

DB 65

新疆维吾尔自治区地方标准

DB 65/T 4631.7—2023

土壤检测方法 有效态元素的测定 第7部分：易还原锰含量的测定

Soil testing methods—Determination of available elements
—Part 7: Determination of readily reduced manganese content

××××-××-××发布

××××-××-××实施

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 原理	2
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	2
7 样品	2
8 试验步骤	3
9 试验数据处理	3
10 精密度	4
11 质量保证和质量控制	4
12 试验报告	5
附录 A （资料性） 从实验室间试验结果得到的统计数据	6
附录 B （资料性） 仪器参考工作条件	7

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》给出的规定起草。

本文件为DB 65/T 4631的第7部分。DB 65/T 4631《土壤检测方法 有效态元素的测定》分为9个部分：

- 第1部分：通则和指南
- 第2部分：水解性氮含量的测定
- 第3部分：交换性钾、交换性钠、交换性钙、交换性镁含量的测定
- 第4部分：有效硼含量的测定
- 第5部分：有效铝含量的测定
- 第6部分：交换性锰含量的测定
- 第7部分：易还原锰含量的测定
- 第8部分：有效硫含量的测定
- 第9部分：有效硅含量的测定

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。

本文件附录A为资料性。

本文件由新疆维吾尔自治区地质矿产勘查开发局提出和归口。

本文件起草单位：新疆维吾尔自治区矿产实验研究所。

本文件主要起草人：刘军、张小毅、蒋莉、余蕾、张淼、刘权、时天昊、朱丽琴、加丽森·依曼哈孜、母章、史修伟、查安、张朝青、艾力尼亚孜·吐尔逊。

本文件实施应用中的疑问，请咨询新疆维吾尔自治区地质矿产勘查开发局。

对本文件的修改意见建议，请反馈至新疆维吾尔自治区市场监督管理局（新疆乌鲁木齐市天山区新华南路167号）、新疆维吾尔自治区地质矿产勘查开发局（新疆乌鲁木齐市沙依巴克区友好南路388号）或起草单位新疆维吾尔自治区矿产实验研究所（新疆乌鲁木齐市沙依巴克区克拉玛依西路2号）、新疆维吾尔自治区标准化研究院（乌鲁木齐市新市区河北东路188号）。

新疆维吾尔自治区市场监督管理局：联系电话0991-2817197，传真0991-311250，邮编830004。

新疆维吾尔自治区地质矿产勘查开发局：联系电话0991-4856338，传真0991-4841517，邮编830000。

新疆维吾尔自治区矿产实验研究所：联系电话0991-4856472，传真0991-4812312，邮编830000。

新疆维吾尔自治区标准化研究院：联系电话0991-2810215，传真0991-2810215，邮编830011。

土壤检测方法 有效态元素的测定

第7部分：易还原锰含量的测定

警示——使用本文件的人员应有正规实验室的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了采用电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤易还原锰的原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、试验步骤、试验数据处理、精密度、质量保证和质量控制及试验报告的要求。

本文件适用于酸性、中性和碱性土壤中土壤中易还原锰含量的测定。当称样量为10.0 g，浸提剂体积为100 mL时：方法检出限为0.08 mg/kg，测定下限为0.2 mg/kg。

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，不注明日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（准确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法

GB/T 6379.4 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管

NY/T 1121.1 土壤检测 第1部分：土壤样品的采集、处理和贮存

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

易还原锰 easy reduction of manganese

土壤中对植物有效的部分高价锰的氧化物，主要是三价锰，易于还原成二价锰离子。在本文件规定条件下能够被含有对苯二酚还原剂的1 mol/L中性乙酸铵溶液浸提出来的锰，再扣除交换性锰含量的锰。

4 原理

易还原锰用含有对苯二酚还原剂的1 mol/L中性乙酸铵溶液浸提，土壤样品经过浸提后过滤的溶液使用电感耦合等离子体发射光谱直接测定锰含量，扣除交换性锰含量，为易还原锰含量。

5 试剂和材料

- 5.1 分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，所用水应符合 GB/T 6682 规定的二级水用水要求。
- 5.2 硫酸 (H_2SO_4 , 17.8 mol/L)，分析纯。
- 5.3 乙酸 (CH_3COOH , 17.4 mol/L)，分析纯。
- 5.4 氨水 ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 14.3 mol/L)，分析纯。
- 5.5 乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)，分析纯。
- 5.6 无水硫酸锰:将优级纯硫酸锰 ($\text{MnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)于 150 °C 烘干，移入高温电炉中，于 400 °C 灼烧 2 h。
- 5.7 对苯二酚 ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$)，分析纯。
- 5.8 乙酸溶液 (3 mol/L)：取 17.3 ml 乙酸 (5.3)，加纯水稀释至 100 mL。
- 5.9 氨水溶液 (3 mol/L)：取 21 mL 氨水 (5.4)，加纯水稀释至 100 mL。
- 5.10 中性乙酸铵溶液 (1 mol/L)：77.1 g 乙酸铵 (5.5) 溶于大约 900 mL 水中，用 3 mol/L 乙酸 (5.8) 或 3 mol/L 氨水 (5.9) 在 pH 计上调节 pH 值至 7.00 ± 0.05 ，用水稀释至 1 L。
- 5.11 浸提剂(2 g/L 对苯二酚+1 mol/L 乙酸铵溶液)：将 2 g 对苯二酚 (5.7) 溶于 1 L 的 1 mol/L 中性乙酸铵溶液 (5.10)，用玻璃棒搅拌均匀。
- 5.12 锰标准溶液 (100 mg/L)：0.2745 g 无水硫酸锰 (5.6) 溶于水中，加 1 mL 硫酸 (5.2)，用水定容至 1 L，此为 100 mg/L 锰标准溶液或购买相同浓度的有证标准物质。
- 5.13 氩气：纯度大于或等于 99.99 %。

6 仪器和设备

- 6.1 单标线容量瓶、分度吸量管应符合 GB/T 12806、GB/T 12807 的规定。
- 6.2 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES)：具背景校正发射光谱计算机控制系统。
- 6.3 电子天平：分度值 0.01 g、0.1 mg、0.01 mg。
- 6.4 恒温往复振荡器：能够控制温度在 20 °C ~ 30 °C，振荡频率能够控制在 160 r/min ~ 200 r/min。

7 样品

7.1 样品的采集与保存：

土壤样品的风干和放置都会使水溶性锰和交换性锰增加，为了避免土壤贮存条件给分析带来误差，应当使用保持田间水分的新鲜土壤，尽量减少贮存时间。新鲜样品要及时送回室内进行处理和分析。新鲜样品一般不宜贮存，如需要暂时贮存时，可将新鲜样品装入塑料袋，扎紧袋口，放在冰箱冷藏室或进行速冻固定。同时测定土壤干物质（或水分）对分析结果进行换算。土壤样品的采集和保存方法按照 NY/T 1121.1 规定的方法进行。

7.2 样品的制备:

新鲜土壤,剔除其他非土成分,用粗玻棒或塑料棒将样品弄碎混匀后迅速称样测定。具体制备过程按照 NY/T 1121.1 规定的方法进行。

8 试验步骤

8.1 试样前处理

将测定过交换性锰的土壤样品移回原用的250 mL锥形瓶中,或另取10 g新鲜土壤样品放在锥形瓶中,加浸提剂(5.11) 100 mL,用恒温往复式振荡器,控制温度(25 ±5) °C,振荡频率控制在(180±20) r/min范围,振荡30 min,放置6 h,每隔1 h摇动一次,离心分离或过滤后,浸出液待直接使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定。

8.2 空白试验

随同试样分析全过程用空白溶剂做空白实验。

8.3 验证试验

随同试样同时分析同类型、含量相近的土壤有效态成分分析标准物质。

8.4 校准溶液的配制

浸提剂的引入会影响锰元素的测定,因此工作曲线标准溶液应保持与待测溶液相同的介质,以消除基体干扰。工作曲线的零点为浸提剂(5.11),其余点为用浸提剂(5.11)稀释锰标准溶液(5.12)配制标准系列,工作曲线标准溶液浓度分别配置成0.00 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L。

8.5 测定

将仪器点火稳定40 min后,按仪器参考工作条件见附录B,给出的仪器工作条件及测定模式,将工作曲线溶液及试样浸出液先后引入高温等离子体焰中,对锰元素进行测定,通过仪器的计算机系统和分析专用软件,进行被测元素的测量,由计算机系统及专用软件自动计算和存储所有数据。

9 试验数据处理

用测定过交换性锰的土壤样品再提取的,按公式(1)计算土壤中易还原锰含量 $\omega_{Y, Mn}$,以毫克每千克(mg/kg)表示;另取新鲜土壤样品提取的按公式(2)计算土壤中易还原锰含量 $\omega_{Y, Mn}$,以毫克每千克(mg/kg)表示。

$$\omega_{Y, Mn} = \frac{\rho V}{m W_{dm}} \dots\dots\dots (1)$$

$$\omega_{Y, Mn} = \frac{\rho V}{m W_{dm}} - \omega_{J, Mn} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ρ ——从标准曲线上查锰 (Mn) 的含量, 单位为毫克每升 (mg/L);

V ——试液体积, 单位为毫升 (mL);

m ——新鲜土样质量, 单位为克 (g);

W_{dm} ——土壤干物质含量, 单位为百分含量 (%);

$\omega_{J, Mn}$ ——土壤中交换性锰含量, 单位为毫克每千克 (mg/kg)。

计算结果表示到小数点后一位, 100以上表示到整数位。

10 精密度

10.1 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值, 在表 1 给出的水平范围内, 其绝对差值不超过重复性限 (r), 超过重复性限 (r) 的情况不超过 5%, 重复性限 (r) 按表 1 所列方程式计算。

10.2 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值, 在表 1 给出的水平范围内, 其绝对差值不超过再现性限 (R), 超过再现性限 (R) 的情况不超过 5%, 再现性限 (R) 按表 1 所列方程式计算。

10.3 分析方法精密度见表 1。分析方法精密度数据由 7 家实验室分别对 4 个不同含量水平的土壤样品进行 3 次平行试验确定的。

表1 方法精密度

单位为mg/kg

分析项目	范围和水平 m	重复性限 r	再现性限 R
易还原锰	8.2~135	$r=0.0221 m + 0.0189$	$R=0.0276m + 0.2737$

11 质量保证和质量控制

11.1 直接称取新鲜土壤样品时, 需称取两份相同试样, 一份加浸提剂 2 g/L 对苯二酚、1 mol/L 乙酸铵溶液, 浸出液中同时包含交换性锰和易还原锰, 测出的含量为交换性锰和易还原锰的含量; 另一份加 1 mol/L 乙酸铵溶液浸提剂, 测出交换性锰的含量, 用交换性锰和易还原锰的含量减去交换性锰的含量为易还原锰的含量。如果交换性锰含量很低, 易还原锰含量很高, 两者差距较大时, 可忽略交换性锰含量, 直接以含量表示易还原锰含量。

11.2 如果客户不需要土壤样品中交换性锰含量, 可将用乙酸铵溶液浸提出交换性锰的溶液弃去, 将浸提后的土壤样品移入原锥形瓶中, 加浸提剂 2 g/L 对苯二酚、1 mol/L 乙酸铵溶液, 浸出液可直接测定易还原锰。

11.3 土壤样品的风干和放置都会使水溶性锰和交换性锰增加, 为了避免土壤贮存条件给分析带来的误差, 应当使用保持田间水分的新鲜土壤, 尽量减少贮存时间, 同时测定土壤水分换算系数对分析结果进行换算。

11.4 若土壤样品少, 则可减少称样量, 同时减少浸提剂的量, 始终保持水土比为 10:1, 最小称样量不得低于 2.5 g。

11.5 每批样品至少做 2 个空白试样, 其测定结果均应低于方法检出限。

11.6 每次分析应建立标准曲线, 相关系数应大于 0.999。每测试完 20 个样品样品, 应分析一个标准曲线中间质量浓度点, 其测定结果与实际质量浓度值的相对偏差应 $\leq 10\%$, 否则应重新建立标准曲线。

11.7 每 20 个样品或每批样品至少测定 5% 平行双样, 样品数量少于 20 个时, 应至少测定一个平行双样, 两次平行测定结果允许相对偏差应 $\leq 5\%$; 当易还原锰测定结果小于 10 倍检出限时, 允许相对偏差应 $\leq 10\%$ 。

11.8 每 20 个样品或每批次样品至少分析一个土壤有证标准物质或实验室质控样品，标准物质测定值需要落在标准物质参考值不确定度可控制范围内。

12 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面内容：

- 试验对象；
- 所使用的标准（包括发布或出版年号）；
- 所使用的方法（如果标准中包括几个方法）；
- 结果；
- 试验过程观察到的异常现象；
- 试验日期。

附录 A

(资料性)

从实验室间试验结果得到的统计数据

A.1 方法重复性限、再现性限

根据GB/T 6379.2确定了土壤中易还原锰测量方法的重复性限与再现性限，统计分析结果见表A.1。

表A.1 重复性限和再现性限统计分析

水平	GBW 07494	GBW 07497	GBW 07498	YXT-4
参加实验室数目 (p)	7	7	7	7
可接受结果 (p)	7	7	7	7
平均值 (mg/kg)	135	74.7	8.2	58.5
标准值 (mg/kg)	135	75.0	7.9	—
重复性标准差 S_r (mg/kg)	3	1.0	0.2	1.5
再现性标准差 S_R (mg/kg)	4	3.0	0.5	2.2
重复性限 r (mg/kg)	7	2.9	0.7	4.2
再现性限 R (mg/kg)	11	8.4	1.5	6.1

A.2 方法正确度评估

按照GB/T 6379.4规定的方法，对土壤中易还原锰测量方法正确度进行了统计评估，置信区间($\delta - AS_R \leq \delta \leq \delta + AS_R$)包含0，测量方法的偏倚在置信水平 $\alpha=5\%$ 下不显著，统计分析结果见表A.2。

表A.2 正确度统计结果

单位为mg/kg

成分	标准物质编号	\bar{y}	μ	S_r	S_R	γ	A	δ	$\delta - AS_R$	$\delta + AS_R$	不确定度
易还原 锰	GBW 07494	135	135	3	4	1.6	0.6	0	-2	3	8
	GBW 07497	74.7	75.0	1.0	3.0	2.9	0.7	-0.3	-2.5	1.8	5.0
	GBW 07498	8.2	7.9	0.2	0.5	2.2	0.7	0.3	-0.1	0.6	1.0

注： \bar{y} 为测定平均值； μ 为标准物质推荐值； $\gamma = S_R/S_r$ ， S_R 为再现性标准差， S_r 为重复性标准差；
 $A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 p n}}$ ， n 为单位测定次数， p 为可接受结果的实验室数；
 δ 为测量方法的偏倚； $\delta - AS_R$ ， $\delta + AS_R$ 为置信区间。

附 录 B
(资料性)
仪器参考工作条件

B.1 电感耦合等离子体发射光谱仪参考工作条件

电感耦合等离子体原子发射光谱仪在最佳工作条件下达到下列指标均可使用。焦距0.38 m，中阶梯光栅52.6条/mm，石英棱镜，电荷注入式（CID）检测器，512×512 像素，波长范围175 nm~1050 nm。仪器参考工作条件见表B.1。

表B.1 参考工作条件

仪器工作参数	仪器工作条件
高频功率	1.15 kw
等离子气流量	15 L/min
辅助气流量	0.5 L/min
雾化气压力	0.20 MPa
蠕动泵转速	50 rpm
观测高度	14 mm
积分时间	长波：15 s；短波：30 s

B.2 电感耦合等离子体发射光谱仪元素分析谱线及背景校正

为扣除共存元素对分析元素的干扰，采用干扰元素校正系数法，即求出共存元素对分析元素的干扰校正系数，计算机根据系统软件自动校正分析结果。使用干扰校正系数，基本上消除了共存元素的谱线干扰。对于背景干扰采用离峰扣背景的办法消除，测量的元素分析线、背景校正及主要干扰元素校正系数见表B.2。

表B.2 元素分析线、背景校正

元素	波长(nm)	级次	截取宽度	截取高度	读出宽度	背景校正
Mn	293.930	115	25	4	3	右 14
注1：表中截取宽度、截取高度为待测元素谱图窗口尺寸大小，以像素计。读出宽度为待测元素中心波长处测量区域，宽度大小仍以像素计。 注2：每台仪器的干扰和背景都不尽相同，此表只做参考。 注3：元素波长为本实验室试验波长，该波长仅供参考。						