质量直接影响到农作物的生长、土壤的生态功能及整体环境的可持续性。土壤中无机元素的组成和含量对植物生长至关重要, 尤其是矿质元素。这些元素不仅是植物生长所必需的营养成分, 还是土壤肥力的重要指标。因此, 准确测定土壤中矿质元素的含量, 对于科学评估土壤质量变化、指导农业施肥及制定相应的土壤管理策略具有重要意义。

然而, 目前的土壤矿质元素检测方法仍面临许多挑战。传统的分析方法通常需要经过多步骤的复杂样品处理, 例如, 二氧化硅的检测通常采用碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)<sup>[1]</sup>, 这一过程不仅耗时耗力, 而且需要使用昂贵的铂金坩埚进行高温熔融; 三氧化二铝的分析往往采用酸消解或碱熔<sup>[2]</sup>, 易导致分析结果偏低; 而全硫、全磷等元素的检测也因操作繁琐、时间长而受到限制; 钾、钙、铁、钛、钠、镁等元素需要使用原子吸收分光光度计或等离子体发射光谱仪进行测定, 样品需要先经过湿法消解处理后再进行测试<sup>[3-4]</sup>。这些常规方法不仅分析周期长、消耗大, 而且不同元素的检测需要多种方法配合, 增加了成本和工作量。

此外，当前的土壤检测方法在准确度和灵活性方面也存在不足。由于样品处理复杂，分析周期较长，往往难以满足对大量土壤样品进行快速定量分析的需求。这不仅造成了较高的检测成本，还可能导致前处理过程中产生的固体废物和废液造成的二次污染，违背了当前提倡的绿色环保理念。

在此背景下，单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法作为一种新兴的分析技术，以其无损、快速、高效等特点，展现了其在土壤元素检测中的应用潜力<sup>[5-7]</sup>。这种技术能够实现多元素的同时测定，简化样品制备过程，降低对实验室条件的要求，适应各种土壤类型。近年来，国家对科学仪器自主研发愈加重视，国产的单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪逐渐进入市场，如北京安科慧生、西安佳谱、钢研纳克、深圳策谱等，并展现出良好的性价比和可靠性。

尽管在石油化工、生态环境等领域已经制定了多项相关标准，例如《NB/SH/T 6043-2021 汽油中铅、铁、锰含量的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》、《HJ 829-2017 环境空气 颗粒物中无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》等，但土壤中无机元素的检测标准仍然缺乏。为填补这一空白，研究团队决定制定一项新的团体标准，以规范土壤中无机元素的检测方法，提高检测的效率和准确性。

本标准方法的制订，在国内首先标准化单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪检测土壤中全量硅、铝、铁、钾、钠、钙、镁、锰、磷、钛、硫分析方法，代表分析方法的先进性与可行性，同时我国掌握此类仪器的研制和生产技术，可广泛应用于农业、地质、环保、科研等领域，为土壤质量检测提供新的技术手段，同时为土壤的合理利用和普查工作的开展保驾护航。

## 2 标准制定的过程

### 2.1 准备工作

2022 年 7 月：研究团队通过查询国内外文献资料及市场调研，总结现存方法各个元素存在的问题及难点，确定测定元素种类。调研市场仪器类型及性能，确定单波长-激发能量色散 X 射线荧光光谱仪作为检测仪器。

2022 年 8 月：初步试验测试土壤标准样品，与多种标准土壤样品的标准值进行对比，确定新技术方法的路线，采用新技术手段对难点元素检测可行性进行评估，确定技术路线，并提出初步实验方案。

### 2.2 立项申请

2022年9月：向江苏省环境科学学会提出立项申请，确定申报题目为《土壤质量 土壤全量硅、铝、铁、钾、钠、钙、镁、锰、磷、钛、硫的测定 单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法》，编写开题论证报告和标准草案，进行实验室内的试验研究工作，编写完整的试验验证方案，准备不同类型的土壤样品，包括标准样品及不同地区采集的土壤样品，组织实验室间进行方法验证，提出了方法检出限、测定下限、精密度和准确度指标。

### 2.3 立项批准及实验验证

2022年10月：江苏省环境科学学会批准立项（苏环学[2022]44号）。

2022年10月-11月：将采集的不同地区的土壤样品和标准土壤样品分别分给多家验证单位，进行不同人员、不同实验室及不同仪器（北京安科慧生、西安佳谱、钢研纳克、深圳策谱等）的测试对比，汇总数据，统计性能参数。

实验验证的主要技术参数如下：

#### 1) 样品粒度对测试结果的影响

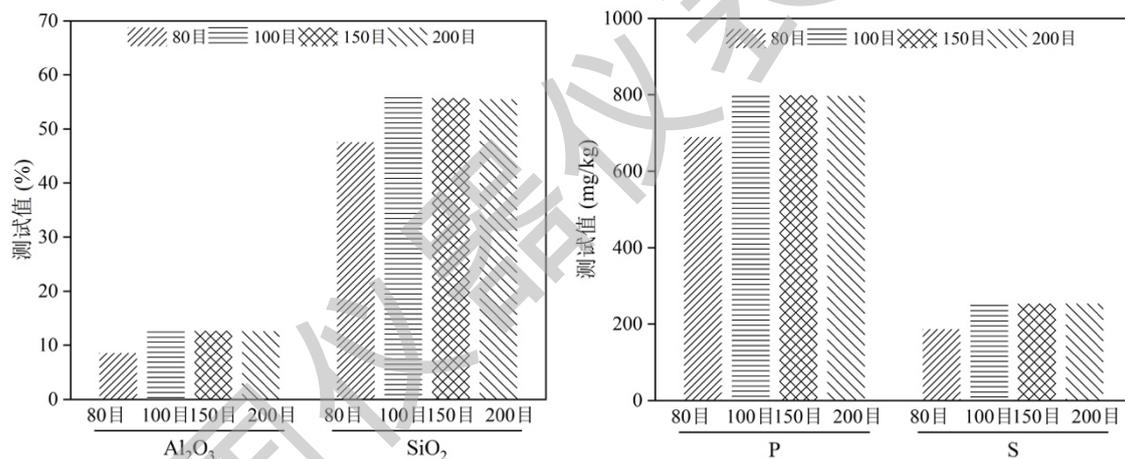


图1 不同破碎目数各元素测定结果对比图

样品在100目以上，测定结果几乎不受粒径影响，趋于稳定，因此样品细度确定为100目。这也与HJ/T 166土壤环境技术检测规范（8.3.3 样品细磨）制样要求一致。

#### 2) 取样量对测试结果的影响

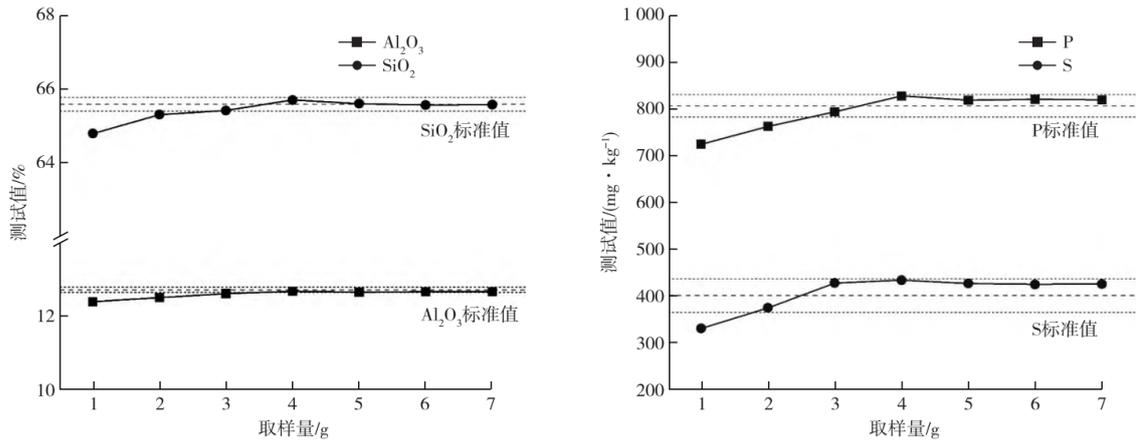


图2 不同取样量各元素测定结果对比图

当样品量为4.0g以上，各元素测定值趋于稳定。因此取样量确定为4.0g。

### 3) 压片压力对测试结果的影响

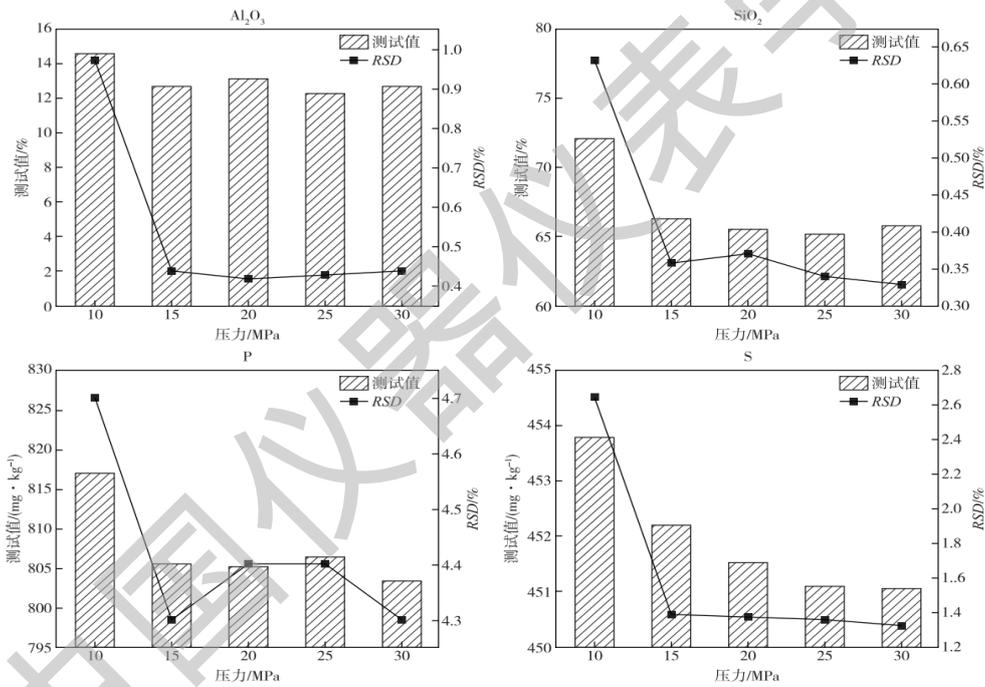


图3 不同压片压力各元素测定结果对比图

当压力大于20MPa后，样品的紧密程度达到稳定，各元素测定值变化趋势趋于稳定，因此，确定压片机压力为20MPa。

### 4) 保压时间对测试结果的影响

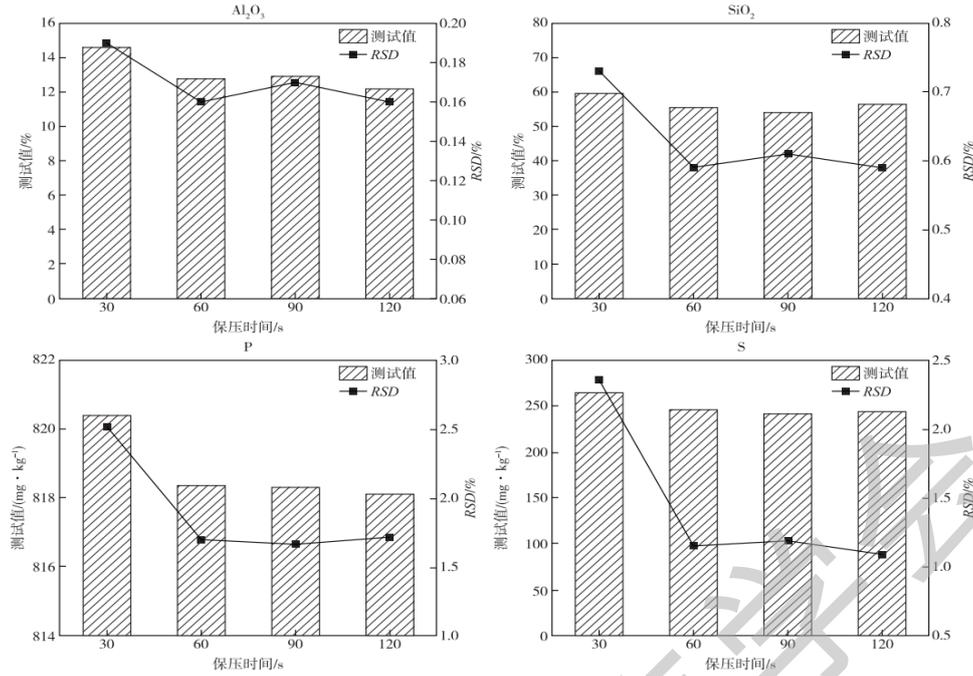


图 4 不同保压时间各元素测定结果对比图

当保压时间为 60s 后，样品中各元素测定值变化趋于稳定，因此保压时间定为 60s。

5) 优化后的前处理条件对其他元素的验证

表 1 达到一定压力各元素测定结果变化表

样品名称	压力	Na <sub>2</sub> O(%)	MgO(%)	CaO(%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	K <sub>2</sub> O(%)	Ti(%)	Mn(mg/kg)
GSS-7	标准值	0.08	0.26	0.16	18.76	0.20	2.02	1789
	20Mpa	0.10	0.22	0.17	19.04	0.28	2.04	1751
	25Mpa	0.14	0.25	0.17	19.05	0.28	2.05	1770
	30Mpa	0.10	0.25	0.17	19.05	0.28	2.06	1774

表 2 达到一定保压时间各元素测定结果变化表

样品名称	保压时间	Na <sub>2</sub> O(%)	MgO(%)	CaO(%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	K <sub>2</sub> O(%)	Ti(%)	Mn(mg/kg)
GSS-7	标准值	0.08	0.26	0.16	18.76	0.20	2.02	1789
	60s	0.11	0.22	0.17	19.04	0.28	2.05	1766
	90s	0.11	0.25	0.17	19.09	0.28	2.06	1794
	120s	0.11	0.24	0.17	19.05	0.28	2.06	1767

表 3 达到一定取样量各元素测定结果变化表

样品名称	取样量	Na <sub>2</sub> O(%)	MgO(%)	CaO(%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	K <sub>2</sub> O(%)	Ti(%)	Mn(mg/kg)
GSS-49	标准值	1.9	4.18	6.69	5.78	2.7	0.361	879

4g	2.0	4.30	6.76	5.82	2.6	0.367	857
6g	2.0	4.34	6.86	5.89	2.6	0.359	854
8g	2.0	4.29	6.88	5.89	2.6	0.366	854

除上述考察的元素，其他元素均在已优化的制样条件进行验证。综上，制样条件确定为：取样量为 4.0g，采用 20MPa 压力，保压时间为 60s 进行制样。

## 2.4 团体标准发布

2022 年 12 月：编写团体标准初稿。

2023 年 1 月：形成团体标准《土壤质量 土壤全量硅、铝、铁、钾、钠、钙、镁、锰、磷、钛、硫的测定 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法》（征求意见稿）

2023 年 4 月：江苏省环境科学学会发布团体标准《土壤质量 土壤全量硅、铝、铁、钾、钠、钙、镁、锰、磷、钛、硫的测定 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法》（T/JSSES 29-2023）。

## 2.5 国家标准立项

2023 年 11 月，研究团队在团体标准实施及应用的基础上，申请起草国家标准《土壤全量硅、铝、铁、钠、钙、镁、锰、钛、硫的测定 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法》，并通过立项答辩。

2024 年 4 月，国家标准《土壤全量硅、铝、铁、钠、钙、镁、锰、钛、硫的测定 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法》进行公示，并于公示后正式立项。

2024 年 5 月起编制组进行方法验证，并于 2024 年 9 月形成征求意见稿。

## 3 成果与荣誉

2023 年 11 月，此团体标准荣获“朱良漪分析仪器创新奖”之“应用创新奖”。

2023 年 12 月，研究团队在《中国无机分析化学》期刊上发表了相关论文《单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法测定土壤全量硅、铝、铁、钾、钠、钙、镁、锰、磷、钛、硫》<sup>[8]</sup>，系统介绍了该标准的研究过程。

2024 年 6 月，该论文在“第九届江苏省无机光谱分析技术及应用报告会”中获得优秀论文奖。

## 4 标准的应用推广

中国科学院南京土壤研究所在近期的三次青藏高原考察中，采集了超过两千份珍贵的土壤样品。若采用常规检测方法，基础数据分析将需耗费数年时间，并且由于课题组人员流动

频繁，数据质量的统一性难以保证。使用该团体标准后，所有样品的分析在短短两个月内得以完成，所得数据与之前采用的分析方法相比无显著性差异。

作为中国生态系统研究网络（CERN）土壤长期监测的补充手段，该标准能够高效、低成本、标准化地获取土壤元素含量数据，拓展土壤监测数据来源，从而为全国典型生态系统的土壤质量评估提供有力支持。

中国科学院南京土壤研究所、中国计量科学院与实朴检测联合开发的三普参比物质定值也广泛应用了此标准。通过 ED-XRF 技术的测定结果与其他检测方法之间的比较，显示出无显著性差异，为定值工作的实施提供了良好的补充。

2024 年上半年，第三次全国土壤普查内业组依据本标准进行了比对验证活动，对此方法进行了充分的肯定。

本标准也在各类检测单位的日常检测过程中得到了充分的验证及应用，应用证明见图 5。



图 5 部分检测单位的团标应用证明

## 5 结语

通过采用单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法对土壤矿质元素进行分析，提高了土壤检测的效率，解决了传统方法中的多重复杂性和成本问题，这一标准在土壤分析领域发挥了重要的作用，也为环境监测和农业资源管理提供可靠的技术支持。

研究团队与国产仪器厂商从实际需求出发，利用国产仪器厂商的技术优势，对土壤分析的复杂性进行了针对性硬件及算法优化，在充分验证此技术的适用性后，进行标准化，在宣传贯彻中得到了充分肯定，为企业带来了明显的经济效益，此后又申请编制更高级别的标准，

这一流程为国产仪器的研发及推广提供了一个合理可行的应用实例,值得广大国产仪器厂商借鉴参考。

#### 参考文献:

- [1] 于亚辉,牟保畏,崔凯璐,等.碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定稀土型选择性催化还原(SCR)脱硝催化剂中氧化镧,氧化铈和二氧化硅[J].冶金分析, 2023(11):75-82.
- [2] 韩夫强,李扬,张彩霞,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定蓝晶石中的三氧化二铝[J].化学分析计量, 2018, 27(1):4.
- [3] 穆琳,柳玲,张静,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中金属元素含量的不确定度评定[J].四川环境,2022,41(02):7-12.
- [4] 余海军,张莉莉,屈志朋,等.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法同时测定土壤中主次元素[J].中国无机分析化学,2019,9(01):34-38.
- [5] 殷惠民,杜祯宇,李玉武,等.能量色散 X 射线荧光光谱仪和简化的基体效应校正模型测定土壤、沉积物中重金属元素[J].冶金分析, 2018, 38(4):10.
- [6] 范爽,郭超,张百慧,等.基于实验室间协作实验评估土壤中重金属能量色散 X 射线荧光光谱分析方法性能[J].冶金分析, 2020, 40(8):14.
- [7] 赵亚男,王小强,余文丽,等.X 射线荧光光谱法测定石灰岩和白云岩中主次量组分[J].中国无机分析化学, 2021, 11(4):6.
- [8] 杨立坤,毛雪飞,郑磊,等.单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法测定土壤全量硅、铝、铁、钾、钠、钙、镁、锰、磷、钛、硫[J].中国无机分析化学,2023,13(12):1429-1436.