

ICS 65.020.01

CCSB 04

NY

中华人民共和国农业行业标准

NY/T XXXX-202X

农业土壤分析参比物质研制技术规范

Technical specifications of producing reference materials for agricultural soil analysis

(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

中华人民共和国农业农村部 发布

目 录

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 候选物土壤的采集与制备	2
5 包装和储存	3
6 均匀性评估	3
7 稳定性评估	4
8 定值	6
9 不确定度的评定	7
10 定值结果的表示	7
11 认定证书	8

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。

本文件由农业农村部农田建设管理司提出并归口。

本文件主要起草单位：农业农村部耕地质量监测保护中心、天津农学院、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、中国科学院南京土壤研究所土壤与环境分析测试中心、农业农村部环境质量监督检验测试中心（天津）、广州广电计量检测股份有限公司、华测检测认证集团股份有限公司、中检科（上海）测试技术有限公司。

本文件主要起草人：郑磊、刘亚轩、马常宝、张爱琳、毛雪飞、姜红新、王曦、覃国健、武广元、杨韻、薛思远、杨梦瑞、苗颖、戴礼洪、何庆峰、蔡爽、龚华、兰顺杰、张春艳、冯琦、于子坤。

农业土壤分析参比物质研制技术规范

1 范围

本文件规定了农业土壤分析参比物质的选采与制备、包装和储存、均匀性评估、稳定性评估、定值、不确定度评定、证书及标签的要求。

本文件适用于农业土壤元素全量及元素有效态等化学指标成分分析参比物质的研制。

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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

JF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

JF 1343 标准物质的定值及均匀性、稳定性评估

ISO Guide 30: 2015 Reference materials - Selected terms and definitions

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

参比物质 reference material

具有一种或多种规定特性且足够均匀和稳定的材料，已被确定其符合测量过程的预期用途。

3.2

农业土壤分析参比物质 reference materials for agriculture soil analysis

来源于耕地、园地等农业用地的自然土壤，经制备后具有足够均匀和稳定的特定特性，适用于土壤相关指标分析检测质量控制等用途。

3.3

（参比物质的）特性值 property value (of a reference material)

一个与参比物质的物理、化学或生物学等特性有关的值。

[来源：ISO Guide 30: 2015, 2.2.1]

3.4

均匀性 homogeneity

参比物质各指定部分中某个特定特性值的一致性。

[来源: ISO Guide 30: 2015, 2.1.12]

3.5

稳定性 stability

在特定的时间间隔和储存条件下, 参比物质的特性值保持在规定范围内的能力。

[来源: ISO Guide 30: 2015, 2.1.15]

注: 稳定性分为长期稳定性和短期稳定性两种类型。

3.6

长期稳定性 long-term stability

参比物质特性随时间延续的稳定性。

[来源: ISO Guide 30: 2015, 2.1.17]

3.7

短期稳定性 short-term stability

参比物质特性在运输至用户的条件和时间段下的稳定性。

[来源: ISO Guide 30: 2015, 2.1.16]

3.8

(参比物质的) 定值 characterization (of a reference material)

作为研制(生产)程序的一部分, 确定参比物质特性值的过程。

[来源: ISO Guide 30: 2015, 2.1.10]

3.9

(测量) 不确定度 uncertainty (of a measurement)

根据所用到的信息, 表征赋予被测量值分散性的非负参数。

[来源: JJF 1059.1-2012, 3.12]

4 候选物土壤的采集与制备

4.1 候选物选择原则

候选物土壤的选择应满足适用性、代表性和容易复制的原则。一般应选择自然状态的农业土壤作为候选物。

4.2 采集

4.2.1 采样点位的选择

4.2.1.1 基础资料收集

采集前应先进行资料收集, 掌握候选物土壤的基本信息, 包括区域分布、土壤类型、地形、耕作措施、施肥情况、主要待测特性量值等内容, 根据所研制参比物质的预期目标, 初步筛选采样点位。

4.2.1.2 现场勘查

应选择适宜的时间, 尽量减小耕作、施肥等农艺措施对自然状态土壤的影响, 避免在堆肥点、田埂、沟边以及特殊地形等部位采样。在目标地块随机采集5个以上混样点, 采用“多点混合”的方法获得少量勘查样品, 通过分析测试, 掌握主要特性量值水平。

4.2.1.3 采样点位的确定

综合资料调研和勘查样品的分析结果, 确定候选物土壤采集点位。

4.2.2 采集候选物土壤

4.2.2.1 候选物土壤的采集数量应大于预期制备数量。

4.2.2.2 园地土壤采集深度0-40cm，其他类型土壤采集深度0-20cm。

4.2.2.3 候选物土壤包装和运输要防止破损、污染和变质等。

4.3 制备

4.3.1 候选物土壤的制备一般分为干燥、破碎、除杂、研磨、混匀、分装等六个基本步骤。根据特性量的测定要求，选择合理的加工程序、制备工艺，制备应保证样品均匀，尽量避免污染及防止特性量变化。当研制元素有效态等特性量不易稳定的参比物质时，应增加样品陈化步骤。

注1：样品陈化可在半密闭条件下进行，避免雨淋、风直吹等情况对样品的影响，陈化时间至少在半年以上，需经历极冷极热两个季节，且应考虑不同地区极端温度的差异。

注2：候选物土壤制备流程参见附录A。

4.3.2 候选物土壤的制备粒度应满足测试方法对样品粒度的要求，制备后应进行粒度分析，确定候选物土壤加工粒度分布情况。

5 包装和储存

5.1 包装

5.1.1 最小包装单元的质量根据分析的取样量和样品稳定时间确定，也可根据用户实际需要配备数种不同规格的包装。其质量的允许误差一般应小于其包装量的1%。

5.1.2 包装应满足该参比物质的用途。应选用密封性好，便于使用和质量好的玻璃瓶或高密度聚乙烯瓶包装，必要时外部可采用真空封装。

5.2 储存

5.2.1 储存条件应适合该参比物质的要求并有利于认定值的稳定。

5.2.2 一般应储存于干燥、阴凉、洁净的环境中，并做好储存环境条件记录。

6 均匀性评估

6.1 待定特性量的选择

6.1.1 原则上应对参比物质每一个待定特性量进行均匀性评估。

6.1.2 对具有多种特性量的参比物质，当难以对所有特性量的均匀性进行检验时，应根据待定特性的含量范围、化学、物理性质，选择具有代表性、不易均匀的特性做均匀性评估，同时应保证未检特性的均匀性处于同样的受控状态。选择待定特性数量应满足以下要求：记待定特性数量为 M ，选择进行均匀性评估的特性数量为 p ，当 $M \leq 20$ 时， $p = M$ ；当 $20 < M \leq 40$ 时， $20 \leq p \leq M$ ；当 $M > 40$ 时， $M/2 \leq p \leq M$ 。

注：未进行均匀性评估的待定特性量，可依据其含量和化学、物理性质参照已进行均匀性检验的特性量引入的不确定度进行不确定度评估。

6.2 样品抽取

6.2.1 抽取方式

均匀性评估一般应在参比物质分装成最小包装单元后随机抽取。若一批参比物质数量较多不能在短期内完成分装，可在出样时随机抽取样品，但抽取的样品应分布于出料全过程，并在样品分装后进行复检。

6.2.2 抽取单元数

6.2.2.1 抽取单元数目应对参比物质总体数量有足够的代表性。抽取单元数取决于总体样品的单元数，并且抽取单元数以及每个样品的重复测量次数应适合所采用的统计检验要求。

6.2.2.2 记总体单元数为 N ，当 $N \leq 200$ 时，抽取单元数 ≥ 11 个；当 $200 < N \leq 500$ 时，抽取单元数 ≥ 15 个；当 $500 < N \leq 1000$ 时，抽取单元数 ≥ 25 个；当总体单元数 $N > 1000$ 时，抽取样品数 ≥ 30 个。

6.3 测量分析

6.3.1 一般应选择不低于定值方法精密度、具有足够灵敏度的测量方法。

6.3.2 样品称取质量取决于测量方法和候选物的加工粒度。

6.3.3 一般情况下，每个抽取单元应独立取样重复测量次数不少于2次。

6.3.4 均匀性评估通常采取随机次序进行测量。

注：以随机次序进行测定可以防止测量系统的时间变差（测量过程中的漂移）干扰均匀性评估。可通过随机化样品瓶顺序，同时结合改变样品测量顺序达到此目的。例如，假定10个样品来进行均匀性评估，做3次重复测量，测量方案可如下：

重复测量1：1-3-5-7-9-2-4-6-8-10；

重复测量2：10-9-8-7-6-5-4-3-2-1；

重复测量3：2-4-6-8-10-1-3-5-7-9。

6.3.5 所有测量分析结果均应参与均匀性评估数据处理。

6.4 最小取样量

6.4.1 均匀性评估后应给出特性量测量的最小取样量。

6.4.2 最小取样量通常为均匀性评估测量分析中所使用的参比物质的质量。当有多个待定特性量时，应以不易均匀的待定特性的最小取样量表示该参比物质的最小取样量或者分别给出每个待定特性的最小取样量。

6.4.3 最小取样量也可通过实验确定。通过将不同取样量条件下获取的瓶内参比物质特性测量偏差与取样量关系作图确定最小取样量。

6.5 数据结果统计

均匀性评估的数据结果统计应符合JJF 1343的要求。

7 稳定性评估

7.1 长期稳定性

应在规定的储存条件下，在较长周期内定期地进行参比物质待定特性量的稳定性评估，考察参比物质的特性量保持在规定范围内的能力，此为参比物质的长期稳定性。

7.2 短期稳定性

必要时应通过模拟运输及恶劣条件下的温度、放置方式等考察参比物质在特定条件下的短期稳定性。短期稳定性评估通常在不同温度和颠簸条件下进行，以考察温度和颠簸等条件对参比物质待定特性量的影响。运输条件应尽量优化，以保证参比物质在运输过程中的不稳

定性不会超过保存时的不稳定性。当运输条件对参比物质的稳定性影响超过保存条件的影响时，应考虑短期稳定性对不确定度的贡献。

7.3 待定特性量的选择

原则上应对参比物质每一个待定特性量进行稳定性评估。对具有多种特性量的参比物质，当难以对所有特性量的稳定性进行检验时，应根据待定特性的含量范围、化学、物理性质，选择具有代表性、不易稳定的特性做稳定性评估，同时应保证未检特性的稳定性处于同样的受控状态。选择待定特性数量应满足以下要求：记待定特性数量为 M ，选择进行稳定性评估的特性数量为 q ，当 $M \leq 20$ 时， $q = M$ ；当 $20 < M \leq 40$ 时， $20 \leq q \leq M$ ；当 $M > 40$ 时， $M/2 \leq q \leq M$ 。

注：未进行稳定性评估的待定特性，可依据其含量和化学、物理性质参照已进行稳定性检验的特性引入的不确定度进行不确定度评估。

7.4 抽取方式及抽取单元数量

应从分装成最小包装单元的样品中随机抽取，抽取的样品单元的分布对于总体样品应有足够的代表性。稳定性评估的时间间隔可以按先密后疏的原则安排。长期稳定性评估要持续半年以上，通常要求不少于5个取样时间点；对于短期稳定性评估，通常要求不少于3个取样时间点。

注：为减少参比物质不均匀性的影响，可对多个样品进行单次测定，其结果优于少量样品的重复测定，即当稳定性评估测量的重复性标准偏差与均匀性评估和参比物质定值的重复性标准偏差之间具有可比性时，在每次测量时可通过在每个时间点多瓶取样减少不均匀性的影响。

7.5 测量分析

7.5.1 一般应选择不低于定值方法精密度、具有足够灵敏度的测量方法。

7.5.2 不同检验时间点的稳定性评估，操作步骤及实验条件应一致。

7.5.3 每种参比物质重复测量次数应不少于2次。

7.5.4 所有测量分析结果均应参与稳定性评估数据处理。

7.6 数据结果统计及有效期的确定

7.6.1 稳定性评估的数据结果统计应符合JJF 1343的要求。

7.6.2 若按时间顺序进行测量的结果在测量方法的精密度范围内波动，则认为该特性值在此时间间隔内稳定。该时间间隔可作为参比物质的有效期，据此给出有效期限；并可根据稳定性监测的持续进行随时延长有效期。在此过程中，应将变动性带来的不确定度统计到参比物质总的不确定度内。

7.6.3 在长期稳定性检验基础上，参比物质有效期的确定也可依据已有类似的国家有证标准物质有效期给出。

7.7 稳定性监测

7.7.1 参比物质使用期间应对稳定性进行监测，确保认定值准确可靠。参比物质稳定性监测是一个长期的过程。监测的目的是为了给出该参比物质确切的有效期，随着监测积累数据的增多，有效期可能会有所变化。

7.7.2 参比物质稳定性监测可采用如下方式：按照选定的测量方法（其 u_{meas} 应尽可能小），以一定的时间间隔对抽取的样品进行测量，在进行每一次测量时，要使测量结果之间的差异着重反映出由于参比物质的稳定性变化所引起的那一部分误差。如果满足公式（1）条件，那么这种参比物质的特定特性是足够稳定的，而且其稳定性可得到证实（前提是测量方法没有偏差，对参比物质有效性的确认只有在测量可靠性得到证实的情况下才有效）。

$$|x_{\text{CRM}} - x_{\text{meas}}| \leq k \sqrt{u_{\text{CRM}}^2 + u_{\text{meas}}^2} \quad (1)$$

式中：

x_{CRM} ——参比物质的特性值；

x_{meas} ——测量值；

u_{CRM} ——参比物质的合成标准不确定度；

u_{meas} ——稳定性监测的标准不确定度；

k ——适当概率下所取的包含因子，一般取2。

7.7.3 稳定性评估最根本的问题是理论上只能说明过去，而不能说明现在和将来，一些降解或其他不稳定性问题进行得很缓慢并且是渐进的；但是在很多情况下，特性的突然变化会发生在某个时间，从而造成参比物质实际上已经失效。由于这些机理非常难以预测，因而很有必要监测稳定性。稳定性监测的不确定度评估不同于长期和短期稳定性评估，稳定性监测不会改变参比物质特性值的不确定度，因为监测仅仅证明其不确定度仍然有效。

7.7.4 如监测结果满足公式（1）条件，则特性值及其扩展不确定度得到了再次确认，证明其稳定性满足要求；如果不满足公式（1）条件，则表明该参比物质不再满足稳定性的要求，不能继续使用或者重新进行不确定度评定之后才能继续使用。

8 定值

8.1 计量学溯源性的建立与证明

认定值应尽可能溯源到SI单位或参考标准。可参照JJF 1343的要求。

8.2 定值方式

8.2.1 应由有一定资质的多个实验室各自独立使用一个或多个准确可靠的方法作为定值测量方法对参比物质的特性值进行合作定值，鼓励实验室采用多种不同原理的方法对同一指标进行测量。

8.2.2 该定值方式基于两个条件，一是各实验室应具有一定的技术权威性，在测量参比物质特性量方面应具有必备的条件及同等的技术能力和经验，以保证所提供的结果具有较高的准确度及可信度；二是各独立结果之间的差异，包括实验室内或实验室间的差异，以及差异产生的原因，如：测量过程、人员、装置等，均可进行统计分析。

8.2.3 合作实验室的数目应符合统计学的要求。实验室数目不少于8个，每个参加定值的实验室应至少测量2个最小单元，每个单元至少测量2次，提供不少于4次独立重复测量数据。

8.2.4 定值前，研制者应制定参比物质定值作业指导书，内容包括参比物质的预计认定值范围、加工制备及均匀性评估等情况，并制定简明的指导原则：如分析方法应达到的精密度指标，分析操作中应注意的问题，所用试剂的要求，分析结果报出的形式和定值时间等。必要时，定值前可采用实验室间比对的方式确认合作实验室。

8.3 测量数据检验及认定值的确定

应符合JJF 1343的要求，包括正态分布检验、可疑值检验、等精度检验和认定值确定等。

8.4 测量数据要求

8.4.1 不应随意取舍数据，当统计方法检验数据为可疑值时，在进行技术审查后再决定是否予以剔除。

8.4.2 认定值 y 与相对扩展不确定度原则上应满足表1要求。对于特殊的参比物质（如干扰较大的组分分析以及目前分析技术水平暂时达不到的情况），可根据需求结合不确定度评定实际情况确定。

表1 农业土壤分析参比物质认定值与相对扩展不确定度原则要求

认定值	相对扩展不确定度	认定值	相对扩展不确定度
$y > 10\%$	$\leq 2\%$	$1\mu\text{g/g} < y \leq 10\mu\text{g/g}$	$\leq 20\%$
$1\% < y \leq 10\%$	$\leq 5\%$	$0.1\mu\text{g/g} < y \leq 1\mu\text{g/g}$	$\leq 25\%$
$0.1\% < y \leq 1\%$	$\leq 10\%$	$0.01\mu\text{g/g} < y \leq 0.1\mu\text{g/g}$	$\leq 30\%$
$10\mu\text{g/g} < y \leq 1000\mu\text{g/g}$	$\leq 15\%$	$y \leq 0.01\mu\text{g/g}$	$\leq 35\%$

9 不确定度的评定

定值结果的不确定度应由3部分组成，分别为：参比物质均匀性引入的不确定度，参比物质稳定性引入的不确定度以及参比物质的定值过程带来的不确定度。将定值不确定度与均匀性检验、稳定性检验引入的不确定度按照平方和开方的方法叠加给出合成标准不确定度，记为 u_{RM} 。该合成标准不确定度乘以因子（该因子称为包含因子，记为 k ）得出的不确定度称为扩展不确定度或称总不确定度，记为 U （或 U_{RM} ）。在给出扩展不确定度时应指明包含因子的数值，该值与要求的置信概率与自由度有关。不确定度评定应符合JJF 1343的要求。

10 定值结果的表示

10.1 定值结果表示方式

10.1.1 定值结果一般表示为：认定值 \pm 扩展不确定度，即：

$$y \pm U_{RM}$$

式中：

y ——被测特性的最佳估计值，也称为参比物质的认定值或标准值；

U_{RM} ——参比物质特性认定值的扩展不确定度。

注：应明确指出扩展不确定度的含义并指明所选择的置信水平。

10.1.2 结果中的不确定度也可以用相对扩展不确定度 U_{rel} 表示，即：

$$U_{rel} = U_{RM}/y$$

式中：

U_{rel} ——参比物质特性认定值的相对扩展不确定度。

10.1.3 当某些特性的定值未达到规定要求或不能给出不确定度的确切值时，可作为参考值给出。参考值的表示方式是以带括号的数值表示。

10.1.4 定值结果的计量单位应符合国家颁布的法定计量单位的规定。

10.2 数值修约

10.2.1 数值修约规则应按GB 8170进行。

10.2.2 扩展不确定度一般根据需要保留一位或两位有效数字，数值修约采用只进不舍的规则。认定值的最后一位应与扩展不确定度的相应位数对齐。

10.3 认定值的修订

当参比物质实际特性值超过认定值范围，或者由于测量技术提高等原因，原有参比物质不再满足测量要求或测量不确定度可再进一步减小时，可采取以下方法解决：取消原有参比物质或对参比物质重新定值。

11 证书和标签

11.1 证书

11.1.1 证书是与参比物质配套发放的文件，用于证明参比物质特性量值的计量有效性，并提供与参比物质使用相关的必要信息。

11.1.2 证书由封面和正文组成。

11.1.3 封面应包含如下内容：文件标题；参比物质名称；能够与相同或不同的生产者生产的其他任何参比物质相区分的唯一编号标识；定值日期、有效期（限）、研制（生产）单位、单位地址、电话、电子邮箱、版本号等研制信息。

注：封面参考格式见附录B。

11.1.4 正文内容应包含但不限于以下内容：概述；预期用途；特性量、特性值及不确定度；计量溯源性（可选）；定值测量方法；最小取样量；有效期（限）；运输和储存条件；使用说明；研制机构名称和联系方式；合作定值实验室；页码；文档版本；其他有用信息（可选）；健康和安全管理信息（可选）；信息值（可选）；法律声明（可选）；附件（可选）。

11.2 标签

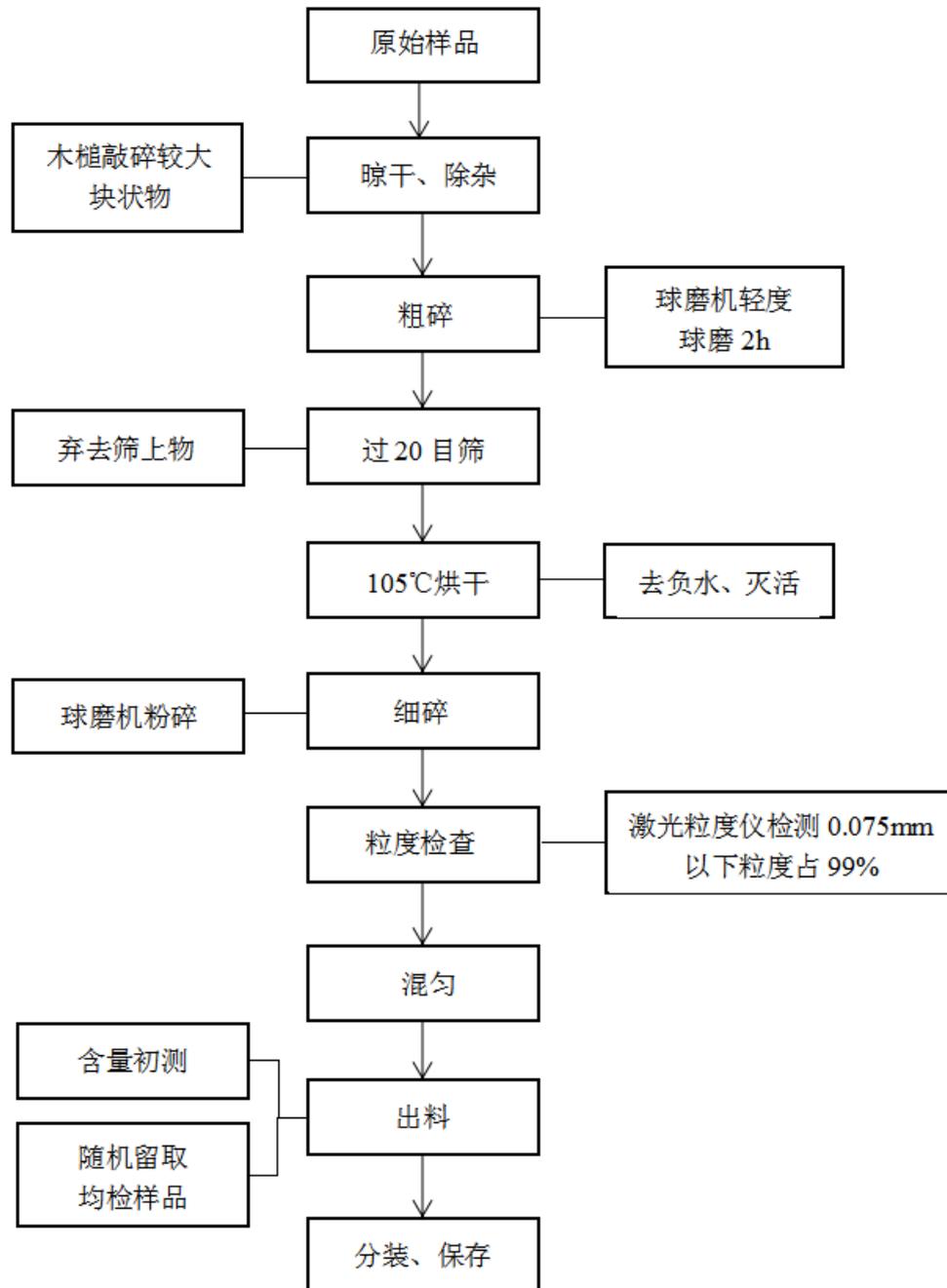
标签应牢固粘贴在每个参比物质最小包装单元上，在规定的储存和使用条件下保持清晰和完整。标签内容应包含正确识别该参比物质所需的必要基本信息，如：名称、编号、研制单位等。

附录 A (资料性)

农业土壤分析参比物质候选物制备实例

A.1 农业土壤元素全量成分分析参比物质的制备实例

将采集的农业土壤样品置于室内清洁通风处自然风干，用木槌或塑料锤敲击破碎大块样品后挑选出碎石、动植物残体等杂物。用高铝球磨机轻度球磨2h，过0.85mm筛（20目），筛下样品在烘箱内105℃烘24h进行烘干、灭菌。用高铝球磨机混磨24h以上，检查样品粒度，保证样品99%以上过0.074mm筛（200目），混匀后，出料，分装。制备流程示意图见附图A.1。



附图 A.1 土壤元素全量成分分析参比物质制备流程示意图

附录 B
(资料性)
证书封面参考格式

农业土壤分析参比物质

参 比 物 质 证 书
(名称)

编 号:

定 值 日 期:

有 效 期:

研制 (生产单位): (盖章)

单位地址:

联系电话:

电子邮箱:

版本号: