

土壤成分分析标准物质的研制

张春艳^{1*}, 陈桂淋¹, 杨 葳²

(1. 华测检测认证集团股份有限公司, 深圳 518101; 2. 大连华信理化检测中心有限公司, 大连 116000)

摘要: **目的** 制备耕地土壤标准物质用于农业土壤检测的过程质控, 以便更好地保证测试结果数据的准确性和可靠性。**方法** 采集的候选物样品经干燥、破碎、研磨、混匀、分装等步骤制备而成, 采用 F 检验法进行均匀性检验, 考察了候选物在持续时间 18 个月以上储存条件下的长期稳定性和模拟运输条件的短期稳定性, 邀请 10 家长期承担土壤标准物质定值实验室合作定值, 采用多种测试方法和目前先进可靠的测试手段, 对样品中铜、镍进行了测试、定值, 以算术平均值作为指定值, 最终合成不确定度。**结果** 所研制的土壤成分分析标准物质均匀性良好、进行了 18 个月的稳定性监测, 通过计算评估有效期为 5 年, 定值项目全面量值准确, 不确定度评估合理, 全铜的相对扩展不确定度为 6.5%, 总镍的相对扩展不确定度为 6.7%, 优于相近浓度的其他相同等级的土壤国家标准物质。**结论** 该标准物质应用范围广, 可用于农业、林业、环境、地球化学等多领域的土壤成分分析测试样品质量监控。**关键词:** 土壤; 成分分析; 标准物质研制

Development of standard material for soil composition analysis

ZHANG Chun-Yan^{1*}, CHEN Gui-Lin¹, YANG Wei²

(1. Centre Testing International Group Co., Ltd., Shenzhen 518101, China; 2. Dalian Huaxin Physical and Chemical Analysis Center Co., Ltd., Dalian 116000, China)

ABSTRACT: Objective To prepare cultivated soil standard material for agricultural soil testing process to ensure that the test process is closer to the actual test samples. **Methods** The candidate samples prepared by drying, crushing, grinding, mixing, packing, using the F test uniformity test, examined the long-term stability of the candidate in storage for more than 18 months and short-term stability of simulated transportation conditions, invited 10 long undertake the soil standard material value laboratory cooperation value, using a variety of test methods and the current advanced and reliable test methods, copper and nickel test, the sample with the average as the specified value, the final synthesis uncertainty. **Results** Developed by soil composition analysis standard material uniformity is good, for 18 months of stability monitoring, through the calculation evaluation for 5 years, the fixed value project comprehensive accurate, reasonable uncertainty assessment, the relative extension of copper uncertainty is 6.5%, the relative uncertainty of total nickel is 6.7%, better than similar concentration of other same grade of soil national standard material. **Conclusion** The standard material is widely used and can be used for soil composition analysis in agriculture, forestry, environment and geochemistry. **KEY WORDS:** soil; composition analysis; development of standard materials

0 引言

我国分别在 2005 年和 2015 年开展了“全国土壤污染状况调查”和“全国农用地土壤污染状况详查”。全国土壤总的采样点位污染超标率为 16.1%。污染类型以无机污染物(镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌、镍)为主, 占全部超标点位的 82.8%, 有机污染物(六六六、滴滴涕、多环芳烃)次之。对照“二普”的结果, 这些数据表明 30 多年的经济高速发展给中国的土壤带来较为快

速的污染^[1]。因此土壤无机污染物的准确测量尤为重要。

标准物质是特性量准确、均匀性和稳定性良好的计量标准, 具有在时间上保持特性量值, 在空间上传递量值的功能。通过使用标准物质, 可以使实际测量结果获得量值溯源性。通过校准测量仪器, 评价测量过程, 由标准物质将测量结果溯源到国际单位制(SI), 保证测量结果的一致性、可比性, 从而达到量值统一。当前土壤检测质量控制存在质控样品数量少、种类缺等问题, 为满足耕地质量检测体系对质控样品需求, 确保全国

* 通信作者: 张春艳, 高级工程师, 高级经理, 研究方向为能力验证计划的组织和标准物质的研制。E-mail: zhangchunyan@cti-cert.com

* Corresponding author: ZHANG Chun-Yan, Senior Engineer, Senior Manager, Centre Testing International Group Co., Ltd., Shenzhen 518101, China. E-mail: zhangchunyan@cti-cert.com

土壤普查等重点工作土壤样品检测数据质量, 本文开展土壤标准物质研制工作, 以期建立“批次土壤待测样品 + 土壤标准物质”的检测质量控制机制。

1 材料和方法

1.1 土壤样品的加工制备

土壤全量成分分析标准物质加工制备主要包括: 干燥、破碎、除杂、研磨、混匀、分装等^[2], 加工后的样品用高密度聚乙烯瓶分装成最小包装单元, 规格为70克/瓶, 共分装1000瓶。贴好标签^[3]放置于避光、阴凉、干燥处, 开封使用后应立即盖紧密封, 并置于干燥器内保存。

1.2 测试方法

1.2.1 方法的选择

采用经确认、准确可靠的分析方法是分析测试最为重要的前提条件。本次标准物质均匀性、稳定性和定值分析所选择的

测试方法均为经典、成熟的方法, 且经过了实际分析测试的检验, 均匀性和稳定性检测要求采用精密度较好的方法进行测试, 因此采用 HJ 781—2016^[4] 进行测试, 定值方法可以采用多种不同原理的方法进行测试, 本次定值主要采用 HJ 781—2016、HJ 766—2015^[5]、HJ 780—2015^[6] 三种方法进行定值。

1.2.2 均匀性检验

良好的均匀性是标准物质必备的重要特性之一, 是标准物质传递准确量值的保证, 也是衡量标准物质加工质量的重要内容^[7]。根据单因素方差分析, 通过组间方差和组内方差比来判断样品中的特性参数是否均匀。当方差检验的 F 实测值均小于 F 列表临界值认为样品是均匀的, 检验临界值 $F_{0.05(29, 30)} = 1.85$ 即 $F < F_{0.05(29, 30)}$ 时认为样品是均匀的, 具体测试结果的统计量见表 1。

表 1 候选物土壤样品均匀性检验结果
Table 1 Results of homogeneity examination

测试项目	总的平均值	组间方差和 Q_1	组内方差和 Q_2	组间方差 S_1^2	组内方差 S_2^2	$F_{\text{实测值}}$	u_{bb}
总铜(mg/kg)	31.4	6.795	5.1692	0.2343	0.1723	1.36	0.18
总镍(mg/kg)	41.17	11.212	8.81	0.3866	0.2937	1.32	0.22

备注: u_{bb} 为与单元间变异性相关的标准不确定度。

从上表可以看出, 该土壤标准物质的 F 值均小于临界值 1.85, 表明该土壤标准物质具有良好的均匀性。

1.2.3 稳定性检验

稳定性是标准物质的基本属性, 用于描述标准物质的特性值随时间变化的性质。标准物质的稳定性是指在特定的时间和贮存条件下, 标准物质的特性量值保持在规定范围内的能力。标准物质的稳定性受物理、化学、生物和保存条件等因素的影响, 通常需要根据对其长时间连续或定期的观测其特征量变化规律来确定相对的稳定期限。

标准物质的稳定性包括长期稳定性和短期稳定性。长期稳

定性是指在规定的储存或使用条件下标准物质待特性量值的稳定性, 短期稳定性是指在运输等极端条件下的稳定性。

(1) 短期稳定性

短期稳定性采用同步法进行评估, 每个候选物选取 4 组样品分别置于 -18℃ 的冰箱和 60℃ 的烘箱中, 按照设计的时间间隔将样品放置于稳定性评估所要求的环境条件保存, 然后同时全部取出, 同一批次完成测试, 每瓶进行 2 次重复性测定, 以时间 (X) 对标准物候选物的特性值 Y (即平均值) 拟合成一条直线^[8], “土壤成分分析标准物质” 的短期稳定性测试及检验结果如表 2。

表 2 候选物土壤样品高温和低温条件下短期稳定性检验结果
Table 2 Results of stability examination

条件	项目	斜率的标准偏差 $s(\beta_1)$	斜率的估计值 β_1	$t_{(0.95, 2)} \times s(\beta_1)$	u_{ss}
高温	全铜(mg/kg)	0.0548	-0.0702	0.2359	0.38
	总镍(mg/kg)	0.1468	0.1433	0.6316	1.03
低温	全铜(mg/kg)	0.0173	-0.028	0.0745	0.121
	总镍(mg/kg)	0.0532	0.0161	0.2288	0.372

从以上结果评价数据可以看出, 土壤标准物质在 -18℃ 和 60℃ 时计算获得的斜率的标准差的绝对值均小于在自由度 $\nu = 4 - 2$, 即 $\nu = 2$, 在置信水平 95% 条件下的 $t_{(0.95, 2)} = 4.30$, 即 $\beta_1 < t_{(0.95, 2)} \times s(\beta_1)$, 故斜率是不显著的, 表明土壤标准物质的候选物在 -18℃ 和 60℃ 条件下, 7 天时间内稳定性良好。

(2) 长期稳定性

依据先密后疏的原则, 分别进行 5 个时间点的稳定性检验, 采用经典稳定性评估法, 定期将每个候选物 5 组样品 (每组样品两瓶), 放置在稳定性评估所要求的常温环境下保存, 每个月将

取出的样品在重复性条件下完成测试。以时间 (X) 对标准物候选物的特性值 Y (即平均值) 拟合成一条直线, 本次研制的“土壤成分分析标准物质” 的长期稳定性检验的结果如表 3。

从上表结果评价数据可以看出, 土壤标准物质在 5 次检测结果计算获得的斜率的标准差的绝对值均小于在自由度 $\nu = 5 - 2$, 即 $\nu = 3$, 在置信水平 95% 条件下的 $t_{(0.95, 3)} = 3.18$, 即 $\beta_1 < t_{(0.95, 3)} \times s(\beta_1)$, 故斜率是不显著的, 样品浓度随时间的测定值均在其标准值及不确定度范围内, 无明显的上升或下降趋势, 未检出其浓度随时间的变化, 从而判定标准物质样品在具有半年的稳定性。

表 3 候选物土壤标准物质长期稳定性检验结果
Table 3 Results of stability examination

序号	项目	斜率的标准偏差 $s(\beta_1)$	斜率的估计值 β_1	$t_{(0.95, 3)} \times s(\beta_1)$	u_{hs}
1	全铜(mg/kg)	0.0116	-8.10×10^{-4}	0.0369	0.7
2	总镍(mg/kg)	0.0082	0.0072	0.026	0.49

(3) 有效期的估计

当针对标准物质的不稳定性, 有可能设定特性值变化的可接受水平(规定限)时, 就有可能利用稳定性研究结果评估标准物质特性值在可接受变化范围内的保存寿命或有效期。其原理是基于估计的稳定性变化速率, 评估未来特性值的 95% 置信区间, 选择与规定限相交的置信区间的上限或下限所对应的最短时间。

当稳定性以简单线性模式变化时, 未来某个时间点 t 下特性值可由下式计算:

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 t$$

特性值的置信区间:

$$\hat{y} \pm t_{(95, n-2)} s \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(\hat{t} - \bar{t})^2}{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}}$$

式中, $t_{(95, n-2)}$ 为 95% 置信概率下, 自由度为 $n-2$ 的双尾 t 分布临界值。

设可接受特性值范围的上限和下限分别为 L_{upr} 和 L_{lwr} , 可设定下式, 求解稳定性变化至规定限的最短时间, 即预期寿命:

$t_{s, upr}$ 、 $t_{s, lwr}$ 分别为以下两式的最小正解:

$$L_{upr} - \left[\beta_0 + \beta_1 t_{s, upr} \pm t_{(95, n-2)} s \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(t_{s, upr} - \bar{t})^2}{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}} \right] = 0$$

表 5 铜和镍元素不同方法之间的显著性差异分析
Table 5 Analysis of significant differences between different methods of copper and nickelelements

元素	检测标准	F 值	F 值临界值	t 值	t 值临界值
全铜	HJ 781—2016、HJ 766—2015	1.19	5.05	0.03	2.02
	HJ 766—2015、HJ 780—2015	0.94		0.001	
	HJ 781—2016、HJ 780—2015	1.12		0.03	
总镍	HJ 781—2016、HJ 766—2015	0.61	5.05	0.001	2.02
	HJ 766—2015、HJ 780—2015	0.2		0.0002	
	HJ 781—2016、HJ 780—2015	0.33		0.066	

从以上结果数据可以看出采用对 HJ 781—2016、HJ 766—2015、HJ 780—2015 三种检测方法对来源于甘肃的碱性土壤样品进行铜测试时, 三种方法的测试结果之间没有显著性差异。

2.1.2 协作定值单位

本项目共邀请了 10 家实验室合作的方式进行协作定值^[9]。参加合作的实验室具有保证该标准物质计量溯源性的必要条件和权威技术^[10], 参加定值的实验人员具有熟练的操作能力和工作经验。

2.1.3 数据的处理

对协作定值实验室提供的各组数据采用直方图的方式进行正态性的检验, 当各组数据符合正态分布或近似正态分布时^[11],

$$L_{lwr} - \left[\beta_0 + \beta_1 t_{s, lwr} \pm t_{(95, n-2)} s \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(t_{s, lwr} - \bar{t})^2}{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}} \right] = 0$$

土壤全量成分分析标准物质有效期评估表见表 4。

表 4 候选物有效期评估表
Table 4 Estimation of storage lifetime (“shelf life”)

序号	项目	L_{upr}	L_{lwr}	$t_{s, upr}$	$t_{s, lwr}$	t_{shelf} (月)
1	全铜	34.4	30.2	85.7	67.93	67.93
2	总镍	44.7	39.1	104.38	208.5	104.38

从上表计算的结果可以看出, 土壤成分分析标准物质的有效期估计值基本在 60 个月以上, 参考同类有证标准物质的稳定性, 本标准物质的有效期暂定为 5 年, 后期将继续定期跟踪检验, 发现稳定性有问题时修改有效期及时上报并通知购买方。

2 结果与分析

2.1 定值

2.1.1 定值方法的差异性分析

本次所研制的土壤标准物质的参数为铜和镍两种元素, 主要采用 HJ 781—2016、HJ 766—2015、HJ 780—2015 三种方法进行定值测试, 因此需对三种方法的差异性进行分析, 具体检测结果见表 5。

对各数据组进行格拉布斯和狄克逊检验剔除离群值^[12], 再采用科克伦检验各平均值的等精度^[13], 当数据等精度时对合并数据采用偏态系数和峰态系数法检验数据的正态性, 对于符合正态或者近似符合正态检验的数据, 计算各组数据均值的算术平均值, 具体的数据处理过程统计量见表 6。

2.2 不确定度的评定^[14]

2.2.1 合成标准不确定度

定值结果的不确定度应由三部分组成, 分别为标准物质的均匀性引入的不确定度, 标准物质的稳定性引入的不确定度以及标准物质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_{CRM} ，具体的公式：

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{lis}^2 + u_{sts}^2}$$

表6 候选物铜、镍测试结果数据处理统计量表

Table 6 Data processing statistics of copper and nickel

序号	测试项目	总平均值	u_{char}	C 值	数据组数	正态检验结果
1	全铜(mg/kg)	32.3	0.7	0.317	9	正态分布
2	总镍(mg/kg)	41.9	0.5	0.323	10	正态分布

2.2.2 扩展不确定度

当不确定度分布为均匀分布且置信概率为 0.95 时，包含因子 $k=2$ ，其扩展不确定度：

$$U_{CRM} = k \times u_{CRM}$$

本次研制的土壤标准物质中铜、镍的扩展不确定度见表 7。

表7 土壤标准物质中铜、镍的扩展不确定度量表

Table 7 Expanded uncertainty table of soil standard material

序号	参数	数据组数	最佳估计值	U_{CRM}
1	全铜(mg/kg)	9	32.3	2.1
2	总镍(mg/kg)	10	41.9	2.8

3 讨论和结论

在对土壤标准物质定值前需要对所可能采用的多种方法的差异性进行分析，避免因不同测试方法而造成的数据间较大的差异，当测试方法间有差异时需分别按不同方法定值，在最终量值结果的确定时也应清晰标明不同方法的量值结果及不确定度的情况。

标准物质有效期可以根据长期稳定性监测的结果来确定，也可以参考标准中给出的有效期评估方式，即按照设定特性值变化的可接受水平计算可稳定保存的时间，计算出保存的有效期，两种方法均可。

标准物质研制严格按照《一级标准物质技术规范》要求执行，具有良好的适用性和代表性，均匀性与稳定性良好，定值项目全面量值准确，不确定度合理，应用范围广，可用于农业、林业、环境、地球化学等多领域的土壤成分分析测试样品质量监控。

参考文献

- [1] 生态环境部.全国土壤污染状况调查公报[R].北京,2014
- [2] 国家标准物质计量技术委员会.地质分析标准物质的研制:JJF 1646—2017[S].北京:中国质检出版社,2017.
- [3] 国家标准物质计量技术委员会.标准物质证书和标签要求:JJF 1186—2018[S].北京:中国质检出版社,2018
- [4] 中华人民共和国环境生态部.固体废物 22 中金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法:HJ 781-2016[S].北京:中国环境出版社,2016.
- [5] 中华人民共和国环境生态部.固体废物金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法:HJ 766—2015[S].北京:中国环境出版社,2015.
- [6] 中华人民共和国环境生态部.土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散X射线荧光光谱法:HJ 780—2015[S].北京:中国环境出版社,2015.
- [7] 国家标准物质研究中心.一级标准物质技术规范:JJF 1006—1994[S].北京市.中国质检出版社,1994.
- [8] 韩永志.国家标准物质管理委员会.标准物质定值原则和统计学原理[M].北京:中国质检出版社,2011,70.
- [9] 国家市场监督管理总局.标准物质研制(生产)机构通用要求:JJF 1342—2022[S].北京市.中国质检出版社,2022.
- [10] 国家市场监督管理总局.标准物质计量溯源性的建立、评估与表达:JJF 1854—2020[S].北京:中国质检出版社,2020.
- [11] 国家质量技术监督局.数据的统计处理和解释正态性检验:GB/T 4882—2001[S].国家质量技术监督局,2001.
- [12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.数据的统计处理和解释正态样本离群值的判断和处理:GB/T 4883—2008[S].北京:中国标准出版社,2001.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.统计学词汇及符号第 2 部分:应用统计:GB/T 3358.2—2009[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.测量不确定度评定与表示:JJF 1059.1—2012[S].北京:中国质检出版社,2012.

作者简介



张春艳，高级工程师，高级经理，研究方向为能力验证计划的组织和标准物质的研制。