

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 1121.14—2023

代替 NY/T 1121.14—2006

土壤检测 第14部分：土壤有效硫的测定

Soil testing—
Part 14: Method for determination of soil available sulphur

2023-02-17 发布

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 样品采集与保存 1

5 比浊法 1

6 电感耦合等离子体发射光谱法 3

7 质量保证和控制 4

附录 A (资料性) 从实验室间试验结果得到的统计数据和其他数据 6

附录 B (资料性) 电感耦合等离子体发射光谱仪参考工作条件 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》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

本文件是 NY/T 1121《土壤检测》的第14部分。NY/T 1121 已经发布了以下部分：

- 第1部分：土壤样品的采集、处理和储存；
- 第2部分：土壤 pH 的测定；
- 第3部分：土壤机械组成的测定；
- 第4部分：土壤容重的测定；
- 第5部分：石灰性土壤阳离子交换量的测定；
- 第6部分：土壤有机质的测定；
- 第7部分：土壤有效磷的测定；
- 第8部分：土壤有效硼的测定；
- 第9部分：土壤有效钼的测定；
- 第10部分：土壤总汞的测定；
- 第11部分：土壤总砷的测定；
- 第12部分：土壤总铬的测定；
- 第13部分：土壤交换性钙和镁的测定；
- 第14部分：土壤有效硫的测定；
- 第15部分：土壤有效硅的测定；
- 第16部分：土壤水溶性盐总量的测定；
- 第17部分：土壤氯离子含量的测定；
- 第18部分：土壤硫酸根离子含量的测定；
- 第19部分：土壤水稳性大团聚体组成的测定；
- 第20部分：土壤微团聚体组成的测定；
- 第21部分：土壤最大吸湿量的测定；
- 第22部分：土壤田间持水量的测定 环刀法；
- 第23部分：土粒密度的测定；
- 第24部分：土壤全氮的测定 自动定氮仪法；
- 第25部分：土壤有效磷的测定 连续流动分析仪法。

本文件代替 NY/T 1121.14—2006《土壤检测 第14部分：土壤有效硫的测定》，与 NY/T 1121.14—2006 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要变化如下：

- a) 增加了规范性引用文件、增加了术语和定义；
- b) 增加了电感耦合等离子体发射光谱法；
- c) 依据 GB/T 6379.2—2004 的要求给出了重复性限和再现性限；
- d) 增加了质量保证和控制；
- e) 增加了相关附录；
- f) 对比浊法进行了优化。

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。

本文件由农业农村部农田建设管理司提出并归口。

本文件起草单位：农业农村部耕地质量监测保护中心、广电计量检测(湖南)有限公司、农业农村部肥料质量监督检验测试中心(成都)、农业农村部肥料质量监督检验测试中心(杭州)。

本文件主要起草人：李建兵、曲潇琳、郑磊、向勇、张骏达、陈宏、沈月、谢莉蓉、田耘、王慧颖、郭玉明、崔萌、薛思远、高飞、刘亚男、邓聂。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——NY/T 1121.14—2006；

——本次为第一次修订。



土壤检测

第 14 部分：土壤有效硫的测定

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

本文件规定了采用比浊法和电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤有效硫。

本文件适用于土壤中有有效硫含量的测定。

当称样量为 10.0 g、浸提剂为 50 mL 时：比浊法检出限为 2.0 mg/kg，测定下限为 8.0 mg/kg；电感耦合等离子体发射光谱法检出限为 1.5 mg/kg，测定下限为 6.0 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

NY/T 1121.1 土壤检测 第 1 部分：土壤样品的采集、处理和储存

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

土壤有效硫 soil available sulphur

土壤中能被植物直接吸收利用的硫。在本文件规定的条件下能够被磷酸盐-乙酸溶液或氯化钙溶液浸提出来的硫。

4 样品采集与保存

4.1 样品采集与保存

土壤样品的采集和保存按照 NY/T 1121.1 规定的方法进行。样品采集、运输和保存过程应避免沾污和待测元素损失。

4.2 试样的制备

除去土壤样品中的枝棒、叶片、石子等异物，按照 NY/T 1121.1 的要求，将采集的土壤样品进行风干后，研磨至全部通过 2 mm 孔径尼龙筛。样品的制备过程应避免沾污和待测元素损失。

5 比浊法

5.1 原理

酸性和中性土壤样品用磷酸盐-乙酸溶液浸提，石灰性土壤（ $\text{pH} \geq 7.5$ ）用氯化钙溶液浸提。浸提液中的少数有机质用过氧化氢消除。用硫酸钡比浊分光光度法测定浸提液中硫的含量。

5.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂，水为 GB/T 6682 规定的二级水。所述溶液如若未指明溶剂，均系水溶液。

- 5.2.1 磷酸二氢钙 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 。
- 5.2.2 过氧化氢(30%)(H_2O_2)。
- 5.2.3 氯化钡晶粒($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。
- 5.2.4 甘油($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)。
- 5.2.5 乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)。
- 5.2.6 盐酸 $[\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/mL}]$ 。
- 5.2.7 氯化钙(CaCl_2)。
- 5.2.8 乙酸(CH_3COOH)。
- 5.2.9 甘油-乙醇-水溶液(1:2:47):量取 1 mL 甘油(5.2.4)和 2 mL 乙醇(5.2.5),加到 47 mL 水中,混匀。
- 5.2.10 盐酸溶液(1+4):量取 10 mL 的盐酸(5.2.6)加到 40 mL 的水中,混匀。
- 5.2.11 氯化钡溶液($\rho=200 \text{ g/L}$):称取 200 g 氯化钡(5.2.3)溶于水,稀释至 1 L,混匀。
- 5.2.12 磷酸盐-乙酸浸提剂:取 115 mL 的乙酸(5.2.8)于 1 L 容量瓶,用水定容至刻度,即为 2 mol/L 乙酸溶液。称取 2.04 g 磷酸二氢钙(5.2.1)溶于 1 L 乙酸溶液中,混匀。
- 5.2.13 氯化钙浸提剂:称取 1.50 g 氯化钙(5.2.7)溶于水,稀释至 1 L,混匀。
- 5.2.14 硫酸钾(K_2SO_4),优级纯及以上。
- 5.2.15 硫标准储备溶液($\rho=1\,000 \text{ mg/L}$):称取 0.543 6 g 在 100 °C~105 °C 干燥 2 h 的硫酸钾(5.2.14)溶于水,定容至 100 mL 容量瓶中,即为硫(S)1 000 mg/L 的标准储备溶液。也可购买市售有证标准溶液。
- 5.2.16 硫标准工作溶液($\rho=20 \text{ mg/L}$):准确吸取 2.00 mL 硫标准储备溶液(5.2.15)于 100 mL 容量瓶中,混匀,备用。
- 5.3 仪器设备
 - 5.3.1 分光光度计:具 3 cm 比色皿。
 - 5.3.2 分析天平:感量为 0.01 g 和 0.000 1 g。
 - 5.3.3 恒温振荡器。
 - 5.3.4 电磁搅拌器。
 - 5.3.5 温控电热板。
 - 5.3.6 电砂浴。
- 5.4 试验步骤
 - 5.4.1 样品溶液制备
 - 5.4.1.1 称取 10 g 样品(4.2)(精确至 0.01 g),于 100 mL 三角瓶或 250 mL 塑料瓶中,加入 50 mL 磷酸盐-乙酸浸提剂(5.2.12),在温度 20 °C~25 °C、振荡频率 $(180\pm20) \text{ r/min}$ 的条件下,振荡 1 h 后,干过滤,弃去最初滤液待测。
 - 5.4.1.2 石灰性土壤用氯化钙浸提剂(5.2.13)浸提,其土液比、振荡时间、浸提温度及其他操作同磷酸盐-乙酸提取相同。
 - 5.4.2 校准曲线的绘制

准确吸取硫标准工作溶液(5.2.16)0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL、10.0 mL 和 12.0 mL 于 50 mL 容量瓶中,加 2 mL 盐酸溶液(5.2.10)和 5 mL 甘油-乙醇-水溶液(5.2.9),用水定容,即为 0 mg/L、0.80 mg/L、1.60 mg/L、2.40 mg/L、3.20 mg/L、4.00 mg/L、4.80 mg/L 硫标准系列溶液。将溶液转入烧杯中,加 10 mL 氯化钡溶液(5.2.11),用电磁搅拌器(5.3.4)充分搅拌 1 min,5 min~10 min 内在分光光度计(5.3.1)上波长 440 nm 处,用 3 cm 光径比色皿比浊,用标准系列溶液的零浓度调节仪器零点,读取吸光度,绘制校准曲线或求出回归方程。

5.4.3 测量

吸取滤液 25 mL 于三角瓶中,在电热板或电砂浴上于 180 ℃~20 ℃加热,加 3 滴~5 滴过氧化氢(5.2.2)氧化有机物。加热 15 min~20 min,使有机物完全分解,并除尽过剩的过氧化氢。加 2 mL 盐酸溶液(5.2.10),得到清亮的溶液。将溶液全部转移入 50 mL 比色管中,加 5 mL 甘油-乙醇-水溶液(5.2.9),用水定容后转入烧杯中,与标准溶液同条件比浊。

5.4.4 空白试验

除不加试样外,其他同 5.4.1 和 5.4.3。

5.5 试验数据处理

土壤有效硫含量以质量分数 ω 计,单位为毫克每千克(mg/kg),按公式(1)计算。

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times D}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ρ ——从校准曲线上查得测定液中硫质量浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 ——实验室空白试样中对应硫元素质量浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——测定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- D ——分取倍数;
- m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

平行测试结果用算数平均值表示,保留 1 位小数。

5.6 精密度

重复性限(r)和再现性限(R)统计分析结果见附录 A 中的表 A.1。

在重复性条件下获得的 2 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。

表 1 分光光度法测定土壤中有效硫含量的精密度

单位为毫克每千克

土壤有效态元素	范围和水平(m)	重复性限(r)	再现性限(R)
硫	20.0~110.0	$r=0.38+0.12\ m$	$R=3.72+0.15\ m$

在再现性条件下获得的 2 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。

6 电感耦合等离子体发射光谱法

6.1 原理

酸性和中性土壤样品用磷酸盐-乙酸溶液浸提,石灰性土壤(pH≥7.5)用氯化钙溶液浸提。溶液进入等离子体发射光谱仪的雾化器中被雾化,由氩载气带入等离子体火炬中,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。特征谱线的强度与样品溶液中待测元素的含量在一定范围内成正比。

6.2 试剂或材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂,水为 GB/T 6682 规定的二级水。所述溶液如若未指明溶剂,均系水溶液。

- 6.2.1 硝酸[$\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{ g/mL}$]。
- 6.2.2 磷酸盐-乙酸浸提剂,同 5.2.12。
- 6.2.3 氯化钙浸提剂,同 5.2.13。
- 6.2.4 硝酸溶液(1+99):将硝酸(6.2.1)和水配制成体积比为 1+99 的硝酸溶液。
- 6.2.5 硫标准储备溶液,同 5.2.15。
- 6.2.6 硫标准工作溶液($\rho=200\text{ mg/L}$):准确吸取 20.00 mL 硫标准储备溶液(6.2.5)于 100 mL 容量瓶

中,混匀,备用。

6.2.7 载气:氩气,纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6.3 仪器设备

6.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪:波长测定范围 170 nm~785 nm,可自动波长校正。

6.3.2 其他设备同 5.3。

6.4 试验步骤

6.4.1 样品溶液制备

同 5.4.1。

6.4.2 校准曲线的绘制

准确吸取硫标准工作溶液(6.2.6)0 mL、1.0 mL、3.0 mL、5.0 mL、7.0 mL、15.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用相应的浸提剂定容至刻度,即为含硫(S)0 mg/L、2.00 mg/L、6.00 mg/L、10.0 mg/L、14.0 mg/L、30.0 mg/L 的标准系列溶液。在 181.975 nm 波长下,以硫的质量浓度为横坐标、以发射强度值为纵坐标,建立校准曲线。电感耦合等离子体发射光谱仪参考工作条件见附录 B。

6.4.3 测量

分析前,用硝酸溶液(6.2.4)冲洗系统直到空白强度值降至最低,待分析信号稳定后,在与建立校准曲线相同条件下分析试样。

6.4.4 空白试验

除不加试样外,其他同 6.4.1 和 6.4.3。

6.5 试验数据处理

土壤有效硫含量以质量分数 ω 计,单位为毫克每千克(mg/kg),按公式(2)计算。

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times D}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- ρ ——由标准曲线计算所得试样中硫元素质量浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 ——实验室空白试样中对应硫元素质量浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——样品所使用浸提液体积的数值,单位为毫升(mL);
- D ——稀释倍数;
- m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

平行测试结果用算数平均值表示,保留 1 位小数。

6.6 精密度

重复性限和再现性限见表 2,结果处理同 5.6。统计分析结果见表 A.2。

表 2 电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中有效硫含量的精密度

单位为毫克每千克

土壤有效态元素	范围和水平(m)	重复性限(r)	再现性限(R)
硫	20.0~110.0	$r=1.03+0.07\ m$	$R=1.06+0.15\ m$

7 质量保证和控制

7.1 空白

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。

7.2 校准曲线

每次分析应建立标准曲线,比浊法相关系数应 ≥ 0.995 ,电感耦合等离子体发射光谱法相关系数应大于 0.999。每测试完 20 个样品,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。

7.3 平行样

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 1 个平行双样, 2 次平行测定结果允许相对相差应 $\leq 10\%$ 。

7.4 准确度

每 20 个样品或每批次样品至少分析 1 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可控制范围内。

附 录 A
(资料性)

从实验室间试验结果得到的统计数据和其他数据

精密度协作试验方法重复性限、再现性限数据统计结果见表 A.1 和表 A.2。

表 A.1 分光光度法测定土壤中有效硫重复性限和再现性限统计分析结果

标准物质或协作试验样品	GBW07416a (ASA-5a)	GBW07412a (ASA-1a)	GBW07461 (ASA-10)	SAS-9 (CHR)	SAS-6 (CT)
参加实验室数	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数	6	8	8	8	8
测试结果总平均值,mg/kg	105.0	22.0	30.7	76.3	75.0
标准物质认定值,mg/kg	104±13	22±5	31±3	—	—
重复性标准差(S_r),mg/kg	5.9	1.5	1.8	2.6	2.6
重复性变异系数,%	5.6	6.7	5.8	3.4	3.5
重复性限(r),mg/kg	16.5	4.1	5.0	7.3	7.4
再现性标准差(S_R),mg/kg	5.6	2.4	2.3	8.3	4.9
再现性变异系数,%	5.6	11.0	7.7	12.0	6.5
再现性限(R),mg/kg	15.7	6.7	6.3	23.2	13.6

表 A.2 电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中有效硫重复性限和再现性限统计分析结果

标准物质或协作试验样品	GBW07416a (ASA-5a)	GBW07412a (ASA-1a)	GBW07461 (ASA-10)	SAS-9 (CHR)	SAS-6 (CT)
参加实验室数	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数	8	8	8	8	8
测试结果总平均值,mg/kg	108.0	22.0	31.5	77.2	75.2
标准物质认定值,mg/kg	104±13	22±5	31±3	—	—
重复性标准差(S_r),mg/kg	3.7	1.3	1.1	1.4	2.1
重复性变异系数,%	3.4	5.9	3.5	1.8	2.8
重复性限(r),mg/kg	10.3	3.6	3.2	3.8	6.0
再现性标准差(S_R),mg/kg	5.8	1.9	1.5	6.5	3.3
再现性变异系数,%	5.4	8.6	4.3	8.4	4.4
再现性限(R),mg/kg	16.3	5.2	4.2	18.3	9.3

附 录 B
(资料性)

电感耦合等离子体发射光谱仪参考工作条件

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 B. 1。

表 B. 1 电感耦合等离子体发射光谱仪参考工作条件

仪器参数	参数设置
测定波长,nm	181.975
RF 功率,W	1 500
观察高度,mm	8.00
雾化气流量,L/min	0.70
等离子体气流量,L/min	12.0
辅助气流量,L/min	0.3