



中华人民共和国国家标准

GB/TXXXXX—XXXX

土壤有效硼的测定

Determination of available boron in soil

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(征求意见稿)

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	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 甲亚胺比色法	1
4.1 原理	1
4.2 试剂或材料	1
4.3 仪器设备	2
4.4 样品	2
4.5 试验步骤	3
4.6 试验数据处理	3
4.7 精密度	3
4.8 质量保证和控制	4
4.9 其他	4
5 姜黄素比色法	4
5.1 原理	4
5.2 试剂或材料	4
5.3 仪器设备	5
5.4 样品	5
5.5 试验步骤	5
5.6 试验数据处理	6
5.7 精密度	6
5.8 质量保证和控制	6
5.9 其他	7
6 电感耦合等离子体发射光谱法	7
6.1 原理	7
6.2 试剂或材料	7
6.3 仪器设备	7
6.4 样品	8
6.5 试验步骤	8
6.6 试验数据处理	9
6.7 精密度	9
6.8 质量保证和控制	9
6.9 其他	10
7 电感耦合等离子体质谱法	10
7.1 原理	10
7.2 试剂或材料	10

7.3 仪器设备	10
7.4 样品	11
7.5 试验步骤	11
7.6 试验数据处理	12
7.7 精密度	12
7.8 质量保证和控制	12
7.9 其他	12
附录 A	1
附录 B	3
附录 C	4

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提出。

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：

本文件主要起草人：

本文件为首次发布。

土壤有效硼的测定

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

本文件规定了采用姜黄素比色法、甲亚胺比色法、电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法测定土壤中有效硼的方法。

本文件适用于各类土壤有效硼的测定。

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 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 土壤有效硼 (Soil available boron)

土壤中能被植物直接吸收利用的硼。

4 甲亚胺比色法

4.1 原理

土壤浸提液用 EDTA 消除铁、铝离子的干扰，用高锰酸钾消褪有机质的颜色后，在弱酸性条件下，以甲亚胺比色法测定浸提液中的硼含量。

4.2 试剂或材料

4.2.1 除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂，水为用石英蒸馏器重蒸馏过的水或无硼去离子水。所述溶液如若未指明溶剂，均系水溶液。

4.2.2 高锰酸钾溶液 [$c(1/5\text{KMnO}_4) = 0.2 \text{ mol/L}$]：称取 31.62 g 高锰酸钾溶于水中，稀释至 1 L。

4.2.3 硫酸溶液 [$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \text{ mol/L}$]：量取 168 mL 浓硫酸（优级纯）缓缓加入到盛有约 800 mL 水的大烧杯中，不断搅拌，冷却后，稀释至 1L。

4.2.4 酸性高锰酸钾溶液：0.2 mol/L 高锰酸钾溶液（4.2.2）与 3 mol/L 硫酸溶液（4.2.3）等体积混合，

当天现配。

4.2.5 抗坏血酸溶液[ρ (抗坏血酸) = 100 g/L]: 称取 10 g 抗坏血酸溶于水中, 稀释至 100 mL, 当天现配。

4.2.6 甲亚胺溶液: 称取 0.90g 甲亚胺和 2.00g 抗坏血酸溶解于微热的 60mL 水中, 稀释至 100mL, 必要时过滤, 用时现配。

4.2.7 pH5.6~5.8 缓冲液: 称取 250g 乙酸铵和 10.0g EDTA 二钠盐溶于 250mL 水中, 冷却后用水稀释至 500mL, 再加入 80mL 硫酸溶液 (1+4, 优级纯) 溶液, 摇匀 (用酸度计检查 pH)。

4.2.8 混合显色剂: 量取 3 份体积上述甲亚胺溶液 (4.2.6) 和 2 份体积 pH5.6~5.8 缓冲液 (4.2.7) 混合。

4.2.9 硫酸镁溶液[ρ ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) = 100g/L]: 称取 10.0g 硫酸镁溶于水中, 稀释至 100mL。

4.2.10 硼标准贮备溶液[ρ (B) = 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$]: 称取预先在浓硫酸干燥器内至少干燥 24h 的硼酸 (H_3BO_3 , 优级纯) 0.5719g 于 400mL 烧杯中, 加 200mL 无硼水溶解, 移入 1L 容量瓶中定容, 贮于塑料瓶中。或可直接购买有证标准溶液。

4.2.11 硼标准系列溶液: 吸取 50.00 mL 硼标准贮备溶液 (4.2.10) 于 500 mL 容量瓶中, 用无硼水定容, 即为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硼标准溶液, 贮于塑料瓶中。分别吸取 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硼标准溶液 0.00 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL, 5.00 mL 于 7 个 50 mL 容量瓶中, 用无硼水定容, 即为 0.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 0.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 0.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硼标准系列溶液, 贮于塑料瓶中。

4.3 仪器设备

一般实验室常用仪器设备和:

4.3.1 分光光度计。

4.3.2 多孔石墨消煮炉: 可调温。

4.3.3 聚四氟乙烯消煮管: 100mL (高度 $\geq 130\text{mm}$, 厚度 $\leq 3.0\text{mm}$), 配套石英玻璃 (或其它无硼材质) 弯颈漏斗。

4.3.4 电子天平: 感量 0.01 g。

4.3.5 塑料烧杯 (或塑料试管、塑料离心管、塑料比色管): 50mL。

4.3.6 石英比色管: 10 mL。

4.3.7 中速定量滤纸。

4.4 样品

4.4.1 样品采集与保存

按照 NY/T 1121.1 的相关规定采集和保存土壤样品。样品采集、运输和保存过程应避免沾污和待测元素损失。

4.4.2 样品的制备

除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物, 按照 NY/T 1121.1 的要求, 将采集的样品进行风干、粗磨至过孔径 2 mm 筛。

4.5 试验步骤

4.5.1 试液制备

称取通过 2 mm 孔径尼龙筛的风干试样 10.00 g 于 100 mL 聚四氟乙烯消煮管中，加入 25 ± 5℃ 的 20.00 mL 无硼水，在 25 ± 5℃ 的条件下，充分搅拌使水土混合均匀，装好石英玻璃（或其它无硼材质）弯颈漏斗，放置在已提前预热至 135 ± 5℃ 的多孔石墨消煮炉上加热，放入消煮管后的石墨消解炉温度应保持在 130 ~ 135℃，保持 40min，取下，冷却至室温后，取下弯颈漏斗，加入 2 滴硫酸镁溶液（4.2.9）加速澄清，一次倾入滤纸上过滤，滤液承接于塑料烧杯中（最初滤液浑浊时可弃去）。

4.5.2 空白试验

不加样品，按照试液制备的相同步骤制备空白试样。

4.5.3 校准曲线绘制

分别吸取 0.0 μg/mL，0.1 μg/mL，0.2 μg/mL，0.4 μg/mL，0.6 μg/mL，0.8 μg/mL，1.0 μg/mL 硼标准系列溶液 4.00 mL 于 10 mL 比色管中，硼的含量分别为 0.0 μg、0.4 μg、0.8 μg、1.6 μg、2.4 μg、3.2 μg、4.0 μg。用标准系列溶液的零浓度调节仪器零点，同试样测定的操作步骤测定，计算回归方程或绘制工作曲线。

4.5.4 试样的测定

吸取 4.00 mL 滤液于 10 mL 比色管中，加入 0.5 mL 酸性高锰酸钾溶液（4.2.4），摇匀，放置 2 min ~ 3 min，加入 0.5 mL 抗坏血酸溶液（4.2.5），摇匀，待紫红色消退且褪色的二氧化锰沉淀完全溶解后，加 5.00 mL 混合显色剂（4.2.8），摇匀，放置 1 h 后于波长 415 nm 处，用 2 cm 光径比色皿比色测定。以扣除空白后的吸光值查校准曲线或求回归方程得到测定液的含硼量（ m_1 ）。

4.5.5 空白测定

按照与试样的测定相同的仪器参考条件和操作步骤测定实验室空白试样。

4.6 试验数据处理

土壤有效硼（B）的含量以质量分数 ω 计，数值用毫克每千克（mg/kg）表示，按下列公式计算：

$$\omega = \frac{m_1 \times D}{m \times 10^3} \times 1000$$

式中：

m_1 —显色液中硼的含量， μg ；

D—分取倍数：本试验为 20/4=5；

10^3 和 1000—分别将 μg 换算成 mg 和将 g 换算为 kg；

m—风干试样质量，g。

平行测定结果以算数平均值表示，保留两位小数，最多三位有效数字。

4.7 精密度

13 家实验室分别对 7 个不同含量水平的土壤进行 6 次平行测定。重复性限 (r) 和再现性限 (R) 统计分析结果见附录 A.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。

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。

表 1 甲亚胺比色法测定土壤中有效硼含量的精密度

单位：mg/kg

项目	范围或水平 m	重复性限 r	再现性限 R
有效硼	0.37~13.13	$r=0.0853m+0.0513$	$R=0.4711m-0.0542$

4.8 质量保证和控制

4.8.1 空白试验

每批样品至少做 2 个实验室空白试样，其测定结果均应低于方法检出限。

4.8.2 校准

每次分析应建立标准曲线，其相关系数应大于 0.999。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的相对偏差应 \leq 10%，否则应查找原因或重新建立标准曲线。

4.8.3 正确度

每 20 个样品或每批次至少分析一个土壤有证标准物质，标准物质测定值需要落在可接受的范围内。不能使用加标回收的方法确定正确度。

4.8.4 平行样

每批次样品至少按 5% 的比例进行平行双样测定，样品数量少于 20 个时，应至少测定一个平行双样。有效硼含量 <0.5 mg/kg 时，平行测定结果允许相对相差 \leq 20%；有效硼含量 ≥ 0.5 mg/kg 时，平行测定结果允许相对相差 \leq 15%。

4.9 其他

当称样量为 10.00 g，提取剂为 20 mL 水时，方法检出限为：0.12mg/kg，测定下限为：0.27 mg/kg。

5 姜黄素比色法

5.1 原理

土壤浸提出的硼用姜黄素比色法测定。在酸性介质中姜黄素与硼结合成玫瑰红色的络合物，即玫瑰花青苷。玫瑰花青苷溶液在 0.0014 mg/L~0.06 mg/L 的浓度范围内符合比尔定律。

5.2 试剂或材料

5.2.1 除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂，水为用石英蒸馏器重蒸馏过的水或无硼去离子水。所述溶液如若未指明溶剂，均系水溶液。

5.2.2 乙醇[$\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]。

5.2.3 硫酸镁溶液[$\rho(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=100 \text{ g/L}$]：称取 10.00 g 硫酸镁溶于水中，稀释至 100 mL。

5.2.4 姜黄素-草酸溶液：称取 0.040 g 姜黄素，5.00 g 草酸溶于 100 mL 的乙醇（5.2.2）溶液中。

5.2.5 硼标准贮备溶液[$\rho(\text{B})=100 \mu\text{g/mL}$]：称取预先在浓硫酸干燥器内至少干燥 24 h 的硼酸(H_3BO_3 ，优级纯)0.5719 g 于 400 mL 烧杯中，加 200 mL 无硼水溶解，移入 1 L 容量瓶中定容，即为 100 $\mu\text{g/mL}$ 硼标准贮备液，贮于塑料瓶中。或可直接购买有证标准溶液。

5.2.6 硼标准系列溶液：吸取 50.00 mL 硼标准贮备液于 500 mL 容量瓶中，用无硼水定容，即为 10 $\mu\text{g/mL}$ 硼标准溶液，贮于塑料瓶中。分别吸取 10 $\mu\text{g/mL}$ 硼标准溶液 0.00 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.0 mL, 5.00 mL 于 7 个 50 mL 容量瓶中，用无硼水定容，即为 0.0 $\mu\text{g/mL}$, 0.1 $\mu\text{g/mL}$, 0.2 $\mu\text{g/mL}$, 0.4 $\mu\text{g/mL}$, 0.6 $\mu\text{g/mL}$, 0.8 $\mu\text{g/mL}$, 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 硼标准系列溶液，贮于塑料瓶中。

5.3 仪器设备

一般实验室常用仪器设备和：

5.3.1 分光光度计。

5.3.2 多孔石墨消煮炉：可调温。

5.3.3 聚四氟乙烯消煮管：100 mL（高度 $\geq 130\text{mm}$ ，厚度 $\leq 3.0\text{mm}$ ），配套石英（或其它无硼玻璃）弯颈漏斗。

5.3.4 电子天平：感量 0.01 g。

5.3.5 塑料烧杯（或试管、离心管、比色管、上机管）：50 mL。

5.3.6 石英（或瓷）蒸发皿：50 mL。

5.3.7 中速定量滤纸。

5.4 样品

5.4.1 样品采集与保存

同 4.4.1。

5.4.2 样品的制备

同 4.4.2。

5.5 试验步骤

5.5.1 试液制备

同 4.5.1。

5.5.2 空白试验

同 4.5.2。

5.5.3 校准曲线绘制

分别吸取含 0.0 μg/mL, 0.1 μg/mL, 0.2 μg/mL, 0.4 μg/mL, 0.6 μg/mL, 0.8 μg/mL, 1.0 μg/mL 硼标准系列溶液 1.00 mL 于 50 mL 石英（或瓷）蒸发皿中，此标准系列中硼的含量分别为 0 μg, 0.1 μg, 0.2 μg, 0.4 μg, 0.6 μg, 0.8 μg, 1.0 μg。以下同试样的测定，计算回归方程或绘制工作曲线。

5.5.4 试样的测定

吸取 1.00 mL 滤液于 50 mL 石英（或瓷）蒸发皿内，加入 4.00 mL 姜黄素—草酸溶液（5.2.4），置于 55 °C ± 3 °C 的恒温水浴上蒸发至干（皿底部全部接触水面），自呈现玫瑰红色时开始计时继续烘焙 15 min，取下冷却至室温，加入 20 mL 乙醇（5.2.2），用塑料棒搅动至残渣完全溶解。用中速滤纸过滤到具塞容器内（此溶液放置时间不要超过 3 h），以乙醇（5.2.2）调零，在分光光度计上用 550 nm 波长，1 cm 光径比色皿比色，测定吸光度。以扣除空白后的吸光值查校准曲线或求回归方程得到测定液的含硼量。

5.5.5 空白测定

按照与试样的测定相同的仪器参考条件和操作步骤测定实验室空白试样。

5.6 试验数据处理

土壤有效硼（B）的含量以质量分数 ω 计，数值用毫克每千克（mg/kg）表示，按下列公式计算：

$$\omega = \frac{m_1 \times D}{m \times 10^3} \times 1000$$

式中：

m_1 —显色液中硼的含量，μg；

D—分取倍数；本试验为 20/1=20；

10^3 和 1000—分别将 μg 换算成 mg 和将 g 换算为 kg；

m—风干试样质量，g。

平行测定结果以算数平均值表示，保留两位小数，最多三位有效数字。

5.7 精密度

重复性限和再现性限结果处理同 4.7。统计分析结果见附录 A.2。重复性限（r）、再现性限（R）按表 2 所列方程式计算。

表 2 姜黄素比色法测定土壤中有效硼含量的精密度

单位：mg/kg

项目	范围或水平 m	重复性限 r	再现性限 R
有效硼	0.34~13.49	$r=0.0829m+0.044$	$R=0.4524m-0.0382$

5.8 质量保证和控制

5.8.1 空白试验

同 4.8.1。

5.8.2 校准

同 4.8.2。

5.8.3 正确度

同 4.8.3。

5.8.4 平行样

同 4.8.4。

5.9 其他

当称样量为 10.00 g，提取剂为 20 mL 水时，方法检出限为：0.13mg/kg，测定下限为：0.25mg/kg。

6 电感耦合等离子体发射光谱法

6.1 原理

土壤样品经水加热提取，用电感耦合等离子体发射光谱法测定浸提液中硼的含量，试样由载气带入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体，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。在一定浓度范围内，其特征谱线强度与元素的浓度成正比。

6.2 试剂或材料

6.2.1 除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂，水为用石英蒸馏器重蒸馏过的水或无硼去离子水。所述溶液如若未指明溶剂，均系水溶液。

6.2.2 硫酸镁溶液 $[\rho(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=100 \text{ g/L}]$ ：称取 10g 硫酸镁（ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）溶于水中，稀释至 100mL。

6.2.3 硝酸溶液（1+99）：将硝酸（ HNO_3 ， $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯）和水配制成体积比为 1+99 的硝酸溶液。

6.2.4 硼标准贮备溶液 $[\rho(\text{B})=1000 \text{ mg/L}]$ ：称取预先在浓硫酸干燥器内至少干燥 24h 的硼酸（ H_3BO_3 ，优级纯）5.7190g 于 400 mL 烧杯中，加入 200 mL 无硼水溶解，移入 1L 容量瓶中定容，贮于塑料瓶中。也可购买市售有证标准物质。

6.2.5 硼标准使用溶液 $[\rho(\text{B})=10 \text{ mg/L}]$ ：吸取硼标准贮备溶液（6.2.4）5.00 mL 于 500 mL 容量瓶中，用无硼水定容，塑料瓶中储存备用。

6.2.6 载气：氩气： $\varphi(\text{Ar})\geq 99.999\%$ 。

6.3 仪器设备

一般实验室常用仪器设备和：

6.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪：耐高盐的雾化器。

6.3.2 多孔石墨消煮炉：可调温。

6.3.3 聚四氟乙烯消煮管：100 mL（高度 \geq 130 mm，厚度 \leq 3.0 mm），配套石英（或其它无硼玻璃）弯颈漏斗。

6.3.4 电子天平：感量 0.01 g。

6.3.5 50 mL 塑料烧杯（或塑料试管、塑料离心管、塑料比色管）。

6.3.6 中速定量滤纸。

6.4 样品

6.4.1 样品采集与保存

见 4.4.1。

6.4.2 样品的制备

见 4.4.2。

6.5 试验步骤

6.5.1 试液制备

同 4.5.1。

6.5.2 空白试验

同 4.5.2。

6.5.3 校准曲线绘制

分别吸取一定体积的硼标准使用溶液（6.2.5）于 100 mL 容量瓶中，加入 10 滴硫酸镁溶液（6.2.2），用无硼水定容，配制能够覆盖样品浓度范围的至少 5 个浓度点的校准系列溶液。校准曲线系列溶液的参考浓度范围见表 3。将不同质量浓度标准溶液顺序注入电感耦合等离子体发射光谱仪中，测定以待测元素的质量浓度为横坐标，待测元素信号值为纵坐标，绘制标准曲线。电感耦合等离子体发射光谱仪工作条件参见附录 B。

表 3 校准系列溶液浓度

元素	加入硼标准使用溶液体积（mL）	校准曲线系列溶液中硼浓度（mg/L）
硼	0	0.00
	0.50	0.05
	1.00	0.10
	2.00	0.20
	5.00	0.50
	10.00	1.00
	20.00	2.00

6.5.4 试样的测定

分析前，用硝酸溶液（6.2.3）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。试样测定过程中，若待测元素浓度超过校准曲线范围，试样需稀释后重新测定。

6.5.5 空白测定

按照与试样的测定相同的仪器参考条件和操作步骤测定实验室空白试样。

6.6 试验数据处理

土壤有效硼（B）的含量以质量分数 ω 计，数值用毫克每千克（mg/kg）表示，按下列公式计算：

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

式中：

ρ ——由标准曲线计算所得试样中硼元素的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——实验室空白试样中对应硼元素的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——样品所使用浸提液的体积，单位为毫升（mL）；本试验为 20mL；

D ——稀释倍数

m ——风干试样质量，单位为克（g）。

平行测定结果以算数平均值表示，保留两位小数，最多三位有效数字。

6.7 精密度

重复性限和再现性限结果处理同 4.7。统计分析结果见附录 A.3。重复性限（r）、再现性限（R）按表 4 所列方程式计算。

表 4 电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中有效硼含量的精密度

单位：mg/kg

项目	范围或水平 m	重复性限 r	再现性限 R
有效硼	0.32~13.54	$r=0.0853m+0.0365$	$R=0.427m-0.0581$

6.8 质量保证和控制

6.8.1 空白试验

同 4.8.1。

6.8.2 校准

同 4.8.2。

6.8.3 正确度

同 4.8.3。

6.8.4 平行样品

同 4.8.4。

6.9 其他

当称样量为 10.00 g，提取剂为 20 mL 水时，方法检出限为：0.02mg/kg，测定下限为：0.05mg/kg。

7 电感耦合等离子体质谱法

7.1 原理

土壤样品经水加热提取，用电感耦合等离子体发射质谱法测定浸提液中硼的含量，试样由载气带入雾化系统进行雾化后，目标元素以气溶胶形式进入等离子体，转化成带电荷的正离子进入质谱仪，质谱仪根据目标元素特定质量数（质荷比， m/z ）定性，以待测元素质谱信号与内标元素质谱信号的强度比与待测元素的浓度成正比进行定量分析。

7.2 试剂或材料

7.2.1 除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂，水为用石英蒸馏器重蒸馏过的水或无硼去离子水。所述溶液如若未指明溶剂，均系水溶液。

7.2.2 硫酸镁溶液 $[\rho(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=100 \text{ g/L}]$ ：称取 10g 硫酸镁（ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）溶于水中，稀释至 100mL。

7.2.3 硝酸溶液（1+99）：将硝酸（ HNO_3 ， $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯）和水配制成体积比为 1+99 的硝酸溶液。

7.2.4 硼标准贮备溶液 $[\rho(\text{B})=1000 \text{ mg/L}]$ ：称取预先在浓硫酸干燥器内至少干燥 24h 的硼酸（ H_3BO_3 ，优级纯）5.7190g 于 400 mL 烧杯中，加入 200 mL 无硼水溶解，移入 1L 容量瓶中定容，贮于塑料瓶中。也可购买市售有证标准物质。

7.2.5 硼标准使用溶液 $[\rho(\text{B})=10 \text{ mg/L}]$ ：吸取硼标准贮备溶液（14.3）5.00 mL 于 500 mL 容量瓶中，用无硼水定容，塑料瓶中储存备用。

7.2.6 载气：氩气： $\varphi(\text{Ar})\geq 99.999\%$ 。

7.3 仪器设备

一般实验室常用仪器设备和：

7.3.1 电感耦合等离子体质谱仪：耐高盐的雾化器。

7.3.2 多孔石墨消煮炉：可调温。

7.3.3 聚四氟乙烯消煮管：100mL（高度 $\geq 130\text{mm}$ ，厚度 $\leq 3.0\text{mm}$ ），配套石英（或其它无硼玻璃）弯颈漏斗。

7.3.4 电子天平：感量 0.01 g。

7.3.5 塑料烧杯（或塑料试管、塑料离心管、塑料比色管）：50mL。

7.3.6 中速定量滤纸。

7.4 样品

7.4.1 样品采集与保存

见 4.4.1。

7.4.2 样品的制备

见 4.4.2。

7.5 试验步骤

7.5.1 试液制备

同 4.5.1。

7.5.2 空白试验

同 4.5.2。

7.5.3 校准曲线绘制

分别吸取一定体积的硼标准使用溶液（7.2.5）于 100mL 容量瓶中，加入 10 滴硫酸镁溶液（7.2.2），用无硼水定容，配制能够覆盖样品浓度范围的至少 5 个浓度点的校准系列溶液。校准曲线系列溶液的参考浓度范围见表 5。将不同质量浓度标准溶液注入电感耦合等离子体质谱仪中，测定待测元素和内标元素的信号响应值，以硼元素的浓度为横坐标，待测元素与所选内标元素响应信号值的比值为纵坐标，绘制标准曲线。电感耦合等离子体质谱仪工作条件参见附录 C。

表 5 校准系列溶液浓度

元素	加入硼标准使用溶液体积（mL）	校准曲线系列溶液中硼浓度（mg/L）
硼	0	0.00
	0.50	0.05
	1.00	0.10
	2.00	0.20
	5.00	0.50
	10.00	1.00

7.5.4 试样的测定

分析前，用硝酸溶液（7.2.3）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。试样测定过程中，若待测元素浓度超过校准曲线范围，试样需稀释后重新测定。

7.5.5 空白测定

按照与试样的测定相同的仪器参考条件和操作步骤测定实验室空白试样。

7.6 试验数据处理

土壤有效硼（B）的含量以质量分数 ω 计，数值用毫克每千克（mg/kg）表示，按下列公式计算：

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

式中：

ρ ——由标准曲线计算所得试样中硼元素的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——实验室空白试样中对应硼元素的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——样品所使用浸提液的体积，单位为毫升（mL）；本试验为 20mL；

D ——稀释倍数

m ——风干试样质量，单位为克（g）。

平行测定结果以算数平均值表示，保留两位小数，最多三位有效数字。

7.7 精密度

重复性限和再现性限结果处理同 4.7。统计分析结果见附录 A.4。重复性限（r）、再现性限（R）按表 6 所列方程式计算。

表 6 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中有效硼含量的精密度

单位：mg/kg

项目	范围或水平 m	重复性限 r	再现性限 R
有效硼	0.32~13.26	$r=0.0829m+0.044$	$R=0.4542m-0.0382$

7.8 质量保证和控制

7.8.1 空白试验

同 4.8.1。

7.8.2 校准

同 4.8.2。

7.8.3 正确度

同 4.8.3。

7.8.4 平行样品

同 4.8.4。

7.9 其他

当称样量为 10.00 g，提取剂为 20 mL 水时，方法检出限为：0.02mg/kg，测定下限为：0.04mg/kg。

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、再现性限统计结果见表 A.1~A.4。

表 A.1 甲亚胺比色法测定土壤中有效硼含量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	GBW(E)0703 57(ASA-12a)	GBW(E)0703 58 (ASA-13a)	GBW(E)0703 52(ASA-20a)	GBW 07459a (ASA-8a)	SC-06	GX-08	XZ-07
参加实验室数	13	13	13	13	13	13	13
可接受结果的实验室数	9	9	8	12	11	13	9
测试结果总平均值 /mg/kg	0.37	0.93	2.14	9.25	0.62	1.44	13.13
标准物质认定值 /mg/kg	0.34±0.06	0.93±0.14	2.2±0.4	9.7±1.2	/	/	/
重复性标准差 (sr) /mg/kg	0.023	0.033	0.082	0.366	0.035	0.065	0.373
重复性限 (r) /mg/kg	0.065	0.093	0.229	1.023	0.098	0.182	1.046
再现性标准差 (sR) /mg/kg	0.046	0.116	0.256	1.390	0.125	0.329	2.296
再现性限 (R) /mg/kg	0.128	0.324	0.716	3.893	0.351	0.920	6.428
正确度 (RE) %	7.9	0.5	2.8	4.6	/	/	/

表 A.2 姜黄素比色法测定土壤中有效硼含量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	GBW(E)0703 57(ASA-12a)	GBW(E)0703 58 (ASA-13a)	GBW(E)0703 52(ASA-20a)	GBW 07459a (ASA-8a)	SC-06	GX-08	XZ-07
参加实验室数	13	13	13	13	13	13	13
可接受结果的实验室数	10	12	10	13	13	11	12
测试结果总平均值 /mg/kg	0.34	0.96	2.08	9.35	0.60	1.32	13.49
标准物质认定值 /mg/kg	0.34±0.06	0.93±0.14	2.2±0.4	9.7±1.2	/	/	/
重复性标准差 (sr) /mg/kg	0.030	0.061	0.105	0.519	0.053	0.075	0.524
重复性限 (r) /mg/kg	0.083	0.171	0.293	1.454	0.147	0.209	1.466
再现性标准差 (sR) /mg/kg	0.043	0.093	0.278	1.513	0.128	0.381	2.181
再现性限 (R) /mg/kg	0.120	0.260	0.778	4.236	0.358	1.066	6.106
正确度 (RE) %	1.3	2.8	5.3	3.6	/	/	/

表 A.3 电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中有效硼含量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	GBW(E)0703 57(ASA-12a)	GBW(E)0703 58 (ASA-13a)	GBW(E)0703 52(ASA-20a)	GBW 07459a (ASA-8a)	SC-06	GX-08	XZ-07
参加实验室数	13	13	13	13	13	13	13
可接受结果的实验室数	7	11	10	13	13	13	11
测试结果总平均值 /mg/kg	0.32	0.93	2.14	9.67	0.56	1.48	13.54
标准物质认定值 /mg/kg	0.34±0.06	0.93±0.14	2.2±0.4	9.7±1.2	/	/	/
重复性标准差 (sr) /mg/kg	0.019	0.028	0.074	0.333	0.040	0.062	0.408
重复性限 (r) /mg/kg	0.053	0.079	0.208	0.932	0.111	0.172	1.143
再现性标准差 (sR) /mg/kg	0.029	0.092	0.228	1.033	0.108	0.396	2.335
再现性限 (R) /mg/kg	0.081	0.257	0.639	2.894	0.302	1.110	6.538
正确度 (RE) %	4.8	0.2	2.8	0.3	/	/	/

表 A.4 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中有硼含量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	GBW(E)0703 57(ASA-12a)	GBW(E)0703 58 (ASA-13a)	GBW(E)0703 52(ASA-20a)	GBW 07459a (ASA-8a)	SC-06	GX-08	XZ-07
参加实验室数	13	13	13	13	13	13	13
可接受结果的实验室数	9	11	11	13	10	13	11
测试结果总平均值 /mg/kg	0.32	0.92	2.12	9.47	0.54	1.39	13.26
标准物质认定值 /mg/kg	0.34±0.06	0.93±0.14	2.2±0.4	9.7±1.2	/	/	/
重复性标准差 (sr) /mg/kg	0.014	0.034	0.076	0.375	0.022	0.066	0.353
重复性限 (r) /mg/kg	0.039	0.096	0.213	1.050	0.062	0.185	0.988
再现性标准差 (sR) /mg/kg	0.031	0.084	0.202	1.183	0.140	0.433	2.379
再现性限 (R) /mg/kg	0.086	0.236	0.567	3.313	0.393	1.213	6.661
正确度 (RE) %	4.7	0.7	3.5	2.3	/	/	/

附录 B

(资料性)

电感耦合等离子体发射光谱仪工作条件

不同型号的仪器最佳测试条件不同，根据仪器说明书要求优化测试条件。仪器参考条件见表 B.1。

表 B.1 仪器参考条件

仪器参数	参数设置
RF 功率 (kW)	1.20
观察方式	轴向
观察高度 (mm)	11
雾化气流量 (L/min)	0.5
等离子体气流量 (L/min)	0.8
辅助气流量 (L/min)	0.5

附录 C

(资料性)

电感耦合等离子体质谱仪工作条件

不同型号的仪器最佳测试条件不同，根据仪器说明书要求优化测试条件。仪器参考条件、元素分析模式、推荐选择的同位素和内标元素见表 C.1。

表 C.1 仪器参考条件

仪器参数	参数设置
功率 (W)	1350
反馈功率 (W)	13
等离子体气流量 (L/min)	1.2
载气流速 (L/min)	0.75
辅助气流量 (L/min)	0.40
氦气流量 (mL/min)	4 ~5
雾化器	同心雾化器
雾化室温度	2 °C
采样锥和截取锥	镍
元素分析模式	标准模式 (非碰撞模式)
推荐选择的同位素 m/z	11
内标加入方式	在线加入
内标	${}^6\text{Li}/{}^{72}\text{Ge}$