

中华人民共和国农业行业标准

《土壤中总碳和有机质的测定 元素分析仪法》

（征求意见稿）

编 制 说 明

起草单位：农业农村部耕地质量监测保护中心

负 责 人：郑磊

联系电话：010-59196343

邮 箱：gdzlbwh@126.com

2022 年 11 月

一、制定本标准的背景及任务来源

（一）背景情况

土壤中总碳含量是估算某一地块碳储量的重要基础数据，土壤有机质是衡量土壤肥力水平和生态环境研究的重要指标，习近平总书记视察吉林提出“一定要采取有效措施，保护好黑土地这一‘耕地中的大熊猫’”，随着耕地质量保护、土肥技术推广、黑土地保护等工作的大力开展，建立快速、准确测定土壤总碳和有机质的技术方法迫在眉睫。元素分析法测定土壤中总碳和有机质是对经典干烧法测定土壤中碳含量的改良，具有操作步骤简单、自动化程度高、影响因素少、解放人力、检测成本低、对环境无污染等优点。

土壤总碳包括无机碳和有机碳，土壤有机碳含量乘以 Van Bemmelen 因数 1.724 即为土壤有机质含量，土壤碳含量的测定方法主要包括能将碳彻底氧化的经典干烧法和湿烧法，元素分析法测定土壤碳的原理是经典干烧法。目前，未发现国内有测定土壤中总碳含量的标准；土壤有机质含量的测定主要使用 NY/T 1121.6-2006 《土壤检测 第 6 部分：土壤有机质的测定》，即常规方法“外加热重铬酸盐容量分析法”，因这种方法不能完全氧化土壤中的有机化合物，故需要乘一个氧化校正系数 1.10。常规方法具有设备比较简单易得、结果可靠等优点，但仍存在以下几个问题，不满足大量土壤样品的批量检测需要：1.仅能测定土壤有机质，无法测定总碳；2.同时消解的样品数量、检测人员的技术水平和经验等因素直接影响测定结果的准确性，检测质量不稳定；3.自动化程度低、耗时、费力，需要配制多种试剂、标定标准滴定溶液等，操作步骤繁琐；4.用到的化学药品种类多、量大，还需要用到浓硫酸、重铬酸钾等易制毒、易制爆化学药品。

元素分析法具有操作步骤简单、自动化程度高、解放人力、检测成本低等优点，且能够解决常规方法使用药品种类多污染环境、因检验员技术水平差异造成的检测质量不稳定等问题。虽然仪器设备价格较高（均价在 50 万左右），但因仪器经久耐用、操作简便、结果准确、节省人力等优点，许多科研院所和公司购买了元素分析仪，主要用于测定矿产、土壤、农产品中碳和氮含量，具有良好、广泛的基础，就检测成本而言，据测算，常规方法测定土壤有机质平均成本为 60 元/个（双平行，未计入人员工资成本），本方法样品检测平均成本为 20 元~30 元/个（双平行，未计入仪器购置成本），每个样品可节约检测成本 30 元~40 元。目前，全国农业系统检测有机质的土样量约为 1500 万个/年，采用本方法可节约成本 4500 万元~6000 万元/年，且本方法大幅减少了化学药品的种类和使用量，且检测过程不产生有毒有害气体和液体，对环境无污染，具有节能、减排的生态效益。元素分析仪能直接进样测定土壤中的总碳，但无法直接准确测出含无机碳土壤样品的有机碳含量，制定本方法，可解决以上检测问题。

因此，本项目拟通过制定《土壤中总碳和有机质的测定 元素分析法》标准，将使用元素分析仪准确测定土壤中总碳和有机质的方法标准化，实现快速、准确测定土壤中总碳和有机质含量，以满足当前耕地保护等工作对土壤中总碳和有机质测定的要求，为开展耕地质量保护和生态环境保护等工作提供可靠的技术标准支撑。

（二）任务来源

农质标函[2022] 66 号《关于下达 2022 年农业国家和行业标准制修订项目计划的通知》，该标准项目号为 375 号 (农业农村部耕地质量监测保护中心)，项目编号为 NYB-22309。

二、本标准的工作过程

1. 标准立项 (2022 年 4 月)。
2. 针对元素分析仪仪器条件优化与调试 (2022 年 5 月—6 月)。
3. 样品前处理条件优化试验 (2022 年 6 月—7 月)。
4. 实验室内方法学评价试验 (2022 年 7 月—8 月)。
5. 方法的实验室间比对 (2022 年 8 月—10 月)。
6. 完成标准征求意见稿和意见征求工作 (2022 年 10 月—2022 年 12 月)。

三、主要起草人员及其分工

表 1 主要起草人员信息及任务分工

姓名	单位	职称	专业特长及分工
郑 磊	农业农村部耕地质量监测保护中心	高级农艺师	组织协调、工作方案制定、方法精密度协作试验与数据统计分析, 指导标准文本及编制说明编写
王秋彬	吉林省土壤肥料总站	高级农艺师	制定项目设计书, 指导方法试验研究, 负责标准文本及编制说明编写
李 荣	农业农村部耕地质量监测保护中心	推广研究员	负责标准文本及编制说明编写、审查修改等
汪 洪	中国农业科学院农业资源与农业区划研究所	研究员	负责样品检测实施, 参与标准文本及编制说明草案编写
谭文峰	华中农业大学资源与环境学院	教授	参与方法精密度协作试验与数据统计分析、标准文本及编制说明修改
范 丽	四川省耕地质量与肥料工作站	高级农艺师	参与方法精密度协作试验与数据统计分析、标准文本及编制说明修改
李德忠	吉林省土壤肥料总站	推广研究员	参与标准文本及编制说明编写、审查修改等
李 寒	农业农村部耕地质量监测保护中心	农艺师	负责征求意见及汇总、标准文本修改等
明 亮	辽宁省绿色农业技术中心	正高级农艺师	参与方法精密度协作试验与数据统计分析、标准文本及编制说明修改
吕 航	吉林省土壤肥料总站	农艺师	负责方法试验研究, 参与标准文本及编制说明草案编写
于卫昕	吉林省土壤肥料总站	助理农艺师	参与方法试验研究, 参与样品检测实施、数据整理, 参与标准文本及编制说明草案编写
张丽梅	华中农业大学资源与环境学院	高级工程师	参与方法精密度协作试验与数据统计分析、标准文本及编制说明修改
孔令娥	中国农业科学院农业资源与农业区划研究所	工程师	参与样品检测实施和检测数据汇总分析
王超仁	四川省耕地质量与肥料工作站	助理农艺师	参与方法精密度协作试验与数据统计分析、标准文本及编制说明修改
王 丽	辽宁省绿色农业技术中心	正高级农艺师	参与方法精密度协作试验与数据统计分析、标准文本及编制说明修改
齐明霞	农业农村部耕地质量监测保护中心	无	参与方法精密度协作试验与数据统计分析、标准文本及编制说明修改

王慧颖	农业农村部耕地质量监测保护中心	农艺师	参与方法精密度协作试验与数据统计分析、标准文本及编制说明修改
焦晓辉	吉林省土壤肥料总站	正高级农艺师	参与征求意见及汇总、标准文本修改等
陈卫东	苏州市华测检测技术有限公司	高级工程师	参与方法精密度协作试验与数据统计分析、标准文本及编制说明修改
宋 薇	谱尼测试集团股份有限公司	研究员	参与方法精密度协作试验与数据统计分析、标准文本及编制说明修改
张英杰	谱尼测试集团江苏有限公司	工程师	参与方法精密度协作试验与数据统计分析、标准文本及编制说明修改
冯 琦	中检科（上海）测试技术有限公司	工程师	参与方法精密度协作试验与数据统计分析、标准文本及编制说明修改

四、标准主要内容的确定

（一）标准的名称

标准的名称为《土壤中总碳和有机质的测定 元素分析法》。

（二）标准的适用范围

本文件规定了使用元素分析法测定土壤中总碳和有机质的原理、试剂或材料、仪器设备、样品、试验步骤、结果计算与表示、精密度、检出限与定量限、质量保证和控制以及环境与安全要求。

本文件适用于土壤中总碳和有机质含量的测定。

（三）规范性引用文件

文中引用了 GB/T 6682《分析实验室用水规格和试验方法》三级水的规定，作为本标准实验用水的要求。

文中样品的制备引用了 NY/T 1121.1《土壤检测 第1部分：土壤样品的采集、处理和贮存》的规定；土壤试样水分含量的测定引用了 NY/T 52—1987《土壤水分测定法》中 5.1 的规定。

文中引用了 GB/T 8170《数值修约规则与极限数值的表示和判定》的规定，作为本标准数据修约的要求。

（四）术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

对土壤总碳进行了定义，具体如下：

包括土壤中无机碳和有机碳含量，不包括土壤中二氧化碳、甲烷等气体中的碳含量。

参考《中国农业百科全书》，对土壤有机质进行了定义，具体如下：

泛指以各种形态和状态存在于土壤中的各种含碳有机化合物。

（五）原理

土壤样品在高温和富氧环境下灼烧释放出的二氧化碳（CO₂）通过热导池检测器或非色散红

外检测器准确测定碳含量，即为土壤总碳含量的方法。酸性土壤的总碳含量乘以 1.724 即为土壤有机质含量；中性和石灰性土壤先除去无机碳，再测定碳含量即为土壤有机碳含量，有机碳含量乘以 1.724 为土壤有机质含量。

（六）试剂或材料

1. 常规试剂

(1) 除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂，实验室用水应符合 GB/T 6682 规定的三级水。

(2) 校准试剂：已知碳含量的高纯度化学试剂，用于校准仪器。如乙酰苯胺（ C_8H_9NO ）或邻苯二甲酸氢钾（ $C_8H_5KO_4$ ）或磺胺（ $C_6H_5N_2O_2S$ ）或碳酸钙（ $CaCO_3$ ）或苯丙氨酸（ $C_9H_{11}NO_2$ ）等。

(3) 盐酸（HCl）。

(4) 盐酸溶液[$c(HCl) = 2 \text{ mol/L}$]：取 167 mL 盐酸缓慢倒入少量水中，稀释至 1 L。

(5) 载气：氮气，纯度不低于 99.999%（v : v），或其他合适的气体。

(6) 助燃气：氧气，纯度不低于 99.995%（v : v）。

2. 材料

(1) 还原铜（Cu）。

(2) 氧化铜（CuO）。

(3) 银丝（Ag）。

(4) 三氧化钨（ WO_3 ）。

（七）仪器设备

本标准涉及的仪器设备包括：

1. 元素分析仪

样品燃烧温度可达 900℃ 以上，必要时带有干燥、除杂等影响因素的处理系统。配备锡舟、陶瓷舟等样品舟。

2. 分析天平

感量为 0.001 mg 或 0.01 mg。主要用于校准试剂和试样的称量。

3. 真空冷冻干燥机

捕水能力 $\geq 3 \text{ kg/d}$ 。本方法使用捕水能力为 3 kg/d 的真空冷冻干燥机冻干经方法二处理后的试样需 6 h。

4. 电热恒温干燥箱

温度可控制在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。依据 NY/T 52—1987《土壤水分测定法》测定试样水分使用 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ ；为防止可溶性有机质损失，使用 $(60 \sim 70)^\circ\text{C}$ 烘干处理后试样。

5. 冷冻设备

冷冻温度 $\leq -18^\circ\text{C}$ 。为了防止在冻干燥过程中土壤溶液飞溅，需先将试样冻实，冷冻温度

$\leq -18^{\circ}\text{C}$ 是冷冻所需基本温度。

（八）样品

除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物，按照 NY/T 1121.1 的规定将采集的土壤样品在实验室风干、压碎至全部通过 2 mm（10 目）孔径筛，混匀，用四分法从中分取适量土样碾磨至全部通过 0.149 mm（100 目）孔径筛，混合均匀，置于洁净干燥的容器中。样品的制备过程应避免玷污和待测元素的损失。

NY/T 1121.6—2006《土壤检测 第 6 部分：土壤有机质的测定》中规定测试用土壤样品需碾磨至土样全部通过 0.25 mm（60 目）孔径筛，国家土壤标准物质的细度一般为过 0.18 mm（80 目）孔径筛，因元素分析仪的进样量在 200 mg 以下，为保证土壤样品的代表性，本文件规定样品需碾磨至全部通过 0.149 mm（100 目）孔径筛。

（九）试验步骤

1. 测试条件

按照仪器使用说明书要求，设置仪器最佳测量条件。每次测定前，应对样品舟进行空白测定，样品舟的空白值应低于方法检出限。

2. 校准曲线

称取 15 个不同质量的校准试剂制作校准曲线，元素分析仪可以测定任何碳含量的土样，但曲线应覆盖测试样品的碳含量范围。图 1—1 和图 1—2 分别为碳元素的低含量区间和高含量区间校准曲线。高含量区间校准曲线的相关系数（ r ，多次曲线拟合）=0.999999，低含量区间校准曲线的相关系数（ r ，多次曲线拟合）=0.999978，表明仪器和方法的测量线性良好。本文件为了兼顾其他生产商的元素分析仪，并考虑基层实验室的操作误差控制水平，规定相关系数 $r \geq 0.999$ ，可以满足土壤中碳的检测需求。

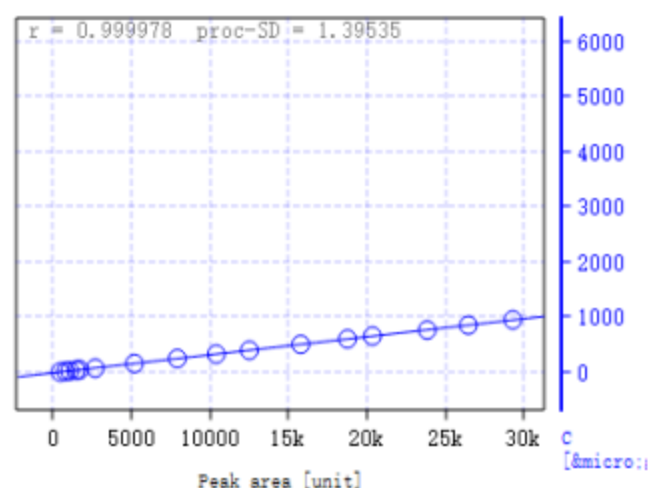


图1—1 碳元素（低含量）校准曲线

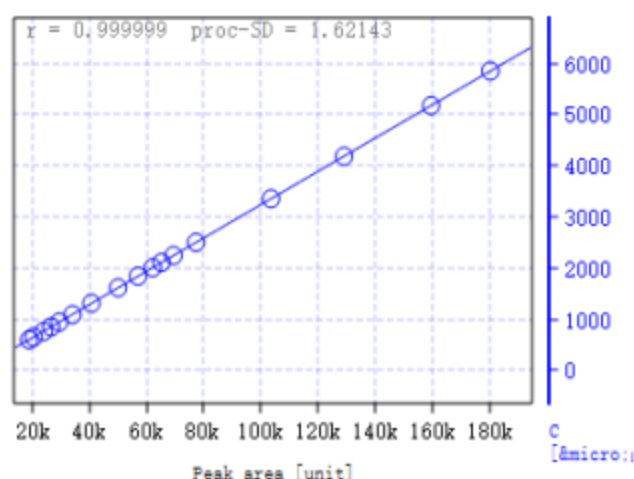


图1-2 碳元素（高含量）校准曲线

3. 方法检出限和定量限

仪器正常工作状态下，做校准曲线，连续测量空样品舟 10 次，将测定结果换算为试样中总碳和有机质含量，计算 10 次平行测定结果的标准偏差，计算方法检出限。

检出限 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ ， n 是样品的平行测定次数， $t_{(n-1, 0.99)}$ 是自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布值（单侧）查表为 2.821， S 是 n 次平行测定的标准偏差。

方法定量限为 4 倍方法检出限。

表 2 总碳含量测定方法检出限、定量限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (g/kg)	定量限 (g/kg)
1	0.3	1.2
2	0.2	0.8
3	0.2	0.8
4	0.07	0.3
5	0.2	0.8
6	0.3	1.2

表 3 有机质含量测定方法检出限、定量限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (g/kg)	定量限 (g/kg)
1	0.6	2.4
2	0.2	0.8
3	0.4	1.6
4	0.2	0.8
5	0.4	1.6
6	0.4	1.6

将 6 家验证实验室测得的方法检出限和定量限进行比较，取最大值为本方法的检出限和定量

限。因此，本方法测定土壤总碳的检出限为 0.3 g/kg ，定量限为 1.2 g/kg ；测定土壤有机质的检出限为 0.6 g/kg ，定量限为 2.4 g/kg 。根据我国土壤中总碳和有机质的含量范围，以及后面的方法验证和实际样品测试的结果，本标准规定的检出限和定量限完全能够满足土壤中总碳和有机质含量实际检测的需求。

4. 总碳的测定

根据仪器进样条件称取不低于 10 mg 的适量土壤试样（精确到 0.01 mg 或 0.001 mg ）于样品舟，上机测定，注意不能漏土，测定结果扣除水分即为试样总碳含量。

5. 有机质的测定

美国环保署发布的《土壤和沉积物中总有机碳（TOC）的测定方法》规定，如果土壤 pH 为 7.8 至 8.2，则指示样品中含有碳酸盐，考虑到可能含有其他碳酸盐的因素，pH 7.4 被用作样品中不含碳酸盐的标志；ISO 10694:1995 标准中的注释为“当 pH 小于 6.5 时，不可能出现碳酸盐。”；农业标准 NY/T 1121.7—2014《土壤检测 第 7 部分：土壤有效磷的测定》中对酸性土壤与中性和石灰性土壤的划分标准是 pH 6.5，故本方法选定 pH 6.5 为能否直接使用元素分析仪测定土壤有机碳的划分标准。

（1）酸性土壤（pH<6.5）试样

检测方法与土壤总碳含量的测定相同，测试结果乘以 1.724 再扣除水分即为试样的有机质含量。

（2）中性和石灰性土壤（pH≥6.5）试样

pH≥6.5 的中性和石灰性土壤试样需先滴加 2 mol/L 盐酸溶液除无机碳（碳酸盐），再干燥后上机，测试结果乘以处理试样引起的碳含量的变化系数和 1.724 即为试样的有机质含量。

①试样的处理

目前的研究中多应用盐酸溶液或磷酸溶液除土壤中的无机碳（碳酸盐），使用磷酸溶液的理由是只引入了磷未增加其他物质，但磷酸的分子量较大（ 98 g/mol ），加入的量如果控制不好会对结果产生较大影响，且磷酸盐可能腐蚀元素分析仪的元件，故本方法未选择磷酸；盐酸是强酸，与碳酸盐反应生成稳定的盐类，且分子量小（ 36.5 g/mol ），是公认的较优选择，本方法选择使用盐酸溶液除无机碳（碳酸盐）。

NY/T 86—1988《土壤碳酸盐测定法》中使用 1:3 (v:v) 的盐酸溶液处理土壤，ISO 10694:1995 中使用的是 4 mol/L 的盐酸溶液，王巧环等研究发现完全除去土样中的碳酸盐至少应使用浓度为 1 mol/L 的盐酸溶液，本标准使用的盐酸溶液 $[c(\text{HCl})=2 \text{ mol/L}]$ 浓度介于 1:3 (v:v) 和 1 mol/L 之间。经测算和试验验证， 1 mL 的盐酸溶液 $[c(\text{HCl})=2 \text{ mol/L}]$ 理论上能除去 1 g 土样中 10% 的碳酸盐（以 CaCO_3 计），即最多加入 10 mL 的 2 mol/L 盐酸溶液即可除去土样中所有的碳酸盐，称量瓶容积约 25 mL ，可操作性强，故选择使用 2 mol/L 的盐酸溶液除土壤试样中的无机碳（碳酸盐）。

向试样中滴加盐酸溶液除无机碳，有以下两种方法：

——方法一，称取适量土壤试样（精确到 0.01 mg 或 0.001 mg）置于样品舟中，在元素分析仪中输入称样质量后，向称取的试样中加入盐酸溶液至完全浸润并反应 2 min~3 min。该方法适用于样品舟无需经包裹即可进样的元素分析仪。

——方法二，称取 1 g 试样于称量瓶中，加入 2 mL 去 CO₂ 水使试样呈匀浆状，用滴定管向试样中逐滴加入盐酸溶液，至无细密的 CO₂ 气泡产生且无丝丝响声，用 pH 试纸测定试样的 pH < 4 后，记录加入盐酸溶液的总体积 V (mL)。该方法适用于样品舟需经包裹后进样的元素分析仪。

经试验，称取 1 g 试样于称量瓶中，加入 2 mL 去 CO₂ 水刚好使试样呈匀浆状，该试样与不加水、加入 1 mL 去 CO₂ 水、加入 3 mL 去 CO₂ 水的试样相比，试样中的碳酸盐与加入的盐酸溶液反应更完全、反应现象更易观察。

因处理后试样中残留的盐酸易腐蚀仪器、过多的氯等卤素会影响元素分析仪的检测系统，一般做法是将多余的盐酸洗净再干燥，但清洗和干燥都会引起有机碳的损失，本方法使用滴定管逐滴加入盐酸溶液，至无细密的 CO₂ 气泡产生且无丝丝响声且用 pH 试纸测定试样的 pH < 4，记录加入盐酸溶液总体积 V ，力求加入的盐酸溶液量最适宜，将外加物质引起的土壤质量变化控制到最小。以 pH < 4 作为试样中碳酸盐被除尽的标志，是根据盐酸与碳酸根、碳酸氢根完全反应后刚过量时溶液中的氢离子浓度测算的，据测算向 2 mL 水中加入 1 滴 2 mol/L 盐酸溶液后水的 pH 约为 3，故综合“至无细密的 CO₂ 气泡产生且无丝丝响声”的现象观察和试样溶液 pH < 4 作为试样中无机碳刚好被除尽的标志。

②试样的干燥

将处理后的试样置于电热恒温干燥箱中干燥（60℃~70℃，16 h）。在称量瓶中处理的样品也可采用真空冷冻法干燥（6 h）。

有研究表明，土壤的烘干过程（高于 70℃）会导致部分低沸点的有机碳成分的损失，从而影响土壤有机质含量的准确测定，本方法的烘干温度在 60℃~70℃，或使用冷冻干燥法。根据真空冷冻干燥机的捕水能力（3 kg/d），假设试样含水量 100%，测算冻干时长为 24 h，因干燥效果对检测结果有决定性影响，为进一步确认最适宜干燥时长，我们将 4 个处理后试样进行（60~70）℃烘干 16 h、冻干 2 h/4 h/6 h/12 h/18 h/24 h 的干燥效果与 105℃烘干 6 h 做对比测试，确定（60~70）℃烘干 16 h 或冻干 6 h 都能够达到良好干燥效果。为防止样品在冻干的过程中飞溅，需先将试样冻实，经试验，将称量瓶覆上保鲜膜，置于冷冻设备中冷冻 0.5 h 试样即可冻实。

表 4 pH>6.5 土壤试样经处理后经不同方式干燥后的水分含量统计表

含水率(%) 编号(加液量)	60~70℃ 烘干 16 h	h 冻干					
		2 h	4 h	6 h	12 h	18 h	24 h
1 号样品 (6mL)	0.14	1.64	0.12	0.14	0.08	0.11	0.11
2 号样品 (7mL)	0.19	1.11	0.22	0.16	0.22	0.12	0.10
3 号样品 (6mL)	0.12	0.77	0.57	0.19	0.06	0.08	0.04
4 号样品 (8mL)	0.18	0.74	0.2	0.08	0.13	0.09	0.10
相对标准偏差 %	0.03	0.42	0.20	0.05	0.07	0.02	0.03

6. 最小进样量评价

NY/T 1121.6—2006《土壤检测 第6部分：土壤有机质的测定》中要求称取过0.25 mm孔径筛的土壤样品0.05~0.5 g，考虑到元素分析仪的最大进样量在0.02 g以下，因此需要对本方法测定土壤试样中碳含量所需样品最小取样量进行评价。

为了考察本方法所适用的样品最小取样量，称取粉碎过0.149 mm孔径筛土壤试样5 mg、10 mg、20 mg、30 mg、40 mg上机测定碳含量，分别测定4次，将结果进行对比，发现随着取样量的增加，样品测试结果的RSD逐渐降低，当取样量在10 mg以上时，有机质含量小于10 g/kg的样品RSD可以达到20%以下，大于10 g/kg的样品RSD可以达到15%以下，表明确定10 mg为最小进样量可以满足本方法测定土壤试样中总碳和有机质含量的需求。

(十) 方法比对

1. 方法比对方案

土壤中总碳测定未找到常规检测方法，故未作方法比对试验。

土壤中有机质测定选取的比对方法是常规方法NY/T 1121.6—2006《土壤检测 第6部分：土壤有机质的测定》，油浴加热重铬酸钾-硫酸溶液氧化土壤中有机碳后使用硫酸亚铁标准滴定溶液滴定剩余的重铬酸钾。

分别使用本方法和比对方法测定7个含量相近的 $\text{pH} < 6.5$ 的实际土壤样品和7个含量相近的 $\text{pH} \geq 6.5$ 的实际土壤样品的有机质含量，每个样品按照相应检测方法进行平行双样测定。方法比对用土壤样品共14个，其中NY202201~NY202207号样品为 $\text{pH} < 6.5$ 的酸性土壤，是使用ASA-13（广东灰潮土）、GBW07952a（贵州黄壤）、GBW07944a（江苏水稻土）、和GBW07950a（福建红壤）等四种有证土壤标准物质/参比物质按照不同比例充分混匀后制成的统一样品；NY202208~NY202214号样品为 $\text{pH} \geq 6.5$ 的中性和石灰性土壤，是使用ASA-3b-CZ（四川紫色土）、GBW07959a（山东褐土）、GBW07964a（陕西棕壤）和ASA-4b-CZ（江西水稻土）等四种有证土壤标准物质/参比物质按照不同比例充分混匀后制成的统一样品。

表5 方法比对用土壤样品信息表

样品编号	类型	名称	方法比对	
			有机质	
			$\text{pH} < 6.5$	$\text{pH} \geq 6.5$
NY202201	方法比对样品	土壤样品	√	
NY202202			√	
NY202203			√	
NY202204			√	
NY202205			√	
NY202206			√	
NY202207			√	
NY202208				√
NY202209				√
NY202210				√
NY202211				√
NY202212				√

NY202213				√
NY202214				√

2. 方法比对过程及结论

分别使用本方法和常规方法测定 7 个含量相近的 $\text{pH} < 6.5$ 的实际土壤样品和 7 个含量相近的 $\text{pH} \geq 6.5$ 的实际土壤样品的有机质含量，每个样品按照相应检测方法进行平行双样测定，并按照以下方法做测定结果显著性差异检验：

(1) 平行双样测定的平均值分别记做“本方法”的测定值 A 和“常规方法”的测定值 B，获得该含量样品测定结果配对差值 $d=A-B$ 。

(2) 计算配对差值的算术平均值 $\bar{d}$ ，及配对差值的标准差 S_d 。

(3) 按下式计算检验统计量：

$$t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} \sim t_{(n-1, 0.95)}$$

(4) 若 $P < \alpha$ (显著性水平) = 0.05，则两种方法的测定结果有显著差异；反之，则两种方法的测定结果没有显著差异。

经对各验证实验室测定结果的分析，各实验室的 $P > 0.05$ ，说明两种方法的测定结果没有显著差异。

表 6 方法比对双侧检验 P 值汇总表

实验室号 \ 双侧检验值 P	有机质 ($\text{pH} < 6.5$)	有机质 ($\text{pH} \geq 6.5$)
1	0.056	0.225
2	0.445	0.643
3	0.137	0.452
4	0.464	0.291
5	0.417	0.069
6	0.804	0.073

(十一) 方法稳定性验证

本标准通过日内稳定性和日间稳定性来评价标准方法的精密度。组织两家有资质的检测实验室开展了本方法日内和日间精密度验证测试，测定 5 个不同碳含量水平土样的总碳含量，6 个 $\text{pH} < 6.5$ 、6 个 $\text{pH} \geq 6.5$ 的不同有机质含量水平土样的有机质含量，每个样品重复测定 4 次。

1. 日内稳定性测试

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，在同一天内对同一被测对象相互独立进行 4 次测试，从表 7 可以看出，当进样量 $\geq 10 \text{ mg}$ 时，总碳含量测定方法的日内稳定性 (RSD, $n=4$) 在 0.11%~3.7%； $\text{pH} < 6.5$ 土壤有机质测定方法的日内稳定性 (RSD, $n=4$) 在 0.68%~8.4%； $\text{pH} \geq 6.5$ 土壤有机质测定方法的日内稳定性 (RSD, $n=4$) 在 0.71%~6.7%，能够

满足标准方法的精密度要求。

表 7 日内相对标准偏差汇总表

实验室号 \ 日内 RSD (%)	总碳	有机质 (pH<6.5)	有机质 (pH≥6.5)
1	0.70~3.7	0.68~8.4	1.3~3.6
2	0.11~0.90	0.54~3.9	0.50~4.2

2. 日间稳定性测试

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,在任意 4 天内对同一被测对象相互独立进行测试,每天测试 6 次,评价每天测定平均值的 RSD 评价,从表 8 可以看出,当进样量≥10 mg 时,总碳含量测定方法的日间稳定性 (RSD, n=6) 在 0.11%~3.7%; pH<6.5 土壤有机质测定方法的日间稳定性 (RSD, n=6) 在 0.68%~8.4%; pH≥6.5 土壤有机质测定方法的日间稳定性 (RSD, n=6) 在 0.71%~6.7%,总体来看,该方法的日间稳定性良好,能够满足标准方法的精密度要求。

表 8 日间相对标准偏差汇总表

实验室号 \ 平均值的日间 RSD (%)	总碳	有机质 (pH<6.5)	有机质 (pH≥6.5)
1	0.70~7.6	0.53~7.6	1.7~6.7
2	0.55~9.9	0.54~3.9	0.71~5.3

五、实验室间方法验证

1. 方法验证方案

选择吉林省土壤肥料总站 (实验室 1)、华中农业大学资源与环境学院 (实验室 2)、中检科 (上海) 测试技术有限公司 (广州) (实验室 3)、谱尼测试集团江苏有限公司 (实验室 4)、农业农村部肥料质量监督检验测试中心 (沈阳) (实验室 5)、苏州市华测检测技术有限公司环境实验室 (实验室 6)、谱尼测试集团股份有限公司 (实验室 7)、中国农业科学院农业资源与农业区划研究所 (实验室 8)、四川省耕地质量与肥料工作总站 (实验室 9) 等 9 家机构作为方法的实验室间验证单位,每家实验室按照标准方法每份样品测定 6 次。参与方法验证的 7 家实验室均通过了实验室资质认定,人员、仪器设备、场地环境等条件符合本方法要求,能够准确测定土壤试样中总碳和有机质含量。

经调研,目前全球元素分析仪的生产单位主要有德国 Elementar、美国 PE、德国耶拿等,不同单位生产的元素分析仪检测原理相同,内置检测器主要包括热导池检测器 (TCD) 和非色散红外检测器 (NDIR) 两种,使用的耗材和试剂基本相同,主要是锡舟或瓷舟等样品舟、石英管 (燃烧管、还原管等) 和三氧化钨等。依据《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》(GB/T 27417-2017) 6.2 规定,方法验证过程中关键的参数应取决于方法的特性和可能测到的样品基质的检测范围,一般包括方法检出限、定量限、正确度和精密度。

参加验证的实验室按照本方法测定统一的 5 个有证土壤标准物质和 11 个实际土壤样品的总碳含量；按照本方法测定统一的 $\text{pH}<6.5$ 的 6 个有证土壤标准物质和 3 个实际土壤样品的有机质含量；按照本方法分别测定统一的 $\text{pH}\geq 6.5$ 的 6 个有证土壤标准物质和 8 个实际土壤样品的有机质含量，分别计算本方法总碳和有机质测定精密度相关参数。

供试土样中，GBW07401a（黑龙江暗棕壤）、GBW07402a（内蒙古栗钙土）、GBW07404a（广西石灰岩土壤）、GBW07406a（广东黄色红壤）、GBW07408a（陕西黄土）等 5 个标准物质和四川石灰性紫色土、甘肃典型灌淤土、山东灰泥质褐土、湖北潜育水稻土、江苏黄潮土、四川水稻土、上海崇明滨海盐土、浙江金华壤黄泥、贵阳黄壤土、河北沧州典型潮土、吉林松原苏打草甸盐碱土等 11 个实际土壤样品用于测定总碳含量；GBW07406a（广东黄色红壤）、ASA-13（广东灰潮土）、GBW07950a（福建红壤）、ASA-18（吉林棕壤）、GBW07944a（江苏水稻土）、GBW07952a（贵州黄壤）等 6 个有证土壤标准物质和四川水稻土、浙江金华壤黄泥、贵阳黄壤土等 3 个实际土壤样品是 $\text{pH}<6.5$ 的、代表不同有机质含量水平的用于测定有机质含量的样品；GBW07402a（内蒙古栗钙土）、GBW07408a（陕西黄土）、ASA-4b-CZ（江西水稻土）、ASA-3b-CZ（四川紫色土）、GBW07964a（陕西棕壤）、GBW07959a（山东褐土）等 6 个有证土壤标准物质和四川石灰性紫色土、甘肃典型灌淤土、山东灰泥质褐土、湖北潜育水稻土、江苏黄潮土、上海崇明滨海盐土、河北沧州典型潮土、吉林松原苏打草甸盐碱土等 8 个实际土壤样品适用于使用本方法测定 $\text{pH}\geq 6.5$ 的不同碳酸盐和有机质含量水平的样品有机质含量（详见表 9）。

表 9 《土壤中总碳和有机质的测定 元素分析仪法》方法验证用土壤样品信息表

样品 编号	类型	名称	精密度			正确度		
			总碳	有机质		总碳	有机质	
				$\text{pH}<6.5$	$\text{pH}\geq 6.5$		$\text{pH}<6.5$	$\text{pH}\geq 6.5$
NY202215	有证土壤标准样品	GBW07401a	√			√		
NY202216		GBW07402a	√		√	√		√
NY202217		GBW07404a	√			√		
NY202218		GBW07406a	√	√		√	√	
NY202219		GBW07408a	√		√	√		√
NY202220		ASA-13		√			√	
NY202221		GBW07950a		√			√	
NY202222		ASA-18（中性土）		√			√	
NY202223		GBW07944a		√			√	
NY202224		GBW07952a		√			√	
NY202225		ASA-4b-CZ			√			√
NY202226		ASA-3b-CZ			√			√
NY202227		GBW07964a			√			√
NY202228		GBW07959a			√			√
NY202229	实际土壤样品	四川石灰性紫色土	√		√			
NY202230		甘肃典型灌淤土	√		√			
NY202231		山东灰泥质褐土	√		√			▲
NY202232		湖北潜育水稻土	√		√	▲		▲
NY202233		江苏黄潮土	√		√			
NY202234		四川水稻土	√	√			▲	
NY202235		上海崇明滨海盐土	√		√			
NY202236		浙江金华壤黄泥	√	√			▲	

NY202237		贵阳黄壤土	√	√		▲	▲	
NY202238		河北沧州典型潮土	√		√			
NY202239		吉林松原苏打草甸盐碱土	√		√	▲		▲

注：标“▲”的样品需各实验室自行加标后测定加标回收率。

2. 方法验证过程及结论

依据 GB/T6379 系列标准组织各验证实验室对典型的土壤样品开展了方法验证实验，各实验室由同一操作者在同一测试场地使用同一台仪器设备在短时间内按照样品分析的全部步骤使用同一校准曲线（测定中仪器设备不再进行调试）进行测试，分别计算平均值、实验室内方差、重复性标准差等各项参数。

对各验证实验室的验证数据进行总统计分析，结果表明方法规定的正确度和精密度指标满足方法特性指标要求，方法验证有效。

(1) 方法正确度验证

方法正确度验证主要包括相对误差（有证土壤标准物质）和加标回收率（实际土壤加标样品）的测定，加标回收率是对实际土壤样品加标后按照本方法进行全程序分析。各验证实验室按本方法对每个有证土壤标准物质样品进行全程序分析，至少平行测定 6 次，分别计算各含量样品的

相对误差 $RE_i = \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\%$ 。本方法测定的总碳和有机质的相对误差详见表 10～表 12，加标回收率详见表 13～表 15。

① 相对误差

六家实验室分别对有证标准样品 GBW07401a(GSS-1a)、GBW07402a(GSS-2a)、GBW07404a(GSS-4a)、GBW07406a(GSS-6a)和 GBW07408a(GSS-8a) 中的总碳进行了 6 次重复测定，由表 10 可知，相对误差范围分别为 0.25 %～7.3 %、0.73 %～9.9 %、0.40 %～6.5 %、4.3 %～15 %和 0.52 %～5.2 %，相对误差总体在 0.25 %～15 %范围内，表明本标准方法测定土壤总碳含量具有较好的正确度。

表 10 土壤有证标准物质/标准样品中总碳含量测试数据汇总表

实验室号	78.7 g/kg		13.7 g/kg		4.6 g/kg		2.3 g/kg		19.1 g/kg	
	$\bar{x}_i$ (g/kg)	REi (%)	$\bar{x}_i$ (g/kg)	REi (%)	$\bar{x}_i$ (g/kg)	REi (%)	$\bar{x}_i$ (g/kg)	REi (%)	$\bar{x}_i$ (g/kg)	REi (%)
1	77.8	1.1	13.6	0.73	4.34	6.5	2.21	4.3	19.0	0.52
2	77.6	1.4	13.5	1.5	4.30	6.5	2.00	13	19.3	1.0
3	78.5	0.25	14.0	2.2	4.70	2.2	2.20	4.4	18.9	1.0
4	78.1	0.70	13.9	1.6	4.54	1.4	2.13	7.2	19.4	1.4
6	73.0	7.3	12.4	9.9	4.58	0.40	2.15	6.5	18.1	5.2
7	76.9	2.3	13.3	2.6	4.33	5.9	1.96	15	18.5	3.1

六家实验室分别对 pH < 6.5 的土壤有证标准物质 GBW07406a(GSS-6a)、ASA-13、GBW07950a、ASA-18、GBW07944a、和 GBW07952a 进行了 6 次有机质含量重复测定，由表

11 可知, 相对误差范围分别为 0.0 %~12 %、1.0 %~9.7 %、1.4 %~8.5 %、0.0 %~4.7 %、0.3 %~4.7 %和 3.3 %~11 %, 相对误差总体在 0.0 %~12 %范围内, 表明本标准方法测定 pH<6.5 的土壤有机质含量具有较好的正确度。

表 11 pH<6.5 的土壤有证标准物质/标准样品中有机质含量测试数据汇总表

实验室号	3.4 g/kg		11.7 g/kg		21.6 g/kg		32.7 g/kg		44.7 g/kg		62.9 g/kg	
	$\bar{x}_i$ (g/kg)	REi (%)	$\bar{x}_i$ (g/kg)	REi (%)	$\bar{x}_i$ (g/kg)	REi (%)	$\bar{x}_i$ (g/kg)	REi (%)	$\bar{x}_i$ (g/kg)	REi (%)	$\bar{x}_i$ (g/kg)	REi (%)
1	3.80	12	12.3	5.1	22.9	6.0	33.5	2.4	46.0	2.9	69.0	9.7
2	3.40	0.0	12.0	2.6	22.3	3.2	32.7	0.0	43.9	1.8	65.7	4.5
3	3.74	9.0	11.3	3.4	21.9	1.4	32.0	2.1	46.4	3.8	60.8	3.3
4	3.67	6.4	12.2	4.3	23.4	8.5	34.2	4.5	46.2	3.4	69.6	11
6	3.70	7.4	10.6	9.7	22.9	6.1	31.0	4.7	46.8	4.7	66.5	5.6
7	3.38	2.0	11.8	1.0	22.1	2.3	33.1	1.3	44.6	0.3	67.41	7.2

六家实验室分别对 pH ≥ 6.5 的土壤有证标准样品 GBW07402a(GSS-2a)、GBW07408a(GSS-8a)、ASA-4B-CZ、ASA-3b-CZ、GBW07964a、和 GBW07959a 中的有机质使用方法一进行了 6 次重复测定, 由表 12 可知, 相对误差范围分别为 0.82 %~5.7 %、1.2 %~11 %、1.4 %~16 %、0.11 %~12 %、3.3 %~10 %和 0.77 %~15 %, 相对误差总体在 0.11 %~15 %范围内, 表明本标准方法测定 pH ≥ 6.5 的土壤有机质含量具有较好的正确度。

表 12 pH ≥ 6.5 的土壤有证标准物质/标准样品中有机质含量测试数据汇总表

实验室号	12.2 g/kg		8.6 g/kg		5.8 g/kg		8.7 g/kg		38.7 g/kg		26.0 g/kg	
	$\bar{x}_i$ (g/kg)	REi (%)	$\bar{x}_i$ (g/kg)	REi (%)	$\bar{x}_i$ (g/kg)	REi (%)	$\bar{x}_i$ (g/kg)	REi (%)	$\bar{x}_i$ (g/kg)	REi (%)	$\bar{x}_i$ (g/kg)	REi (%)
1	12.9	5.7	8.50	1.2	4.90	16	8.00	8.0	42.3	9.3	30.0	15
2	12.1	0.82	8.20	4.7	5.70	1.7	7.50	14	42.6	10	27.2	4.6
3	11.8	3.3	8.67	5.8	5.72	1.4	8.69	0.11	38.1	1.6	25.8	0.77
4	12.7	3.8	8.03	6.6	5.42	6.6	8.49	2.5	42.4	9.5	28.6	9.9
6	12.1	1.2	9.00	4.5	5.57	5.0	8.75	1.5	37.3	3.3	26.9	3.5
7	11.8	2.9	7.65	11	5.89	1.6	7.65	12	41.5	7.2	26.8	3.3

②加标回收率

六家实验室分别对总碳含量平均测定浓度为 19.3g/kg、15.9g/kg、19.8g/kg 的实际土壤样品进行了 6 次重复加标分析测定, 由表 13 可知, 加标回收率分别为 94.7%~102%, 96.1%~106%, 96.0%~101%, 可以看出, 加标回收率为 94.7 %~106 %范围内, 表明方法准确度较好。

表 13 实际土壤样品总碳加标测试数据汇总表

实验室号	19.3g/kg	15.9g/kg	19.8g/kg
	Pi (%)	Pi (%)	Pi (%)
1	101	98.2	100
2	99.7	98.4	99.0

3	102	106	98.2
4	96.0	96.4	97.7
6	97.3	96.1	101
7	94.7	97.4	96.0
$\bar{P}$ (%)	98.4	98.7	98.6
SP (%)	2.9	3.6	1.7

六家实验室分别对有机质含量平均测定浓度为 28.3g/kg、20.4g/kg、27.0g/kg 的酸性实际土壤样品进行了 6 次重复加标分析测定，由表 14 可知，加标回收率分别为 86.5%~112%，96.1%~112%，98.0%~113%，可以看出，加标回收率为 86.5%~113% 范围内，表明方法准确度较好。

表 14 pH<6.5 的实际土壤样品有机质加标测试数据汇总表

实验室号	28.3 g/kg	20.4 g/kg	27.0 g/kg
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	100	102	98.0
2	98.7	101	102
3	101	106	105
4	105	105	98.4
6	86.5	96.1	102
7	112	112	113
$\bar{P}$ (%)	101	104	103
SP (%)	8.4	5.4	5.5

六家实验室分别对有机质含量平均测定浓度为 13.2g/kg、32.2g/kg、12.7g/kg 的中性和石灰性实际土壤样品使用方法一进行了 6 次重复加标分析测定，由表 15 可知，加标回收率分别为 94.1%~113%，95.8%~118%，94.7%~115%，可以看出，加标回收率为 94.1%~118% 范围内，表明方法准确度较好。

表 15 pH>6.5 的实际土壤样品有机质加标测试数据汇总表

实验室号	13.2 g/kg	32.2 g/kg	12.7 g/kg
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	101	102	106
2	99.1	100	104
3	104	96.9	97.2
4	110	118	115
6	94.1	95.8	94.7
7	113	107	101
$\bar{P}$ (%)	104	103	103
SP (%)	7.0	8.2	7.2

(2) 方法精密度验证

依据 HJ 168—2020《环境监测分析方法标准》的规定，组织 6 家有资质的检测实验室开展了本方法精密度相关参数的测试，测定相同的 5 个有证土壤标准物质和 11 个实际土壤样品的总碳含量，每个样品重复测定 6 次；测定相同的 $\text{pH} < 6.5$ 的 6 个有证土壤标准物质和 3 个实际土壤样品的有机质含量，每个样品重复测定 6 次；按照本方法测定相同的 $\text{pH} \geq 6.5$ 的 6 个有证土壤标准物质和 8 个实际土壤样品的有机质含量，每个样品重复测定 6 次，分别计算本方法总碳和有机质测定精密度相关参数，制定本标准对精密度的规定。

各验证实验室按照本方法测定了各有证土壤标准物质样品和实际土壤样品的总碳和有机质含量，每个样品重复测定 6 次，分别计算各样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。经汇总分析，数据呈正态分布，计算验证实验室间相对标准偏差。

六家实验室分别对总碳含量为 78.7 g/kg 的暗棕壤、13.7 g/kg 的栗钙土、4.6 g/kg 的石灰岩土壤、2.3 g/kg 的黄色红壤和 19.1 g/kg 的黄土统一样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 0.11 %~3.0 %、0.45 %~2.1 %、0.46 %~9.9 %、0.90 %~7.6 %和 0.44 %~1.9 %；实验室间相对标准偏差分别为 2.6 %、4.3 %、4.0 %、4.8 %和 2.6 %。详见表 16。

表 16 土壤样品中总碳含量的实验室间精密度数据

实验室号	78.7 g/kg			13.7 g/kg			4.6 g/kg			2.3 g/kg			19.1 g/kg		
	$\bar{x}_i$ g/kg	S_i g/kg	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ g/kg	S_i g/kg	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ g/kg	S_i g/kg	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ g/kg	S_i g/kg	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ g/kg	S_i g/kg	RSD_i (%)
1	77.8	1.3	1.7	13.6	0.29	2.1	4.34	0.030	0.70	2.21	0.080	3.7	19.0	0.35	1.9
2	77.6	0.084	0.11	13.5	0.061	0.45	4.30	0.020	0.46	2.00	0.018	0.90	19.3	0.084	0.44
3	78.5	0.52	0.66	14.0	0.12	0.88	4.70	0.082	1.7	2.20	0.15	6.6	18.9	0.15	0.82
4	78.1	1.7	2.2	13.9	0.17	1.2	4.54	0.15	3.4	2.13	0.020	0.90	19.4	0.16	0.80
6	73.0	2.2	3.0	12.4	0.15	1.2	4.58	0.040	0.90	2.15	0.16	7.6	18.1	0.13	0.70
7	76.9	0.42	0.55	13.3	0.22	1.6	4.33	0.43	9.9	1.96	0.060	3.1	18.5	0.090	0.49
组间值	77.0	2.0	2.6	13.5	0.58	4.3	4.50	0.18	4.0	2.10	0.10	4.8	18.9	0.49	2.6

六家实验室分别对有机质含量为 3.4 g/kg 的黄色红壤、11.7 g/kg 的灰潮土、21.6 g/kg 的红壤、32.7 g/kg 的棕壤、44.7 g/kg 的水稻土和 62.9 g/kg 的黄壤统一酸性土壤样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 0.90 %~7.6 %、2.4 %~8.4 %、0.54 %~4.2 %、0.68 %~5.0 %、0.57 %~3.9 %和 0.53 %~3.5 %；实验室间相对标准偏差分别为 4.7 %、5.6 %、2.7 %、3.5 %、2.1 %和 4.7 %。详见表 17。

六家实验室分别对有机质含量为 12.2 g/kg 的栗钙土、8.6 g/kg 的黄土、5.8 g/kg 的水稻土、8.7 g/kg 的紫色土、38.7 g/kg 的棕壤和 26.0 g/kg 的褐土统一中性或石灰性土壤样品使用本方法进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 0.50 %~4.7 %、1.0 %~6.7 %、1.7 %~5.3 %、1.6 %~3.5 %、1.3 %~4.2 %和 1.9 %~5.1 %；实验室间相对标准偏差分别为 3.7 %、5.7 %、6.4 %、6.6 %、5.8 %和 5.4 %。详见表 18。

表 17 pH<6.5 的土壤样品中有机质含量的实验室间精密度数据

实验室号	3.4 g/kg			11.7 g/kg			21.6 g/kg			32.7 g/kg			44.7 g/kg			62.9 g/kg		
	$\bar{x}_i$ g/kg	S_i g/kg	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ g/kg	S_i g/kg	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ g/kg	S_i g/kg	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ g/kg	S_i g/kg	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ g/kg	S_i g/kg	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ g/kg	S_i g/kg	RSD_i (%)
1	3.83	0.14	3.6	12.2	1.0	8.4	22.9	0.38	1.7	33.5	0.23	0.68	46.0	0.55	1.2	69.0	2.4	3.5
2	3.38	0.11	3.3	11.8	0.46	3.9	22.1	0.12	0.54	33.1	0.26	0.78	44.6	0.30	0.67	67.4	0.95	1.4
3	3.74	0.096	2.6	11.3	0.28	2.4	21.9	0.12	0.56	32.0	0.25	0.79	46.4	0.26	0.57	60.8	0.36	0.59
4	3.67	0.030	0.90	12.3	0.38	3.1	23.4	0.39	1.7	34.2	0.27	0.80	46.3	1.2	2.5	69.6	1.1	1.5
6	3.71	0.28	7.6	10.6	0.70	6.6	22.9	0.95	4.2	31.0	1.6	5.0	46.8	1.8	3.9	66.5	0.35	0.53
7	3.38	0.11	3.3	11.8	0.46	3.9	22.1	0.12	0.54	33.1	0.26	0.78	44.6	0.30	0.67	67.4	0.95	1.4
组间值	3.60	0.17	4.7	11.7	0.65	5.6	22.6	0.60	2.7	32.8	1.1	3.5	45.8	0.95	2.1	66.8	3.2	4.7

表 18 pH≥6.5 的土壤样品中有机质含量的实验室间精密度数据

实验室号	12.2 g/kg			8.6 g/kg			5.8 g/kg			8.7 g/kg			38.7 g/kg			26.0 g/kg		
	$\bar{x}_i$ g/kg	S_i g/kg	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ g/kg	S_i g/kg	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ g/kg	S_i g/kg	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ g/kg	S_i g/kg	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ g/kg	S_i g/kg	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ g/kg	S_i g/kg	RSD_i (%)
1	12.9	0.61	4.7	8.48	0.57	6.7	4.87	0.082	1.7	7.95	0.22	2.7	42.3	1.0	2.5	30.0	1.5	5.1
2	12.1	0.086	0.71	8.20	0.14	1.7	5.70	0.30	5.3	7.50	0.12	1.6	42.6	0.81	1.9	27.2	0.97	3.6
3	11.8	0.14	1.2	8.67	0.087	1.0	5.72	0.26	4.6	8.69	0.19	2.2	38.1	0.50	1.3	25.8	0.49	1.9
4	12.7	0.12	1.0	8.03	0.090	1.1	5.42	0.20	3.7	8.49	0.18	2.2	42.4	1.2	2.9	28.6	1.1	3.9
6	12.1	0.050	0.50	9.00	0.29	3.3	5.57	0.20	3.6	8.80	0.18	2.1	37.3	1.6	4.2	26.9	0.65	2.4
7	11.8	0.15	1.3	7.65	0.18	2.4	5.89	0.15	2.6	7.65	0.27	3.5	41.5	0.82	2.0	26.8	0.98	3.6
组间值	12.3	0.45	3.7	8.40	0.48	5.7	5.50	0.35	6.4	8.20	0.54	6.6	40.7	2.4	5.8	27.6	1.5	5.4

表 19 校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数 r (或误差平方和)	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.999978	0.038
2	0.9999	0.4
3	0.9999	5.7
4	0.9999	0.99
6	0.000000e+00 (误差平方和)	0.7~4.5
7	0.99996	0.45

方法实验室间验证结论：通过以上分析可以看出，实验室间 RSD 均在 10 %之内，表明六家实验室之间的数据再现性在可接受范围内。同时，各实验室的校准曲线 r 均在 0.9999 以上。验证实验结果表明，本标准能够达到典型土壤样品中总碳和有机质含量的检测方法所要求的各项技术指标。其分析速度、方法灵敏度、精密度和稳定性上总体是切实可行的，建议形成农业行业标准报批。

六、数据处理与精密度要求

1. 数据处理

(1) 总碳含量

土壤总碳质量分数以干基计，单位为 g/kg ，计算公式为 $w_{\text{TC}} = \frac{C \times 10}{1 - f}$ ，其中 C 是仪器测得碳的质量分数，单位为百分含量(%)，10 是由百分含量(%)换算成克每千克(g/kg)， f 是试样水分含量，单位为百分率(%)。测定结果保留三位有效数字。

(2) 有机质含量

土壤有机质质量分数以干基计，单位为 g/kg ，计算公式为 $w_{(\text{OM})} = C \times D \times 1.724 \times 10$ ，其中 C 是仪器测得碳的质量分数，单位为百分率(%)。D 是试样处理过程中引起的碳质量分数的变化系数，酸性土壤($\text{pH} < 6.5$)为 $\frac{1}{1 - f}$ ，其中 f 为试样水分含量(%)；中性和石灰性土壤($\text{pH} \geq 6.5$)经方法一处理的为 1；中性和石灰性土壤($\text{pH} \geq 6.5$)经方法二处理的为 $\frac{1}{1 - 1.1\% \times V}$ ，其中 V 是加入的盐酸溶液体积(mL)，1.1 % 是每加入 1 mL 盐酸溶液引起单位质量中原土样质量减少的比例。1.724 是由有机碳换算成有机质的 Van Bemmelen 因数。10 是由百分率(%)换算成克每千克(g/kg)。测定结果保留三位有效数字。

2. 精密度

表 20 总碳测定方法的精密度要求

序号	试样中总碳的含量	在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值与算术平均值的比值
----	----------	----------------------------------

1	$w_{TC} < 10 \text{ g/kg}$	$\leq 20 \%$
2	$10 \text{ g/kg} < w_{TC} \leq 20 \text{ g/kg}$	$\leq 10 \%$
3	$w_{TC} > 20 \text{ g/kg}$	$\leq 8 \%$

表 21 有机质测定方法的精密度要求

序号	试样中有机质的含量	在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值与算术平均值的比值
1	$w_{O.M.} < 10 \text{ g/kg}$	$\leq 20 \%$
2	$10 \text{ g/kg} < w_{O.M.} \leq 20 \text{ g/kg}$	$\leq 15 \%$
3	$w_{O.M.} > 20 \text{ g/kg}$	$\leq 10 \%$

上述要求是根据实验室内日内稳定性、日间稳定性，以及实验室间精密度等数据综合判断的，碳元素含量水平越低，要求的相对相差值越大，这符合方法学的基本要求。在相应的碳元素含量水平下，编制说明中的相对相差或者 RSD 值均满足上述精密度要求。

七、质量保证和控制

为了提高检测工作质量、保证数据准确，对试验过程中的质量控制措施进行了规定，具体如下：

- 1.在样品测试前，应测试至少 3 份校准试剂（5.2），至其中连续 2 份的测试结果与该校准试剂（5.2）中碳的质量分数的理论值的相对偏差在 $\pm 10 \%$ 以内，用该测试值对土壤试样的检测数据进行校正。每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品），按以上步骤重新校正一次。
- 2.每批样品至少做 10 %的平行样品。数量不足 10 个时，每批样品至少应做 1 个平行样品测定。平行样品测定结果的精密度应符合表 20 和表 21 要求。
- 3.每批样品测定时，应分析至少 1 个土壤有证标准物质，测定值应在认定值范围内。

八、环境与安全要求

为了保护实验室人员、设施和环境的安全，对试验过程中用到的高压氧气等主要安全隐患进行了规定，具体如下：

- 1.仪器调试过程中，若更换燃烧管、还原管试剂，或倾倒灰分管，应做一次检漏，检查仪器燃烧系统和载气系统的气密性。
- 2.对于实验过程中使用的氧气等危险工作气体，应注意检查气体钢瓶或发生器没有气体泄漏。
- 3.测定完成，应先将炉温降至 100℃以下后，关闭载气和助燃气，并关闭仪器。

九、与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系

本标准与国内现行强制性标准 HJ 695—2014《土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外法》（ISO 10694: 1995 等效转化）的测定方法没有冲突和重复，区别在于测定项目不同、使用仪器

手段不同，拟制定的标准使用的元素分析法可测定土壤中总碳和有机质，提高了分析速度、准确度和精密度。总体来看，本标准与其他标准和法律法规无冲突，有利于快速、准确、自动化测定土壤中总碳和有机质含量检测方法的推广应用。

十、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议

本标准属检测类标准，并不涉及有关国家安全、保护人体健康和人身财产安全、环境质量要求等有关强制性地方标准或强制性条文等的八项要求之一，因此建议作为推荐性农业行业标准发布实施。

十一、与开题报告的差异说明

标准的主要技术内容与开题报告中的计划之间主要有以下差异。

(1) 上机称样量由 30 mg~40 mg 改为“根据仪器进样条件称取不低于 10 mg 的适量土壤试样（精确到 0.01 mg 或 0.001 mg）”，因经调研发现有进样量可达 200 mg 的元素分析仪。

(2) 干燥方式由仅使用冷冻干燥改为冷冻干燥或烘干（60℃~70℃，16 h），因考虑到标准的普适性，实验室大多具备烘箱，可能不具备真空冷冻干燥机，故增加了低温烘干的干燥方式。

(3) 冷冻干燥的时长由 24 h 改为 6 h，标准研制阶段仅对冻干 24 h 和 48 h 进行了比对测试，标准验证阶段对多种冻干时长进行了试验验证，发现最佳冻干时长为 6 h。

(4) 因考虑到操作方法的多样性，增加了一种处理 $\text{pH} \geq 6.5$ 的中性和石灰性土壤试样的方法，并相应的修改了计算公式。

(5) 删除标准曲线绘制用标准物质称取量推荐表，因经调研不同型号元素分析仪的进样量不同、使用的标准物质不同，故删除了标准物质推荐称取量相关内容。

十二、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

十三、贯彻标准的要求和措施建议（组织实施、技术措施、过渡办法等内容）

本文件一经发布，建议相关部门有针对性的开展《土壤中总碳和有机质的测定 元素分析法》的宣贯和集中培训，增强实施标准的自觉性，通过标准的实施、监督、评价、改进活动使标准得到有效的运用。

十四、参考文献

1. 鲍士旦 主编. 土壤农化分析 [M]. 第三版. 北京: 中国农业出版社, 2000: 30-34, 42.
2. 王巧环, 任玉芬, 孟龄, 等. 元素分析仪同时测定土壤中全氮和有机碳 [J]. 分析实验室, 2013, 32(10): 41-45.
3. 于雯泉, 钟少军. 海洋沉积物有机碳分析方法中干燥预处理过程人为误差的发现及其意义 [J]. 环境科学学报, 2007, 27(5): 861-867.
4. 崔莹. 元素分析仪测定土壤、沉积物样品碳氮含量的影响因素及数据校正 [J]. 分析测

试技术与仪器, 2015, 21(3): 176-179.

5.高翠萍,李 岩,刘美英,等.Vario MACRO cube 元素分析仪测定土壤碳氮方法研究[J].北方农业学报, 2017, 45(1): 76-79.

6.李国傲,陈雪,孙建伶,等.土壤有机碳含量测定方法评述及最新研究进展[J].江苏农业科学, 2017, 45(5): 22-26.

7.张威,刘宁,吕慧捷,等.Tmshic CW 元素分析仪测定土壤中碳氮方法研究[J].分析仪器, 2009(3): 46-49.

8.魏晓军,红 梅,于先泉,等.元素分析仪(Elementar Vario MAC-RO) 测定石灰性土壤 C、N 时存在问题的探讨[J].内蒙古农业大学学报(自然科学版), 2011, 32(3): 161-167.

9.Methods for the determination of total organic carbon(TOC)in soils and sediments [S]. 2006.

10.ISO 10694:1995 Soil quality—Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis). [S]. 1995.

11.DIN EN 15936-2012 Sludge, treated biowaste, soil and waste. Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion. [S]. 2012.

12.ISO 13878:1998 Soil quality — Determination of total nitrogen content by dry combustion ("elemental analysis"). [S]. 1998.

13.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》

14.GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分:试验方法标准》

15.GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》

16.HJ 166-2004《土壤环境检测技术规范》

17.HJ 695-2014《土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外法》

18.NY/T 52-1987《土壤水分测定法》

19.NY/T 86-1988《土壤碳酸盐测定法》

20.NY/T 1121.1《土壤检测 第1部分:土壤样品的采集、处理和贮存》

21.NY/T 1121.2《土壤检测 第2部分:土壤 pH 的测定》

22.NY/T 1121.6-2006《土壤检测 第6部分:土壤有机质的测定》

23.NY/T 1121.7-2014《土壤检测 第7部分:土壤有效磷的测定》

24.元素分析仪使用手册

十五、其他应予说明的事项

无。