

《土壤检测 第5部分：土壤阳离子交换量的测定》

农业行业标准编制说明

(征求意见稿)

承担单位：农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心

标准负责人：郑磊

联系电话：010-59196343

邮箱：phoehiex@126.com

一、工作简况

(一) 任务来源

根据农质标函〔2025〕96号《关于下达2025年第二批农业国家和行业标准制修订项目计划的通知》，由农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心（原农业农村部耕地质量监测保护中心）主持承担“整合修订《土壤检测 第5部分：土壤阳离子交换量的测定》标准（NY/T 1121.5-2006、NY/T 295-1995）”。

(二) 立项必要性和依据

1. 背景情况

土壤阳离子交换量（CEC）是衡量土壤质量的重要指标。CEC的含量与有机质、交换性盐基总量、有效磷和速效钾等指标具有很强的关联性。土壤阳离子交换量是影响土壤缓冲能力高低的重要因素，是评价土壤保肥能力、改良土壤和合理施肥的重要依据。同时，CEC还可影响有效态重金属等土壤中污染物的迁移转化，是土壤环境容量的重要影响因素。因此，科学、准确、高效地测定土壤CEC，对于划分土壤质量等级、指导农业生产、土壤污染修复等都具有重要意义。

当前现行土壤阳离子交换量检测标准体系存在明显局限性，难以满足实际检测需求与行业发展要求。（一）现行标准体系分散，适用性不足，比如现行农业标准《中性土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定》（NY/T 295-1995）仅适用于中性土壤和微酸性少含 2:1 型粘土矿物的土壤；《土壤检测 第 5 部分：石灰性土壤阳离子交换量的测定》（NY/T 1121.5-2006）仅适用于石灰性土壤的测定。其他行业标准《森林土壤阳离子交换量的测定》（LY/T 1243-1999）适用于酸性、中性和石灰性土壤，但是其规定的氯化铵-乙酸铵交换法仅适用于碳酸钙较少的石灰性森林土壤 CEC 的测定。（二）定量方法存在技术短板，结果准确性差。比如《土壤阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法》（HJ 889-2017）借鉴了 ISO 方法，可同时测定酸性、中性和石灰性土壤，但该法也存在诸多不足：（1）对酸性土壤（pH < 6），三氯化六氨合钴的交换效率下降，测定结果明显偏低，甚至偏差可达 50%。标准中未明确调 pH 步骤，导致结果不稳定。（2）有机质高的土壤在 475 nm 处也有吸收，导致吸光度偏高，需额外在 380 nm 处校正，但标准中校正方法不够明确或操作复杂。（3）实际样品中若存在细小颗粒或悬浮物，会导致吸光度波动，重复性差，影响数据可靠性。

2. 拟解决的关键问题

本次《土壤检测 第 5 部分：土壤阳离子交换量的测定》标准修订具备科学性与实用性。整合了现有 2 个行业标准 NY/T 295-1995 和 NY/T 1121.5-2006，增加了淋洗离子交换法适用于各种类型土壤 CEC 的测定，以及农业农村部《土壤分析技术规范》中 EDTA-乙酸铵盐交换法和《森林土壤阳离子交换量的测定》（LY/T 1243-1999）中氯化铵-乙酸铵交换法适用于碱性土壤 CEC 的测定。

综上，开展本标准修订工作，为农业监测、普查和验收提供了统

一、权威且可操作的技术依据，对提高土壤检测效率，及时评估土壤质量变化和土壤改良效果、制定更加科学的施肥方案，更好地服务耕地质量建设与管理具有重要的指导意义。

3. 主要起草单位

本标准由农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心主持成立标准编写组、组织专家讨论会商、组织开展方法验证及征求意见，中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所负责资料收集、文本编制、方法验证方案起草、数据处理等工作，其它参加单位负责开展方法验证、提出意见及修改建议等。参加单位及分工见表 1。

表 1 主要起草单位及分工

单位	单位名称	职责分工
1	农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心	主持起草、组织讨论、组织开展方法验证及征求意见
2	中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所	负责资料收集、文本编制、方法验证方案起草、数据处理，开展方法研究和验证
3	中国农业科学院农业资源与农业区划研究所	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
4	农业农村部环境保护科研监测所	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
5	四川省耕地质量与肥料工作总站	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
6	中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
7	海能未来技术集团股份有限公司	参与方法研讨和提出修改建议
8	北京山水云图科技有限公司	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议

4. 主要起草过程

2025 年 9 月，预研究制定分析方法试验验证方案，并组织相关单位做好任务分工，方案包括方法的原理、试剂与材料、仪器设备、样品处理、分析步骤、结果计算与表示、精密度等。

2025 年 10 月，严格遵循 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》所规定的标准编写要求和格式，起草编制分析方法文本草案；完成实验室内的方法精密度协作实验样品的筛选和制备，制定精密度试验作业指导书。

2025 年 10-11 月，初步汇总部分试验数据并进行统计分析，对部分分离群结果进行复检，确定分析方法重复性限与再现性限，编制标准文本和编制说明征求意见草稿。

2025 年 10 月，在国标《土壤阳离子交换量的测定》开展的方法验证基础上，又开展 3 家实验室间的方法精密度验证工作，向参加精密度协作试验的实验室发放样品，并组织做好相关验证试验。

2025 年 12 月，完成数据分析与标准初稿起草工作，编写编制说明，提交标准送审稿。

二、标准编制原则、主要内容及其确定依据

（一）标准的编写原则

本标准的制定是根据《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》(GB/T1.1-2020)和《标准编写规则 第 4 部分 化学分析方法》(GB/T20001.4-2015)的规定编写标准文本，确保编制标准的规范性。

标准编制依据的主要原则是分析方法技术成熟可靠，结果准确度能满足工作要求，具有科学性、先进性、实用性，可操作性强，易于推广使用。

（二）国内外标准分析

土壤阳离子交换量测定方法的国际相关标准有《土壤质量 pH 8.1 的缓冲氯化钡溶液测定土壤潜在阳离子交换量和交换性阳离子》 ISO 13536-1995 、《测定无机细质地土壤的交换复合体和阳离子交换量的标准实验方法》 ASTM D7503-2010 、《土壤质量 氯化钡溶液测定土壤有效阳离子交换量和盐基饱和水平》 ISO 11260-2018 主要采

用氯化钡溶液测定,《土壤质量 三氯化六氨合钴溶液测定土壤有效阳离子交换量和交换性阳离子》ISO 23470-2018 则采用三氯化六氨合钴溶液测定,操作过程均比较复杂,难以在基层推广。

目前国内标准有农业标准《中性土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定》(NY/T 295-1995)检测酸性和中性土壤,《土壤检测第5部分:石灰性土壤阳离子交换量的测定》(NY/T 1121.5-2006)检测石灰性土壤。林业标准《森林土壤阳离子交换量的测定》(LY/T 1243-1999)检测酸性、中性和石灰性土壤,但 LY/T 1243-1999 规定的氯化铵-乙酸铵交换法适用于碳酸钙较少的石灰性森林土壤阳离子交换量的测定。

本次整合修订《土壤检测 第5部分:土壤阳离子交换量的测定》具备科学性与实用性。将现有2个农业行业标准《NY/T 295-1995》和《NY/T 1121.5-2006》进行整合,在此基础上增加了淋洗离子交换法适用于各种类型土壤 CEC 的测定,以及农业农村部《土壤分析技术规范》中 EDTA-乙酸铵盐交换法和《森林土壤阳离子交换量的测定》(LY/T 1243-1999)中氯化铵-乙酸铵交换法适用于碱性土壤 CEC 的测定。

(三) 标准主要内容

(一) 标准适用范围的说明

本文件规定了测定土壤阳离子交换量的方法。

本文件适用于土壤中阳离子交换量的测定,其中乙酸铵交换法适用于 $pH \leq 7.5$ 的土壤样品,EDTA-乙酸铵/氯化铵-乙酸铵交换法、盐酸-乙酸钙交换法适用于 $pH > 7.5$ 的土壤样品。

(二) 规范性引用文件

在文中试剂和耗材部分,引用了 GB/T 6682《分析实验室用水规格和试验方法》和 GB/T 37885《化学试剂 分类》,作为本标准实

验用水和试剂的要求。

在文中样品制备部分, 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》, 作为本标准实验样品的采集、制备和保存方法。

在文中需要区分 pH 的酸碱性, 引用了 NY/T 1121.2 《土壤检测第 2 部分: 土壤 pH 的测定》, 作为本标准确定 pH 的依据。

在文中蒸馏部分, 引用了 NY/T 1121.24 《土壤检测 第 24 部分: 土壤全氮的测定 自动定氮仪法》, 作为本标准使用定氮仪法分析的依据。

在文中结果计算与表示部分, 引用了 HJ 613 《土壤 干物质和水分的测定 重量法》, 作为本标准风干土和烘干土转换系数的依据。

(三) 术语和定义

土壤阳离子交换量 soil cation exchange capacity (CEC) 是指在一定 pH 条件下, 土壤胶体所能吸附的各种阳离子的总量, 以风干基厘摩尔每千克 (cmol(+)/kg) 表示。

(四) 原理

1. 乙酸铵交换法

pH ≤ 7.5 的土壤用 1 mol/L 乙酸铵溶液作为交换剂, 使土壤成为 NH_4^+ 饱和土; 用乙醇洗去过量的乙酸铵, 然后加氧化镁, 用定氮蒸馏的方法进行蒸馏; 蒸馏出的氨用硼酸溶液吸收, 以标准酸溶液滴定, 根据 NH_4^+ 的量计算土壤阳离子交换量。

2. 盐酸-乙酸钙交换法

用 0.25 mol/L 盐酸破坏碳酸盐, 再以 0.05 mol/L 盐酸处理试样, 使交换性盐基完全自土壤中被置换, 形成氢饱和土壤, 用乙醇洗净多余盐酸, 加入 1 mol/L 乙酸钙溶液, 使 Ca^{2+} 再交换出 H^+ 。所生成的乙酸用氢氧化钠标准溶液滴定, 计算土壤阳离子交换量。

3. EDTA-乙酸铵/氯化铵-乙酸铵交换法

pH>7.5 的土壤用 0.005 mol/L EDTA 与 1 mol/L 乙酸铵的混合液作为交换剂，或先用 1 mol/L 氯化铵溶液分解除去土壤中碳酸钙，然后用 1 mol/L 乙酸铵作为交换剂，使土壤成为 NH_4^+ 饱和土；用乙醇洗去过量的乙酸铵，然后加氧化镁，用定氮蒸馏的方法进行蒸馏；蒸馏出的氨用硼酸溶液吸收，以标准酸溶液滴定，根据 NH_4^+ 的量计算阳离子交换量。

（五）试剂或材料

1. 实验用水需符合 GB/T 6682 中二级水的要求。
2. 氧化镁 (MgO)：将氧化镁在高温电炉中经 600 °C 灼烧 0.5 h，冷却后贮存于密闭容器内。
3. 乙酸溶液 (1+1)：量取 50 mL 乙酸，再取 50 mL 水混匀。
4. 氨水溶液 (30+70)：量取 30 mL 氨水，再取 70 mL 水混匀。
5. 乙酸铵溶液 [$c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 1 \text{ mol/L}$]：称取 77.09 g 乙酸铵溶于水中，用氨水或乙酸溶液调节 pH 至 7.0 后定容至 1 L。
6. pH10 缓冲溶液：称取 33.75 g 氯化铵溶于无 CO_2 水中，加新开瓶的浓氨水 285 mL，用无 CO_2 水稀释至 500 mL，贮于塑料中。
7. 盐酸标准溶液 [$c(\text{HCl}) = 0.05 \text{ mol/L}$]：吸取浓盐酸 4.17 mL，加水稀释至 1 L，充分摇匀，再用基准无水碳酸钠标定。或使用经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液。
8. 甲基红-溴甲酚绿指示剂：称取 0.099 g 溴甲酚绿和 0.066 g 甲基红于玛瑙研钵中，加少量 95% 乙醇，研磨至指示剂完全溶解为止，最后加 95% 乙醇至 100 mL。
9. 硼酸溶液 ($\rho(\text{H}_3\text{BO}_3) = 20 \text{ g/L}$)：称取 20 g 硼酸溶于近 1 L 水

中。每升硼酸溶液中加入甲基红-溴甲酚绿指示剂 20 mL，并用稀盐酸或稀氢氧化钠调节 pH 至 4.5，转移至 1 L 容量瓶中，定容。

10.K-B 指示剂：称取 0.5 g 酸性铬蓝 K 与 1.0 g 萍酚绿 B，加 100 g 氯化钠（经 105℃ 烘干），在玛瑙研钵中充分研磨混匀，贮于棕色瓶中备用。

11. 纳氏试剂：称取 134 g 氢氧化钾溶于 460 mL 水中；称取 20 g 碘化钾溶于 50 mL 水中，再加入大约 32 g 碘化汞，使溶解至饱和状态。然后将两溶液混合即成，放至暗处保存。或购买商品化试剂。

12. 乙酸钙溶液 [$c (CH_3COONH_4) = 0.5 \text{ mol/L}$]：称取 88.00 g 乙酸钙溶于水中，稀释至 1 L。吸取该溶液 50 mL，加酚酞指示剂 2 滴，用 0.02 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴至微红色。由消耗的氢氧化钠体积，计算出每升乙酸钙溶液应加入 2 mol/L 氢氧化钠的量，配成 $\text{pH}=8.2$ 的乙酸钙溶液。

13. 盐酸溶液 [$c (HCl) = 0.25 \text{ mol/L}$]：吸取 21.0 mL 浓盐酸，加水稀释至 1 L。

14. 盐酸溶液 [$c (HCl) = 0.05 \text{ mol/L}$]：吸取盐酸溶液 200 mL，加水稀释至 1 L。

15. 氢氧化钠溶液 [$c (NaOH) = 2 \text{ mol/L}$]：称取 40.00 g 氢氧化钠，加水溶解，稀释至 500 mL。

16. 乙醇溶液：量取 400 mL 95% 乙醇，再取 600 mL 水混匀。

17. 酚酞指示剂：称取 0.5 g 酚酞，溶于 50 mL 95% 乙醇，稀释至 100 mL。

18. 硝酸银溶液：称取 5.00 g 硝酸银溶于 100 mL 水，贮于棕色瓶

内。

19.EDTA-乙酸铵混合液：称取 77.09 g 乙酸铵和 1.461 g 乙二胺四乙酸溶于水中，以氨水和乙酸溶液调至 pH 8.5 后再定容至 1 L。

20.氯化铵溶液[$c (CH_3COONH_4) = 1 \text{ mol/L}$]：称取 53.5 g 氯化铵溶于水中，定容至 1 L。

（六）仪器设备

1.天平：感量为 0.01 g。

2.塑料离心管：100 mL。

3.离心机：离心力 $\geq 3000 \text{ g}$ 。

4.凯氏瓶（150 mL）。

5.快速淋洗交换装置：配备直径 90 mm 的中速定性滤纸。

6.蒸馏装置。

7.定氮仪：具有全自动或半自动蒸馏滴定功能。

（七）样品制备与保存

按照 NY/T 1121.1 的相关规定，风干、研磨土壤样品，研磨后全部通过 2 mm 样品筛，土壤试样装入样品瓶或样品袋中待用。

（八）分析步骤

1.乙酸铵交换法

1.1 离心法离子交换

1.1.1 称取风干土壤样品 2.0 g（精确至 0.01 g），质地较轻的土壤称 5.0 g（精确至 0.01 g），放入 100 mL 离心管中，加约 40 mL 乙酸铵溶液，充分搅拌，使溶液与土壤混合成均匀的泥浆状，加乙酸铵溶液使离心管成对平衡后对称地放入离心机中，离心力 3000 g，离心

10 min 后弃去清液。

注1：充分搅拌土壤与乙酸铵混合液的方式可采用手动玻璃棒搅拌或机械搅拌，若使用手动玻璃棒搅拌，搅拌后用乙酸铵溶液洗净玻璃棒，溶液收入离心管。

注2：若离心后不澄清，可适当增加离心力。

注3：如需要测定交换性盐基时，每次离心后的清液收集在250 mL 容量瓶中，最后用乙酸铵溶液定容至250 mL。

1.1.2 如上述步骤用乙酸铵溶液少量多次处理，直至交换液中无 Ca^{2+} 反应为止。

注1：土壤交换液中若有漂浮的枯枝落叶等植物残体，需过滤去除。

注2：建议交换离心3次后，开始检查 Ca^{2+} ：取交换液 5 mL，放在试管中，加 pH 10 的缓冲溶液1 mL，再加少许K-B指示剂，若呈蓝色，表示无 Ca^{2+} ；若呈紫红色，表示有 Ca^{2+} 。

注3：离心力和离心时间可根据土壤类型适当调整，离心后上清液清亮即可。

1.1.3 向载土的离心管中加入少量 95% 乙醇，充分搅拌使其成为泥浆状态，然后加 95% 乙醇约 60 mL 并充分搅拌以便洗去土粒表面多余的乙酸铵溶液，不应有小土团存在。再加适量 95% 乙醇使离心管成对平衡后对称地放入离心机中，离心力 8000 g，离心 3 min ~ 5 min，弃去乙醇溶液。弃去乙醇溶液。如此反复 3 ~ 4 次，洗至无铵离子为止。

注1：若离心后不澄清，可适当增加离心力和离心时间。

注2：检查铵离子的方法：在白瓷板的小孔中加 1 ~ 2 滴乙醇清液，再加 1 滴纳氏试剂。显黄色表示有铵离子；不显黄色表示无铵离子。

1.1.4 向离心管内加少量水，将 NH_4^+ 饱和土搅拌成糊状，并无损洗入凯氏瓶或消化管中，洗入体积应控制在 60 mL 左右。在蒸馏前加 1 g 氧化镁，立即把凯氏瓶装在蒸馏装置上或消化管置于定氮仪上。

1.2 淋洗法离子交换

1.2.1 称取风干土壤样品 2.0 g (精确至 0.01 g) 放至洁净的小烧杯中，沿杯壁加入少量乙酸铵溶液，用玻璃棒搅拌土样，使其成为均匀的泥浆状态。

注：称样量可根据土壤类型适当调整，如黏土可称 1.0 g。

1.2.2 将中速定性滤纸放在快速淋洗交换装置的布氏漏斗中，用乙酸铵溶液润湿滤纸，放置滤纸压盖，观察并确保搅拌杯下的硅胶管在玻璃压盖中。

1.2.3 根据装置预设程序加入 40 mL 乙酸铵溶液，将样品无损冲入搅拌杯并搅拌 8 min 后，经布氏漏斗过滤 120~240 s 至漏斗干燥。重复 4~5 次，直至浸出液中无 Ca^{2+} 为止。

注：如需要测定交换性盐基时，每次过滤后的清液收集在 250 mL 容量瓶中，最后用乙酸铵溶液定容至 250 mL。

1.2.4 向搅拌杯中加入 60 mL 95% 乙醇，搅拌 10 s 清洗搅拌杯，残余土壤与溶液一起流入布氏漏斗中浸泡 2 min，随后抽滤至干燥，该过程一般重复 3 次 (黏土) 或 4 次 (砂土、壤土)，应洗至无铵离子为止 (检查方法同 1.1.3)。

1.2.5 将土样和滤纸一同转移至消化管，并用水无损洗入消化管，洗入体积应控制在 60 mL 左右。蒸馏前加 1 g 氧化镁，立即把消化管装在定氮仪上。

1.3 蒸馏滴定

1.3.1 将盛有 25 mL 硼酸溶液的锥形瓶 (250 mL) 用缓冲管连接在冷凝管的下端。打开螺丝夹 (蒸气发生器内的水要先加热至沸腾)，通入蒸气，随后摇动凯氏瓶内的溶液使其混合均匀。打开凯氏瓶下的电炉，接通冷凝系统的流水。用螺丝夹调节蒸气流速度，使其一致，蒸馏约 20 min，馏出液约达 80 mL 以后，检查是否蒸馏完全。

注1：可使用半自动或全自动定氮仪代替手动蒸馏和滴定，具体方法按照仪器操作手册执行。

注2：蒸馏完全的检查方法：取下缓冲管，在冷凝管下端取几滴馏出液于白瓷比色板的凹孔中，立即往馏出液内加1滴甲基红-溴甲酚绿指示剂。若呈紫红色，则表示氨已蒸完，若呈蓝色，需继续蒸馏（如加1滴纳氏试剂，无黄色反应，即表示蒸馏完全）。

1.3.2 将缓冲管连同锥形瓶内的吸收液一起取下，用水冲洗缓冲管的内外壁（洗入锥形瓶内），然后用盐酸标准溶液滴定。同时做空白试验。

2. 盐酸-乙酸钙交换法

2.1 称取风干土壤样品 5.0 g (精确至 0.01g)，放入 100 mL 离心管中，加 0.05 mol/L 盐酸溶液 5~10 mL 湿润试样，然后边搅拌边滴加 0.25 mol/L 盐酸溶液，以分解土壤中的碳酸盐和石膏（防止因局部过酸对土壤胶体的破坏），直至不再强烈发生 CO₂ 气泡为止。再加入足量（指分解碳酸盐和石膏而言）0.05 mol/L 盐酸溶液浸泡过夜。

注 1：充分搅拌土壤与盐酸混合液的方式可采用手动玻璃棒搅拌或机械搅拌，若使用手动玻璃棒搅拌，搅拌后用盐酸溶液洗净玻璃棒，溶液收入离心管。

注 2：若离心后不澄清，可适当增加离心力或离心时间。

2.2 将离心管成对称地放在粗天平两盘上，加 0.05 mol/L 盐酸溶

液使达平衡，对称地放入离心机，离心力 3000 g，离心 10 min，弃去清液。向离心管内加入少量 0.05 mol/L 盐酸溶液，用玻棒将土样搅拌成均匀泥浆状，再加 0.05 mol/L 盐酸溶液至总体积 60 mL 左右，继续搅拌 5 min，以少量 0.05 mol/L 盐酸溶液洗净玻棒。将离心管成对称地放在粗天平上平衡后，对称地放入离心机中离心并弃去清液，如此反复处理 3~4 次，直至溶液中无 Ca^{2+} 为止（检验方法同 1.1.1）。

2.3 向离心管中加入少量乙醇溶液，用玻棒将土样搅拌成均匀泥浆状，再加乙醇溶液至总体积 60 mL 左右，继续搅拌，以少量乙醇溶液洗净玻棒。经粗天平平衡后离心，弃去清液。反复清洗试样 3 次~4 次，直至检查无氯离子为止。

注 1：若离心后不澄清，可适当增加离心力或离心时间。

注 2：检查氯离子方法：取最后一次乙醇清液，滴加硝酸银溶液，若无白色沉淀，即为无氯离子；若出现白色沉淀，表示仍有氯离子残留，需继续用乙醇溶液清洗，并再次检测，直至无沉淀为止。

2.4 向离心管中加入少量 0.5 mol/L 乙酸钙溶液，用玻璃棒将土样搅拌成均匀泥浆状，再加入 50 mL 乙酸钙溶液，继续搅拌 5 min，经粗天平平衡后放入离心机中离心 5 min，将离心液小心移入 250 mL 容量瓶中。如此反复操作 4 次，最后以 0.5 mol/L 乙酸钙溶液稀释至刻度，待测。

2.5 吸取待测液 100 mL 于 250 mL 三角瓶中，加酚酞指示剂 3~4 滴，以 0.02 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定溶液至浅红色，同时做空白试验。

3. EDTA-乙酸铵/氯化铵-乙酸铵交换法

3.1 离心法离子交换

3.1.1 EDTA-乙酸铵

称取风干土壤样品 2.0 g (精确至 0.01 g)，质地较轻的土壤 (如砂土) 称 5.0 g (精确至 0.01 g) 放入 100 mL 离心管中，沿离心管壁加约 60 mL EDTA-乙酸铵混合液，充分搅拌，使溶液与土壤混合成均匀的泥浆状。加少量 EDTA-乙酸铵混合液使离心管成对平衡后对称地放入离心机中，离心力 3000 g，离心 10 min，将离心管中清液弃去。以下洗涤过剩铵盐，同 1.1.3 ~ 1.1.4。

注 1：充分搅拌土壤与乙酸铵混合液的方式可采用手动玻璃棒搅拌或机械搅拌，若使用手动玻璃棒搅拌，搅拌后用乙酸铵溶液洗净玻璃棒，溶液收入离心管。

注 2：若离心后不澄清，可适当增加离心力。

3.1.2 氯化铵-乙酸铵

称取风干土壤样品 5.0 g (精确至 0.01 g) 于 200 mL 烧杯中，加入氯化铵溶液约 50 mL，盖上表面皿，放在电炉上低温煮沸，直到无氨味为止 (如烧杯内剩余溶液较少而仍有氨味时，则补加一些氯化铵溶液继续煮沸)，烧杯内的土壤用氯化铵溶液洗入 100 mL 离心管中，以下操作同 1.1.2 ~ 1.1.4。

注：称样量可根据土壤类型适当调整。

3.2 淋洗法离子交换

3.2.1 EDTA-乙酸铵

称取风干土壤样品 2 g (精确至 0.01 g)，放入洁净的小烧杯中，沿杯壁加入少量 EDTA-乙酸铵溶液，用玻璃棒搅拌土样，使其成为均匀的泥浆状态。将中速定性滤纸放在快速淋洗交换装置的布氏漏斗中，用 EDTA-乙酸铵溶液润湿滤纸，放置滤纸压盖，观察并确保搅

拌杯下的硅胶管在玻璃压盖中。

注：称样量可根据土壤类型适当调整。

仪器根据预设程序加入 60 mL 的 EDTA-乙酸铵溶液。通过进样口用 EDTA-乙酸铵溶液将样品完全冲到搅拌杯中，仪器自动搅拌 3 min 后，每次过滤时间分别为 120 s（砂土）、180 s（壤土）、240 s（黏土）。以下步骤同 1.2.3 ~ 1.2.5。

3.2.2 氯化铵-乙酸铵

称取风干土壤样品 5.0 g (精确至 0.01g)，放入 200 mL 烧杯中，加入氯化铵溶液约 50 mL，盖上表面皿，放在电炉上低温煮沸，直到无氨味为止 (如烧杯内剩余溶液较少而仍有氨味时，则补加一些氯化铵溶液继续煮沸)，烧杯内的土样用氯化铵溶液洗入 100 mL 离心管中，以下步骤同 1.2.2~1.2.5。

注：称样量可根据土壤类型适当调整。

3.3 蒸馏滴定

同 1.3。

（九）结果计算与表示

1. 乙酸铵交换法和EDTA-乙酸铵/氯化铵-乙酸铵交换法

土壤试样中阳离子交换量 (CEC) 以摩尔质量计, 单位为厘摩尔每千克 ($\text{cmol}(+)/\text{kg}$), 按公式 (1) 计算。

$$CEC = \frac{c \times (V - V_0)}{m \times 10} \times 1000 \dots \dots \dots \quad (1)$$

式中：

c—盐酸标准溶液的浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);

V—滴定样品待测液所用盐酸标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_0 —空白滴定所用盐酸标准溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

m—风干样品质量, 单位为克 (g);

10—mmol 换算为 cmol 的系数。

平行测定结果以算术平均值表示。

当测定结果小于 $10 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$ ，保留小数点后 2 位；测定结果大于等于 $10 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$ ，保留 3 位有效数字。

2. 盐酸-乙酸钙交换法

土壤试样中阳离子交换量 (CEC) 以摩尔质量计, 单位为厘摩尔每千克 ($\text{cmol}(+)/\text{kg}$), 按公式 (1) 计算。

$$CEC = \frac{c \times (V - V_0)}{m \times 10} \times 1000 \dots \dots \dots \quad (2)$$

式中：

c—盐酸标准溶液的浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);

V—滴定样品待测液所用盐酸标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_0 —空白滴定所用盐酸标准溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

m—风干样品质量, 单位为克 (g);

10—mmol换算为cmol的系数。

平行测定结果以算术平均值表示。

当测定结果小于10 cmol(+) /kg, 保留小数点后 2 位; 测定结果大于等于10 cmol(+) /kg, 保留 3 位有效数字。

（十）精密度与正确度

1. 精密度

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应测定不少于 1 个平行样品， 精密度应符合表 2 要求。

表 2 阳离子交换量平行测定结果允许差

序号	测定值, cmol(+) /kg	允许差, cmol (+) /kg
1	>50	≤5.0
2	30~50	≤2.5

序号	测定值, cmol(+)/kg	允许差, cmol (+) /kg
3	10~30	≤1.5
4	<10	≤1.0

2. 正确度

每 20 个样品或每批次 (少于 20 个样品/批) 应测定不少于 1 个有证标准物质/标准样品, 测定结果与标准物质/标准样品的认定值相比, 其相对误差的绝对值应满足表 3 要求。

表 3 土壤标准物质/标准样品相对误差允许范围

序号	测定值, cmol(+)/kg	相对误差, %
1	>30	≤10
2	10~30	≤15
3	<10	≤20

(十一) 结果计算与表示

试验报告至少应给出以下几个方面的内容:

- 本文件编号;
- 所使用的方法;
- 试验对象;
- 结果及表示方式;
- 观察到的异常现象;
- 试验日期。

(四) 主要内容确定依据

本标准整合了现有 2 个行业标准《NY/T 295-1995》《NY/T 1121.5-2006》, 增加了淋洗离子交换法适用于各种类型土壤 CEC 的

测定, 该法利用土壤阳离子交换量快速淋洗交换装置替代传统方法, 在酸性-中性土壤上以 1mol/L 乙酸铵溶液作为交换剂, 在石灰性土壤上使用 EDTA-乙酸铵混合溶液作为交换剂, 实现了淋洗式交换-酒精洗涤的自动化运行, 显著提高实验效率的同时, 保证了实验结果的准确性和精密度, 同时明显节省人工。由于其他标准方法均是成熟的检测方法, 本标准仅对淋洗离子交换法进行了方法优化, 并编写了完整的试验验证方案, 组织实验室间进行方法验证对比, 确认方法正确度和精密度。

1. 滤纸的选择

在快速淋洗法装置中, 滤纸对测定土壤 CEC 的结果至关重要, 本标准对比了三种不同的滤纸对土壤 CEC 结果的影响, 包括新星中速定性滤纸 (滤纸 1)、waterman1 号定性滤纸 (滤纸 2)、双圈中速定性滤纸 (滤纸 3)。统计了两个土壤标准物质 6 次平行分析结果, 结果见表 4。从表中可知, 用 3 种不同品牌的滤纸测定土壤标准物质 CEC 的 RSD 为 0.6%~1.8%, 不同滤纸间的 RSD 为 0.8%~1.3%, 并且 CEC 的测定结果均在标准物质不确定度范围内, 表明三种滤纸的测试精密度和准确度均可满足要求。

表 4 不同滤纸对土壤 CEC 结果的影响

平行	ASA-13 广州灰潮土			ASA-14 黑龙江黑土		
	滤纸 1	滤纸 2	滤纸 3	滤纸 1	滤纸 2	滤纸 3
1	8.72	9.12	8.97	30.1	28.99	29.82
2	8.91	9.07	9.07	30.2	29.65	28.92
3	8.79	8.85	8.76	30.28	28.82	29.07
4	8.86	8.82	9.02	29.78	29.98	29.88
5	8.77	9.01	8.78	30.05	29.25	29.56
6	8.94	8.96	8.84	29.86	30.06	28.86
平均值 (cmol/kg)	8.83±0.09	8.97±0.12	8.91±0.13	30.05±0.19	29.46±0.52	29.35±0.46
RSD (%)	1.0	1.3	1.5	0.6	1.8	1.6

标准值 (cmol/kg)	8.9±1.1	29.3±1.9
不同滤纸 RSD (%)	0.8	1.3

2. 精密度

选择 2 个酸性-中性标准土壤样品和 1 个石灰性标准土壤样品, 以及 1 个酸性-中性典型土壤样品和 2 个石灰性典型土壤样品, 采用本标准建立的淋洗法, 使用土壤阳离子交换量快速淋洗交换装置测定土壤 CEC, 分别统计每个样品的 6 次平行分析结果, 计算 6 次测定的相对标准偏差 (RSD) 来衡量方法的精密度, 结果见表 5-1 和 5-2。从表中可知, 对不同类型的土壤样品, 淋洗法测定标准土壤 CEC 的结果与标准值的 RSD 为 1.4%~2.5%, 测定典型土壤样品 CEC 的结果与经典容量法 RSD 为 1.5%~2.5%, 表明本方法的精密度符合要求, 且满足与经典容量法的结果一致性要求。

表 5-1 淋洗蒸馏法测定不同类型标准土壤 CEC 的精密度结果

平行	酸性-中性土壤 (cmol/kg)		石灰性土壤 (cmol/kg)
	ASA-13 广州灰潮土	ASA-14 黑龙江黑土	ASA-8a 新疆栗钙土
1	9.21	27.92	18.15
2	8.87	28.3	17.66
3	8.95	29.05	17.98
4	8.93	28.77	17.94
5	9.06	28.55	17.43
6	8.75	28.61	16.95
平均值 (cmol/kg)	8.96±0.16	28.53±0.39	17.7±0.44
标定值 (cmol/kg)	8.9±1.1	29.3±1.9	17±1.1
RSD (%)	1.8	1.4	2.5

表 5-2 淋洗蒸馏法测定不同类型典型土壤 CEC 的精密度结果

平行	酸性-中性土壤 (cmol/kg)	石灰性土壤 (cmol/kg)	
	贵州红黏土	山东盐碱土	陕西黑垆土
1	17.22	6.24	11.34
2	16.80	6.4	11.14
3	16.89	6.46	11.28
4	16.97	6.72	11.65
5	16.75	6.45	11.34
6	15.98	6.33	11.48
平均值 (cmol/kg)	16.77±0.42	6.43±0.16	11.37±0.18
经典容量法测定值 (cmol/kg)	14.92±2.44	6.37±0.41	11.07±0.59
RSD (%)	2.5	2.5	1.5

3.正确度

选择 2 个酸性-中性标准土壤样品和 1 个石灰性标准土壤样品，以及 1 个酸性-中性典型土壤样品和 2 个石灰性典型土壤样品，采用本标准建立的淋洗法，使用土壤阳离子交换量快速淋洗交换装置测定土壤 CEC，计算其平均值与标准值或经典容量法测定值之间的相对误差 (RE) 来衡量方法的准确度，结果见表 6。从表中可知，对不同类型的土壤样品，快速淋洗-蒸馏滴定方法测定土壤 CEC 的结果与标准值的相对误差范围为 -2.6%~12.4%，符合要求。

表 6 淋洗法测定不同类型土壤 CEC 的准确度结果

平行测定	酸性-中性土壤 (cmol/kg)			石灰性土壤 (cmol/kg)		
	贵州红黏土	ASA-13 广州灰潮土	ASA-14 黑龙江黑土	山东盐碱土	陕西黑垆土	ASA-8a 新疆栗钙土
1	17.22	9.21	27.92	6.24	11.34	18.15
2	16.80	8.87	28.3	6.4	11.14	17.66
3	16.89	8.95	29.05	6.46	11.28	17.98
4	16.97	8.93	28.77	6.72	11.65	17.94
5	16.75	9.06	28.55	6.45	11.34	17.43
6	15.98	8.75	28.61	6.33	11.48	16.95
平均值 (cmol/kg)	16.77	8.96	28.53	6.43	11.37	17.70

标准偏差, %	2.5	1.8	1.4	2.5	1.5	2.5
标准值或经典容量法测得值(cmol/kg)	14.92±2.44	8.9±1.1	29.3±1.9	6.37±0.41	11.07±0.59	17±1.1
相对误差 RE, %	12.4	0.7	-2.6	0.9	2.7	4.1

三、试验验证的分析、综述报告, 技术经济论证, 预期的经济效益、社会效益和生态效益

(一) 试验验证的分析与综述报告

1. 国家质控实验室间方法验证

农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心组织农业农村部土壤质量检验测试中心（实验室 1）、中国农业科学院农业资源与农业区划研究所土壤肥料测试中心（实验室 2）、农业农村部农产品质量安全检验测试中心（实验室 3）、中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所分析测试中心（实验室 4）、农业农村部环境质量检验测试中心（天津）（实验室 5）、农业农村部肥料质量检验测试中心（成都）（实验室 6）、中国科学院南京土壤研究所土壤与环境分析测试中心（实验室 7）等 7 家实验室，共同完成了方案制定、比对试验、结果分析等工作。比对试验用样品包括 6 种土壤标准物质和 3 种采自不同区域的典型土壤样品。通过土壤标准物质推荐值和不确定度进行正确度评价，通过典型土壤样品检测，验证方法一致性。

样品包括 3 种土壤标准物质和 3 种典型土壤样品，其中，土壤标准物质为 A1 (GBW070334, 广州灰潮土)，A2 (GBW070335, 黑龙江黑土) 和 A3 (GBW07459a, 新疆栗钙土)；3 种典型土壤样品为 A4 (贵州红黏土, pH 值≤7.5)、A5 (山东盐碱土, pH > 7.5) 和 A6 (陕西黑垆土 pH > 7.5)。

2. 离群值剔除

按照国标 GB/T6379.2 2004 《测量方法与结果的准确度（正确度

与精密度) 第 2 部分: 确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法》，验证实验结果是由 7 家验证实验室对每个样品提供 6 次平行的数据，在同一水平可能存在个别实验室的数据或者个别实验室存在偏倚或离群等情况。分别通过曼德尔 h 和 k 统计量计算并作图，对应开展实验室间和实验室内的致性评估，统计量大于 1% 临界值则认为是离群值，统计量大于 5% 小于 1% 临界值认为是岐离值。随后依据柯克伦准则对同一水平下标准差最大的实验室进行单侧离群值检验，也通过格拉布斯检验实验室最大或最小的一个或两个平均值是否离群，综合考虑以上检验的结果并结合 h ， k 图，保留技术原因可解释或修正的数据，剔除真正的离群值。下表为数据汇总表，用斜体标出的为经以上检验所剔除的离群值。

表 7 土壤 CEC 验证数据汇总表 (n=6)

实验室 i	平行次数	A1	A2	A3	A4	A5	A6
1	1	7.85	30.4	18.3	11.3	6.28	<i>12.8</i>
	2	7.98	30.2	17.8	11.2	6.08	<i>14.2</i>
	3	8.03	30.4	18.0	11.0	6.43	<i>13.0</i>
	4	8.28	29.1	18.1	11.0	6.33	<i>12.9</i>
	5	8.18	29.6	18.0	11.0	6.28	<i>13.1</i>
	6	8.10	29.9	17.4	11.1	6.56	<i>14.8</i>
2	1	8.97	30.8	18.0	11.2	6.25	15.0
	2	8.81	30.1	17.9	11.7	6.52	16.0
	3	8.95	29.9	17.9	11.8	6.49	16.5
	4	8.76	30.4	17.6	11.6	6.63	16.2
	5	8.89	30.3	18.1	11.4	6.49	15.9
	6	8.86	30.5	17.9	11.7	6.63	16.4
3	1	<i>9.52</i>	30.2	17.7	<i>11.5</i>	6.44	17.0
	2	<i>8.66</i>	30.0	18.4	<i>12.4</i>	6.29	16.8
	3	<i>8.82</i>	30.3	17.6	<i>12.2</i>	6.72	16.4
	4	<i>9.24</i>	29.4	17.5	<i>11.2</i>	6.39	16.6
	5	<i>9.69</i>	30.0	17.6	<i>11.4</i>	6.23	16.6
	6	<i>9.66</i>	30.5	17.7	<i>11.7</i>	6.57	16.5
4	1	<i>8.97</i>	30.2	17.9	11.3	6.33	16.7
	2	<i>9.77</i>	30.0	18.3	11.3	6.31	16.6
	3	<i>9.72</i>	30.4	18.3	11.4	6.35	16.9
	4	<i>8.06</i>	31.5	18.0	11.7	6.46	16.7
	5	<i>8.17</i>	31.8	18.1	11.3	6.64	16.8
	6	<i>8.13</i>	31.4	17.7	11.3	6.47	16.9
5	1	9.17	28.4	17.5	11.4	<i>6.61</i>	16.4

	2	9.17	28.0	17.4	11.2	6.36	16.3
	3	8.75	28.2	17.5	11.5	6.36	16.3
	4	8.92	28.1	17.8	11.1	7.62	16.2
	5	8.92	29.3	17.8	11.4	7.36	16.7
	6	8.85	29.2	18.1	10.9	6.36	16.1
6	1	8.05	30.3	17.9	11.3	6.80	13.7
	2	8.47	30.2	18.4	11.6	6.63	13.1
	3	8.03	30.9	17.8	11.4	6.72	12.6
	4	7.78	31.2	17.9	11.5	6.86	13.6
	5	7.71	30.7	18.3	11.5	6.62	13.4
	6	7.91	31.2	18.0	11.3	6.62	13.9
7	1	7.68	30.6	17.0	10.2	5.99	11.6
	2	7.64	30.2	16.3	10.1	5.83	11.8
	3	7.23	29.9	17.0	10.3	5.64	12.0
	4	7.46	30.7	16.8	10.3	5.79	11.9
	5	7.30	29.7	16.7	10.4	5.38	11.9
	6	7.40	29.8	16.5	10.0	5.64	11.1

3. 曼德尔统计结果及分析

对于土壤阳离子交换量实验室间的一致性评价即 h 图表明, 实验室 5 在水平 A2 的统计量超出了 5% 临界值且为负值, 表明结果相对整体偏低。而实验室 7 在水平 A3、A4 和 A5 的统计量均超出了 1% 临界值且为负值, 表明结果相对整体偏低, 待格拉布斯检验确认是否需要剔除。实验室内统计 k 图显示, 无实验室出现超出 1% 和 5% 临界值的情况, 说明实验室内数据无明显差异。

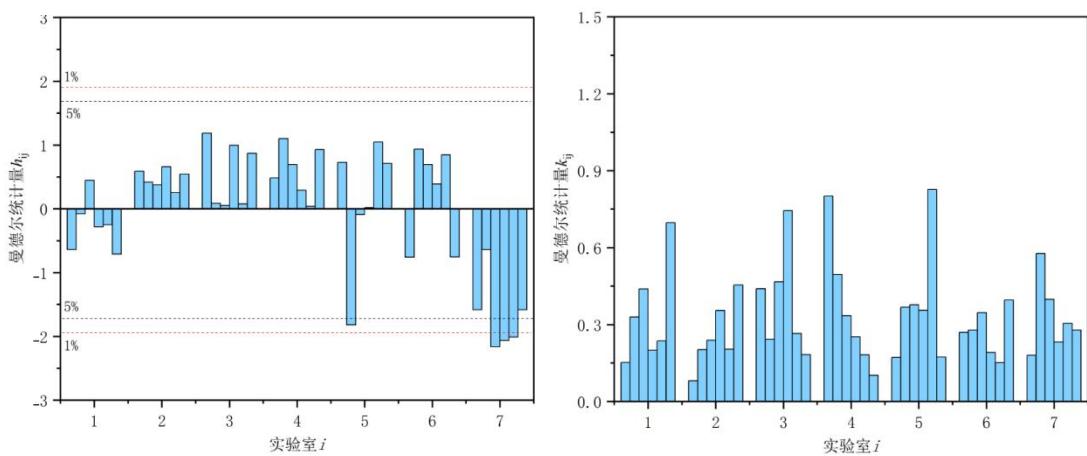


图 1 实验室间土壤 CEC 曼德尔统计量 h , k

4. 柯克伦与格拉布斯检验及数据剔除

由 7 家验证单位提供的 6 次平行测试结果对不同水平的样品计算其标准偏差, 找到标准差中的最大值并计算柯克伦检验统计量 C (表

8-1），统计量与实验室数和平行次数对应的临界值进行比较，剔除岐离值或临界值，对剩余的数据再次用同样方法进行检验，并重复进行以上步骤。对于土壤 CEC 的分析结果，柯克伦检验表明 A1、A4、A5、A6 水平下实验室 4、3、5 和 1 的数据为离群，将这几组数据剔除后进行第二次柯克伦检验，A1 水平的实验室 3 的数据离群，其他水平均在 1% 临界线范围内。进一步将 A1 水平的实验室 3 数据进行剔除后数据在 1% 临界线范围内。

同时，对同一水平下不同实验室多次平行实验结果的平均值进行排序，取最大和最小平均值分别计算一个观测值的格拉布斯统计量 G_p 和 G_1 （表 8-2）。对于一个离群值观测情形，经检验未发现实验室间存在岐离或离群，随后两个离群值的格拉布斯检验发现 A3 水平剔除两个最小值，表现为岐离。并且，A3 水平中实验室 7 的 k 图超出了临界线，因此，将实验室 7 的数据进行剔除。

表 8-1 土壤 CEC 柯克伦检验结果

第一次检验						
S_{max} 实验室编号	4	7	3	3	5	1
样品编号	A1	A2	A3	A4	A5	A6
S_{max}	0.642	0.806	0.107	0.223	0.320	0.687
统计量 C	0.642	0.333	0.218	0.553	0.684	0.486
第二次检验						
S_{max} 实验室编号	3			5	7	2
样品编号	A1			A4	A5	A6
S_{max}	0.193			0.051	0.044	0.292
统计量 C	0.540			0.284	0.294	0.401
第三次检验						
S_{max} 实验室编号	6					
样品编号	A1					
S_{max}	0.073					
统计量 C	0.443					

注：加粗字体表示离群。

表 8-2 土壤阳离子交换量格拉布斯检验结果

第一次一个离群值观测情形

样品编号	A1	A2	A3	A4	A5	A6
G_p	1.086	0.999	0.753	0.841	0.967	0.859
G_l	1.448	1.665	1.883	1.901	1.829	1.446
两个离群值观测情形						
样品编号	A1	A2	A3	A4	A5	A6
$G_{p-l,p}$	0.553	0.500	0.738	0.687	0.579	0.614
$G_{l,2}$	0.304	0.187	0.051	0.072	0.143	0.301

注：下划线字体表示歧离。

5.正确度

根据国标 GB/T 32464-2015《化学分析实验室内部质量控制 利用控制图核查分析系统》，质量控制样品的控制图可以作为日常监控实验室的偏倚，测试值如果都控制在标准物质的标准值上下两倍标准差即上下警戒限内，说明分析过程在规定的限值范围内。根据土壤标准物质 CEC 的标准值判定可知，A1 和 A2 水平实验室测定 CEC 总体上在标准值的警戒限范围内，A1 水平实验室 7 的测定值均偏低，相对误差小于 20%；A3 水平标准值判断均在警戒限外，但是各家实验室的测定值均偏高，相对误差均小于 15%，并未出现系统偏离的情况，说明方法处于受控状态，测试结果可靠。删除异常值后，从 3 个土壤标准物质的 CEC 结果得出结论：CEC 含量 <10 cmol/kg，相对误差为 -16.3 ~ 0.7%；10 ~ 30 cmol/kg 时，为 -2.7 ~ 6.5%。因此，参考各实验室数据，确定该方法的正确度为：<10 cmol/kg，相对误差 ≤ 20%；10 ~ 30 cmol/kg 时，相对误差 ≤ 15%；>30 cmol/kg 时，相对误差 ≤ 10%。

表 9 土壤标准物质 CEC 相对误差汇总表

标准物质	A1 GBW070334			A2 GBW070335			A3 GBW07459a		
	标准值 (cmol/kg)	8.9±1.1			29.3±1.9			17±1.1	
实验室 <i>i</i>		均值	标准值 判定	相对 误差 (%)	均值	标准值 判定	相对 误差 (%)	均值	标准值 判定
1	8.07	1s-2s	-9.3	29.9	<1s	2.0	17.9	>2s	5.3
2	8.87	<1s	-0.3	30.3	1s-2s	3.4	17.9	>2s	5.3
3	/	/	/	30.1	<1s	2.7	17.8	>2s	4.7
4	/	/	/	30.9	1s-2s	5.5	18.1	>2s	6.5

5	8.96	<1s	0.7	28.5	<1s	-2.7	17.7	>2s	4.1
6	7.99	1s-2s	-10.2	30.8	1s-2s	5.1	18.1	>2s	6.5
7	7.45	1s-2s	-16.3	29.5	<1s	0.7	17.9	>2s	5.3

6. 精密度

(1) 实验室间重复性与再现性

根据 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 2 部分: 确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法》, 在剔除异常值后计算标准样品与实际样品每组数据的平均值和标准偏差, 并计算每个水平的重复性方差 S_r^2 、实验室间方差 S_L^2 、再现性方差 S_R^2 和标准差 S_r 、 S_R , 2.8 倍的 S_r 、 S_R 即为重复性限 r 和再现性限 R (见表 10)。

表 10 CEC 重复性、再现性计算表

统计	样品编号						
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
重复性方差 (S_r^2)	0.169	0.554	0.257	0.168	0.126	0.259	0.169
再现性方差 (S_R^2)	0.405	0.933	0.257	0.338	0.201	1.624	0.405
实验室间方差 (S_L^2)	0.237	0.379	0.000	0.171	0.075	1.364	0.237
标准差 (S_r)	0.411	0.744	0.507	0.409	0.355	0.509	0.411
标准差 (S_R)	0.637	0.966	0.507	0.582	0.448	1.274	0.637
重复性限 (r)	1.15	2.08	1.42	1.15	0.99	1.43	1.15
再现性限 (R)	1.78	2.70	1.42	1.63	1.25	3.57	1.78

(2) 允许差的确定

在剔除异常值后, 通过计算各实验室内的 3 种土壤标准物质和 3 种典型土壤样品的平均值、绝对极差和相对极差, 详见表 11: <10 cmol/kg 时, 实验室内绝对极差为 0.21 ~ 0.76 cmol/kg, 相对极差为 2.4 ~ 10.7%; 10 ~ 30 cmol/kg 时, 实验室内绝对极差为 0.3 ~ 1.5 cmol/kg, 相对极差为 1.8 ~ 14.8%; 实验室内相对相差不高于 15%; >30 cmol/kg

时, 实验室内绝对极差为 0.9~1.8 cmol/kg, 相对极差为 3.2~5.8%。因此, 参考各实验室数据以及现有标准, 确定该方法的精密度为: <10 cmol/kg, 允许差≤1.0 cmol/kg; 10~30 cmol/kg 时, 允许差≤1.5 cmol/kg; >30 cmol/kg 时, 允许差≤2.5 cmol/kg; >50 cmol/kg 时, 允许差≤5.0 cmol/kg。

表 11 土壤 CEC 实验室内极差计算表

实验室 <i>i</i>		A1	A2	A3	A4	A5	A6
1	平均值 (cmol/kg)	8.07	29.9	17.9	11.1	6.33	/
	RSD (%)	1.9	1.7	1.7	1.1	2.6	
	绝对极差 (cmol/kg)	0.4	1.3	0.9	0.3	0.5	
	相对极差 (%)	5.3	4.3	5.0	2.7	7.6	
2	平均值 (cmol/kg)	8.87	30.3	17.9	11.6	6.50	16.0
	RSD (%)	0.9	1.0	0.9	1.9	2.1	3.4
	绝对极差 (cmol/kg)	0.21	0.90	0.50	0.60	0.38	1.50
	相对极差 (%)	2.4	3.0	2.8	5.2	5.8	9.4
3	平均值 (cmol/kg)	/	30.1	17.8	/	6.44	16.7
	RSD (%)		1.3	1.8		2.8	1.3
	绝对极差 (cmol/kg)		1.1	0.9		0.5	0.6
	相对极差 (%)		3.7	5.1		7.6	3.6
4	平均值 (cmol/kg)	/	30.9	18.1	11.4	6.43	16.8
	RSD (%)		2.5	1.3	1.4	1.9	0.7
	绝对极差 (cmol/kg)		1.80	0.60	0.40	0.33	0.30
	相对极差 (%)		5.8	3.3	3.5	5.1	1.8
5	平均值 (cmol/kg)	8.96	28.5	17.7	11.3	/	16.3
	RSD (%)	1.9	2.0	1.5	2.0		1.3
	绝对极差 (cmol/kg)	0.4	1.3	0.7	0.6		0.6
	相对极差 (%)	4.7	4.6	4.0	5.3		3.7
6	平均值 (cmol/kg)	7.99	30.8	18.1	11.4	6.71	13.4
	RSD (%)	3.4	1.4	1.3	1.1	1.5	3.5
	绝对极差 (cmol/kg)	0.76	1.0	0.60	0.30	0.24	1.3
	相对极差 (%)	9.5	3.2	3.3	2.6	3.6	9.7
7	平均值 (cmol/kg)	7.45	30.2	/	10.2	5.71	/
	RSD (%)	2.4	1.4		1.4	3.7	
	绝对极差 (cmol/kg)	0.45	1.0		0.40	0.61	
	相对极差 (%)	6.0	3.3		3.9	10.7	

7.方法确认验证

为进一步验证方法的可行性,除上述国控实验室外,农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心再次组织农业农村部肥料质量检验测试中心(南宁)(实验室1)、广西壮族自治区产品质量检验研究院(实验室2)和吉林省同正检测技术有限公司(实验室3)3家实验室,完成了方案制定、比对试验、结果分析等工作。比对试验用样品包括6种典型土壤,分别为pH值 ≤ 7.5 的土壤:S1(广西石灰土),S2(吉林冲积壤土)和S3(四川水稻土);pH >7.5 的土壤:J1(吉林水田土),J2(四川紫色土)和J3(吉林水田土)。

验证结果见表12,样品A1的实验室内RSD为1.4%~1.9%,绝对极差为1.6~2.1,实验室间RSD为0.7%;样品A2的实验室内RSD为0.7%~1.8%,绝对极差为0.7~1.5,实验室间RSD为8.0%;样品A3的实验室内RSD为0.8%~2.5%,绝对极差为0.17~0.73,实验室间RSD为9.2%;样品A4的实验室内RSD为1.5%~2.4%,绝对极差为0.9~1.4,实验室间RSD为2.8%;样品A5的实验室内RSD为0.5%~2.3%,绝对极差为0.4~1.5,实验室间RSD为2.9%;样品A6的实验室内RSD为2.4%~2.9%,绝对极差为0.9~1.1,实验室间RSD为8.4%。由此可见,在剔除异常值后,6个样品中实验室内的精密度良好。在A2和A3水平上,实验室1的数据偏低;在A6水平上,实验室2的数据偏低。

表 12-1 土壤 CEC 验证实验室数据 (cmol/kg)

实验室 <i>i</i>	平行 次数	A1	A2	A3	A4	A5	A6
1	1	43.1	29.6	8.48	25.2	25.1	15.2
	2	43.1	29.4	8.41	25.7	24.8	14.4
	3	44.6	29.3	8.41	25.8	24.8	14.7
	4	44.3	28.4	8.31	24.9	24.4	14.8
	5	45.2	28.1	8.35	25.6	23.8	14.6
	6	44.2	28.1	8.46	/	24.5	14.1
	平均值	44.1	28.8	8.40	25.4	24.6	14.6
	RSD(%)	1.9	2.4	0.8	1.5	1.8	2.5

	绝对极差	2.1	1.5	0.17	0.9	1.3	1.1
2	1	44.4	32.8	10.2	24.1	23.2	13.4
	2	44.6	33.4	9.94	24.2	23.2	12.5
	3	43.9	32.6	10.0	24.7	23.2	13.2
	4	45.7	32.8	9.88	23.9	23.4	13.2
	5	45.1	32.6	10.0	25.1	23.0	13.0
	6	44.7	34.1	10.2	24.7	23.2	13.2
	平均值	44.7	33.1	10.0	24.5	23.2	13.1
	RSD(%)	1.4	1.8	1.3	1.9	0.5	2.4
	绝对极差	1.8	1.5	0.32	1.2	0.4	0.9
3	1	44.6	33.3	9.84	26.5	23.6	16
	2	/	33.7	9.68	26.3	25.1	15.4
	3	43.9	33.1	9.47	26.4	23.7	15.9
	4	44.2	33.0	9.65	25.4	24.1	15.1
	5	45.5	33.4	10.2	25.1	23.7	14.9
	6	44.6	33.2	9.72	25.4	24.0	15.7
	平均值	44.6	33.3	9.76	25.9	24.0	15.5
	RSD(%)	1.4	0.7	2.5	2.4	2.3	2.9
	绝对极差	1.6	0.7	0.73	1.4	1.5	1.1

表 12-2 土壤 CEC 验证实验室间对比数据 (cmol/kg)

实验室 i	A1	A2	A3	A4	A5	A6
1	44.1	28.8	8.40	25.4	24.6	14.6
2	44.7	33.1	10.0	24.5	23.2	13.1
3	44.6	33.3	9.76	25.9	24.0	15.5
平均值	44.5	31.7	9.39	25.3	23.9	14.4
RSD (%)	0.7	8.0	9.2	2.8	2.9	8.4

7.数据处理

第三次全国土壤普查与现有环境标准中采用结果表示方法能够满足结果表示需求,具备合理性与适用性。本标准中沿用其结果表示:数据保留至小数点后一位,单位 cmol/kg。

8.误差分析

通过对土壤标准物质以及实际样品现有标准分析方法对比,实验室间 CEC 的测定误差范围统计见 3.4 部分。误差值较高现象主要在低含量样品中体现出来,实验过程中人员应注意操作细节与经验积累。

(二) 技术经济论证,预期经济效益、社会效益和生态效益

本标准提出的“快速淋洗-蒸馏滴定法”与“靛酚蓝分光光度法”，在充分继承国内外经典方法优点的基础上，进行了系统优化与创新，具备显著的技术先进性与经济可行性。分光光度法通过优化试剂配比、缩短显色时间、简化操作流程，大幅提升了检测效率，单个样品检测时间较传统方法减少约 50%，且试剂用量少、废液产生量低，适合基层实验室大批量、快速检测需求，降低了单位检测成本。

预期的经济效益主要体现在：一方面，高效、低成本的检测方法有利于在县乡级耕地质量监测体系中推广应用，提升全国土壤检测覆盖率和数据更新频率，为精准施肥与土壤改良提供实时依据，预计可帮助农户减少不合理化肥施用量 5% - 10%，降低农业生产成本；另一方面，标准化检测体系有利于打破行业间数据壁垒，推动检测服务市场化、规模化发展，带动相关仪器设备、试剂产业链升级，形成新的经济增长点。

社会效益方面，统一的检测方法将显著提升土壤数据的一致性与可比性，为耕地质量保护、农业政策制定、土地资源管理提供可靠技术支撑，增强政府监管与服务的科学性和公信力。同时，便于基层农技人员掌握和操作，有助于提升我国耕地质量监测队伍的整体技术水平，推动耕地保护意识的普及。

生态效益上，通过快速、准确评估土壤阳离子交换量，可及时掌握土壤保肥保水能力变化，指导实施有机肥替代、秸秆还田等保育措施，逐步提升土壤基础地力，减少养分流失与面源污染。长期来看，有利于促进土壤健康、提升农田生态系统稳定性，推动农业绿色高质量发展，为实现“藏粮于地、藏粮于技”国家战略提供坚实的技术保障。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

无国际相关标准。

五、以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因
未采用国际标准。

六、与有关法律、行政法规及相关标准的关系

本标准的制定遵循了与其相关的行业标准或行业标准的规定，与现行的法律、法规及其它行业标准没有矛盾。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

八、涉及专利的有关说明

本标准为农业行业类标准，不涉及专利有关技术或内容。

九、实施国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

本标准为检测类标准，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国家标准发布实施。

十、其他应当说明的事项

无。