



中华人民共和国国家标准

GB/T 23739—
代替GB/T 23739-2009

土壤质量 有效态铅和镉的测定

Soil quality-Analysis of available lead and cadmium contents in soils

（征求意见稿）

（本草案完成时间：2024.10.10）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前 言 II

1. 范围 1

2. 规范性引用文件 1

3. 术语与定义 1

4. 原子吸收光谱法 1

4.1 原理 1

4.2 样品 2

4.3 试剂和材料 2

4.4 仪器与设备 3

4.5 分析步骤 3

4.6 结果表示 5

4.7 质量控制和保证 6

5. 电感耦合等离子体质谱法 7

5.1 原理 7

5.2 样品 7

5.3 试剂与材料 7

5.4 仪器设备 8

5.5 分析步骤 8

5.6 结果计算 9

5.7 精密度和准确度 10

5.8 检出限和定量限 10

5.9 质量控制与保证 10

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。

本文件代替 GB/T 23739—2009 《土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法》，与 GB/T 23739—2009 相比，主要技术变化如下：

- 增加了土壤中有效态铅和镉测定的第二法——电感耦合等离子体质谱法；
- 增加了样品采集和磨制环节的相关规定；
- 增加了样品测定过程质量控制和保证的相关规定。

本文件由中华人民共和国农业农村部提。

本文件由全国土壤质量标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：农业农村部环境保护科研监测所。

本文件主要起草人：徐亚平、李军幸、姜红新、戴礼洪、蔡彦明、穆莉、王玉娇、李黎、王雪妍、肖笛、杨烨、王翔雁、戴子纯、刘岩。

本文件为第1次修订。

土壤质量 有效态铅和镉的测定

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

本文件规定了采用原子吸收光谱法和电感耦合等离子体质谱法测定土壤中有有效态铅和镉的方法。

本文件适用于土壤中有有效态铅和镉的测定。

采用原子吸收光谱法时，土壤中的有效态铅宜采用火焰法；土壤中的有效态镉含量在 0.5 mg/kg 以上宜采用火焰法；土壤中的有效态镉含量在 0.5 mg/kg 以下宜采用石墨炉法。

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 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

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、处理和贮存

HJ 613 土壤干物质和水分的测定 重量法

3. 术语与定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4. 原子吸收光谱法

4.1 原理

DTPA（二乙三胺乙酸）络合剂对重金属的作用能力强，能迅速与铅离子和镉离子生成水溶性化合物。用 DTPA 提取剂提取土壤中的铅和镉，其含量与作物对铅和镉的吸收有较高的相关性。在特制的空心阴极灯照射下，气态中基态金属原子吸收特定波长的能量跃迁到较高能级状态，光路中基态原子的数

量越多,对其特征辐射能量的吸收就越大,且与该原子的密度成正比,最后根据标准系列进行定量计算。

4.2 样品

4.2.1 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。

4.2.2 干物质含量的测定

土壤样品干物质含量的测定按照 HJ 613 执行。

4.2.3 样品的制备

4.2.3.1 去杂和风干

首先应仔细挑去土壤样品中石块、根茎及各种新生体、侵入体等,之后按照 NY/T 1121.1 的要求将样品平铺在干净的纸上,摊成薄层,于室内阴凉通风处风干,切忌阳光直接暴晒。风干过程中可以翻动样品,加速其干燥。风干场所应防止酸、碱等气体及灰尘的污染。当土壤达到半干状态时,须及时将大土块捏碎或用圆木棍碾碎,以免干后结成硬块,不易压碎。

如土样为风干样可直接用于分析。

4.2.3.2 磨细和过筛

将风干土经四分法分取适量样品。用研钵研磨至样品全部通过 2 mm 孔径的尼龙筛,混匀后装入玻璃广口瓶、塑料瓶或袋中备用。

4.3 试剂和材料

本试验方法所用试剂和水,除特殊注明外,均指 GB/T 603 中规定的分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的二级水。

4.3.1 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL, 优级纯

4.3.2 硝酸(HNO₃): $\rho=1.42$ g/mL, 优级纯

4.3.3 硝酸溶液(1+1): 用硝酸(4.3.2)配制。

4.3.4 硝酸溶液(体积分数为 3%): 用硝酸(4.3.2)配制。

4.3.5 盐酸溶液(6 mol/L): 用盐酸(4.3.1)配制。

4.3.6 镉标准贮备溶液: 称取 1.000 0 g (精确至 0.0002 g) 光谱纯金属镉于 50 mL 烧杯中, 加入 20 mL

硝酸溶液（4.3.3），微热溶解，冷却后转移至 1000 mL 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，此溶液镉的含量为 1 000 mg/L（有条件的单位可以到国家认可的部门直接购买标准贮备溶液）。

4.3.7 铅标准贮备溶液：称取 1.000 0 g（精确至 0.0002 g）光谱纯金属铅于 50 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸溶液（4.3.3），微热溶解，冷却后转移至 1000 mL 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，此溶液铅的含量为 1 000 mg/L（有条件的单位可以到国家认可的部门直接购买标准贮备溶液）。

4.3.8 镉标准工作溶液（火焰法）：吸取 1000 mg/L 镉标准贮备溶液（4.3.6），用硝酸溶液（4.3.4）逐级稀释至 10 mg/L，此溶液作为镉的标准工作液。

4.3.9 铅标准工作溶液（火焰法）：吸取 1000 mg/L 铅标准贮备溶液（4.3.7），用硝酸溶液（4.3.4）逐级稀释至 10 mg/L，此溶液作为铅的标准工作液。

4.3.10 镉标准工作溶液（石墨炉法）：吸取 1000 mg/L 镉标准贮备溶液（4.3.6），用硝酸溶液（4.3.4）逐级稀释至 0.05 mg/L，此溶液作为镉的标准工作液，临用前配制。

4.3.11 DTPA 提取剂（0.005 mol/L DTPA-0.1 mol/L TEA（三乙醇胺）-0.01 mol/L CaCl_2 ）：称取 1.967 g DTPA 溶于 14.92 g（13.3 mL）TEA 和少量水中，再将 1.11 g 氯化钙（ CaCl_2 ）溶于水中，一并转入 1000 mL 容量瓶中，加水至约 950 mL，用 6 mol/L 盐酸溶液（4.3.5）调节 pH 至 7.30（每升提取剂需加 6 mol/L 盐酸溶液约 8.5 mL），最后用水定容，贮存于塑料瓶中。

4.4 仪器与设备

4.4.1 原子吸收分光光度计。

4.4.2 铅镉空心阴极灯。

4.4.3 往复振荡器。

4.4.4 离心机（50 mL-100 mL 离心管）。

4.5 分析步骤

4.5.1 试液的制备

称取 5.00 g 通过 2 mm 孔径筛的风干土壤样品，置于 100 mL 具塞锥形瓶中，用移液管加入 25.00 mL DTPA 提取剂（4.3.11），在室温（ $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 左右）下放入水平式往复振荡器上，每分钟往复振荡 180 次，提取 2 h。取下，离心或干过滤，最初滤液 5 mL-6 mL 弃去，再滤下的滤液上机测定。

4.5.2 空白试验

采用与 4.5.1 相同的试剂和步骤，每批样品至少制备 2 个以上空白溶液。

4.5.3 标准曲线

4.5.3.1 镉的标准曲线（火焰法）

分别吸取0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL镉标准工作液（4.3.8）于50 mL容量瓶中，用DTPA提取剂（4.3.11）稀释至刻度，摇匀。此标准系列，相当于镉的质量浓度分别为0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.60 mg/L、1.00 mg/L，适用一般样品测定。

4.5.3.2 铅的标准曲线（火焰法）

分别吸取0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL铅标准工作液（4.3.9）于50 mL容量瓶中，用DTPA提取剂（4.3.11）稀释至刻度，摇匀。此标准系列，相当于铅的质量浓度分别为0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.60 mg/L、1.00 mg/L，适用一般样品测定。

4.5.3.3 镉的标准曲线（石墨炉法）

分别吸取0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.0 mL、3.00 mL、5.00 mL镉标准工作液（4.3.10）于50 mL容量瓶中，用DTPA提取剂（4.3.11）稀释至刻度，摇匀。此标准系列，相当于镉的质量浓度分别为0.00 µg/L、0.50µg/L、1.00µg/L、2.00µg/L、3.00µg/L、5.00µg/L，适用一般样品测定（带自动进样器的，标准曲线可由仪器自行完成）。

4.5.4 仪器参考条件

4.5.4.1 铅、镉火焰原子吸收法仪器参考条件，见表1。

不同型号仪器的最佳参数不同，可根据仪器使用说明书自行选择。表1列出了本部分通常采用参数。

表 1 铅、镉火焰原子吸收仪器参数

元素	Pb	Cd
测定波长/mm	283.3	228.8
通带宽度/nm	1.3	1.3
灯电流/Ma	7.5	7.5
测量方法	标准曲线	
火焰性质	空气-乙炔火焰	

4.5.4.2 镉石墨炉原子吸收法仪器参考条件，见表2。

不同型号仪器的最佳参数不同，可根据仪器使用说明书自行选择。表2列出了本部分通常采用参数。

表 2 镉石墨炉原子吸收仪器参数

元素	Cd	元素	Cd
测定波长/mm	228.8	原子化/（℃/s）	1 500/2
通带宽度/nm	1.3	清除/（℃/s）	2 400/3
灯电流/Ma	7.5	原子化阶段 是否停气	是
干燥/（℃/s）	85-130/30		
火焰性质（℃/s）	500/20	进样量/μL	15

4.5.5 测定

将仪器调至最佳工作条件，上机测定，测定顺序为先标准系列各点，然后样品空白、试样。

4.6 结果表示

4.6.1 火焰法测定土壤样品中有效态铅、镉含量，以质量分数 ω 计，数值以毫克每千克（mg/kg）表示，按式（1）计算：

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

式中：

ρ ——从校准曲线上查得有效态铅、镉的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——试剂空白溶液的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——样品所使用提取液的体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样质量，单位为克（g）。

重复试验结果以算术平均值表示，保留 3 位有效数字。

4.6.2 石墨炉法测定土壤样品中有效态镉含量，以质量分数 ω 计，数值以毫克每千克（mg/kg）表示，按式（2）计算：

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times 1000} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ ——从校准曲线上查得有效态镉的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

ρ_0 ——试剂空白溶液的质量浓度，单位为毫克每升（μg/L）；

V——样品所使用提取液的体积，单位为毫升（mL）；

m——试样质量，单位为克（g）。

1000——将 μg 换算为 mg 的系数。

重复试验结果以算术平均值表示，保留 3 位有效数字。

4.6.3 精密度和准确度

本方法测定土壤样品中有效态铅、镉的允许精密度，见表3。

表 3 土壤中有有效态铅、镉的允许精密度

元素	测定值范围 (mg/kg)	实验室内绝对偏差 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差/ %	实验室间相对 标准偏差/ %
Cd	<0.1	0.03	±30	±40
	0.1-0.4	0.08	±20	±30
	>0.4	0.1	±10	±20
Pb	<20	1	±20	±30
	20-40	1.5	±10	±20
	>40	2	±5	±15

本方法测定土壤样品中有效态铅、镉的准确度应符合测定中添加的有证标准物质的定值范围的要求。

4.7 质量控制和保证

4.7.1 每批样品至少做 2 个空白试验，空白值应符合下列情况之一才能被认为是可接受的：（1）空白值应低于方法检出限；（2）低于每一批样品最低测定值的 10%。

4.7.2 每次分析应建立标准曲线，其相关系数应大于 0.999。

4.7.3 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）样品，应分析一个标准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则应查找原因或重新建立校准曲线。每批样品分析完毕后，应进行一次曲线最低点的分析，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

4.7.4 每批次样品应至少按照 5%的比例进行平行测定，当样品数量少于 20 个时，应至少测定 1 个平行双样。

4.7.5 每批样品应按照不小于 2%的比例添加有证土壤标准物质的平行双样，标准物质测定值应在标准物质的定值范围内。

5. 电感耦合等离子体质谱法

5.1 原理

DTPA（二乙三胺乙酸）络合剂对重金属的作用能力强，能迅速与铅离子和镉离子生成水溶性化合物。用 DTPA 提取剂提取土壤中的铅和镉，其含量与作物对铅和镉的吸收有较高的相关性。电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）由离子源和质谱仪两个主要部分构成，样品溶液经过雾化由载气送入 ICP 炬焰中，经过蒸发、解离、原子化、电离等过程，转化为带正电荷的离子，经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据质荷比进行分离。质谱仪可根据离子的质荷比进行定性和定量分析，在一定浓度范围内，离子的质荷比所对应的响应值与其浓度成正比，从而对样品中不同元素进行定量检测。

5.2 样品

同 4.2 样品。

5.3 试剂与材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂，实验用水为新制备的二级水。

5.3.1 盐酸（HCl）： $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ，优级纯

5.3.2 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{ g/mL}$ ，优级纯或高纯。

5.3.3 硝酸溶液：（5+95），用 5.3.2 配制。

5.3.4 盐酸溶液（6 mol/L）：用盐酸（5.3.1）配制。

5.3.5 DTPA 提取剂（0.005 mol/L DTPA-0.1 mol/L TEA（三乙醇胺）-0.01 mol/L CaCl_2 ）：称取 1.967 g DTPA 溶于 14.92 g（13.3 mL）TEA 和少量水中，再将 1.11 g 氯化钙（ CaCl_2 ）溶于水中，一并转入 1000 mL 容量瓶中，加水至约 950 mL，用 6 mol/L 盐酸溶液（5.3.4）调节 pH 至 7.30（每升提取剂需加 6 mol/L 盐酸溶液约 8.5 mL），最后用水定容，贮存于塑料瓶中。

5.3.6 单元素标准贮备溶液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

可用高纯度金属（纯度大于 99.99%）或金属盐类（基准或高纯试剂）配制成 $\rho=1000\text{ mg/L}$ 标准溶液，也可购买国家有证标准溶液。

5.3.7 多元素标准贮备溶液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

分别准确吸取单元素标准贮备溶液（5.3.6），采用硝酸溶液（5.3.3）稀释配制，也可购买包含 Pb、Cd 元素的国家有证标准溶液。

5.3.8 多元素标准工作溶液： $\rho=1.00\text{ mg/L}$ 。

吸取标准贮备液（5.3.7），用硝酸溶液（5.3.3）稀释至 1.00mg/L。

5.3.9 内标标准溶液： $\rho=10.0\text{mg/L}$ 。

宜选用 Li、Ge、Y、In、Rh、In、Bi 为内标元素。可用高纯度金属或金属盐类配制，介质为硝酸溶液（5.3.3），也可购买国家有证内标标准溶液。

5.3.10 调谐溶液： $\rho=10.0\mu\text{g/L}$ 。

宜选用 Li、Y、Tl、Be、In、Bi 元素作为质谱仪的调谐溶液。可用高纯度金属或金属盐类配制，介质为硝酸溶液（5.3.3），也可购买有证标准调谐溶液。

5.3.11 氩气：纯度大于 99.999%。

5.4 仪器设备

5.4.1 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）。

5.4.2 天平，感量 0.1 mg。

5.4.3 往复振荡器。

5.4.4 离心机（50 mL-100 mL 离心管）。

5.5 分析步骤

5.5.1 试液的制备

称取 5.00 g 通过 2 mm 孔径筛的风干土壤样品，置于 100 mL 具塞锥形瓶中，用移液管加入 25.00 mL DTPA 提取剂（5.3.5），在室温（ $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 左右）下放入水平式往复振荡器上，每分钟往复振荡 180 次，提取 2 h。取下，离心或干过滤，最初滤液 5mL-6 mL 弃去，再滤下的滤液过 0.45 μm 水系滤膜后上机测定。

5.5.2 空白试验

采用与 14.1 相同的试剂和步骤，每批样品至少制备 2 个以上空白溶液。

5.5.3 校准曲线

准确吸取标准工作液（1.00 mg/L）用硝酸溶液（5.3.3）依次配制 0.00 $\mu\text{g/L}$ 、0.10 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100.0 $\mu\text{g/L}$ 、200.0 $\mu\text{g/L}$ 、500.0、1000.0 $\mu\text{g/L}$ 标准系列，此标准系列适用一般样品测定。可以根据需要适当调整标准曲线浓度系列，最高浓度不宜高于 1000.0 $\mu\text{g/L}$ 。

5.5.4 仪器参考条件

不同型号仪器的最佳参数不同，可根据仪器具体情况自行选择，表 4 中列出了本标准通常采用的参数。

表 4 电感耦合等离子体质谱仪通常采用的参数

雾化器	同心雾化器	取样锥/截取锥	1.0/0.4 mm(Ni)锥
高频发射功率	1500 W	载气流量	1.1 L/min
采样深度	9 mm	氦气流量	3.5 L/min
样品提升速率	0.1 rps	样品提升时间	40 s

5.5.5 测定

将仪器预热半小时后，吸入调谐液(5.3.10)对仪器进行调谐，仪器质量轴、氧化物、双电荷等指标达到分析的条件后，将内标管放进内标溶液(5.3.9)，测定校准曲线，然后测定样品试液。若样品试液中元素含量超出标准溶液最高浓度，可视情况将样品试液稀释 2-5 倍再上机测定。

铅和镉通常选择的内标元素见表 5。

表 5 铅、镉通常采用的内标元素

元素	所选元素质量数 m/z	内标及其质量数 m/z
Pb	208	Bi(209)
Cd	114	In(115)

5.6 结果计算

土壤样品金属元素含量以质量分数 W 计，数值以毫克每千克 (mg/kg) 表示，按下列公式计算：土壤中待测元素（单质元素）的含量以质量分数计，数值用毫克每千克 (mg/kg) 表示，按下式进行计算：

$$w \text{ (待测元素) }, mg/kg = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times D}{m (1 - f) \times 10^3} \times 1000$$

式中：

ρ ——由校准曲线计算测定试样中待测金属元素的浓度，单位为微克每升 (μg/L)；

ρ_0 ——空白试样中待测金属元素的浓度，单位为微克每升 (μg/L)；

V ——消解后试样的定容体积，单位为毫升 (mL)；

m ——风干试样质量，单位为克 (g)；

D ——分取倍数；

f ——风干土样的水分含量；

10^3 和 1000 分别将 g 换算为 kg 和 mL 换算成 L ；

测定结果小数位与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

重复试验的结果以算术平均值表示。保留三位有效数字。

5.7 精密度和准确度

六家实验室分别对 3 种土壤标准物质和 3 种实际土壤样品进行了 6 次重复测定，有效态铅实验室内相对偏差范围为 0.49%-5.46%，实验室间相对标准偏差范围为 7.15%- 18.5%；有效态镉实验室内相对偏差范围为 0.68%-9.74%，实验室间相对标准偏差范围为 6.12%-13.4%。

本方法测定土壤样品中有效态铅、镉的允许精密度，见表6。

表 6 土壤样品中有效态铅、镉的允许精密度

元素	测定值范围 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差/ %	实验室间相对 标准偏差/ %
Cd	<0.01	±20	±30
	0.01-0.06	±15	±20
	>0.06	±10	±15
Pb	<1.0	±15	±20
	1.0-5.0	±10	±15
	>5.0	±5	±10

本方法测定土壤样品中有效态铅、镉的准确度应符合测定中添加的有证标准物质的定值范围的要求。

5.8 检出限和定量限

六家实验室分别通过 10 次独立样品空白试验，计算得出有效态铅的方法检出限为 0.040 mg/kg，定量限为 0.100 mg/kg；有效态镉的方法检出限为 0.0030 mg/kg，定量限为 0.0060mg/kg。

5.9 质量控制与保证

5.9.1 每批样品至少应分析 2 个空白试样，空白值应符合下列的情况之一才能被认为是可接受的：（1）空白值应低于方法检出限；（2）低于每一批样品最低测定值的 10%。

5.9.2 标准曲线的相关系数应大于 0.999。

5.9.3 每分析 20 个样品，应分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应≤10%，

否则应查找原因或重新建立校准曲线。每批样品分析完毕后，应进行一次曲线最低点的分析，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

5.9.4 在每次分析时，试样中内标的响应值应介于校准曲线响应值的 70%-130%，否则说明仪器响应发生漂移或有干扰产生，应查找原因进行重新分析。如果是基体干扰，需要进行稀释后测定；如果是由于样品中含有内标元素，需要更换内标或提高内标元素浓度。

5.9.5 每批样品应按照不小于 2%的比例添加有证土壤标准物质的平行双样，标准物质测定值应在标准物质的定值范围内。
