

国家标准
《土壤有机质的测定》
(征求意见稿)

编制说明

编写工作组
二〇二四年十月

项目名称：土壤有机质的测定

计划编号：20232485-T-326

项目负责单位：中国科学院南京土壤研究所

项目负责人：沈仁芳、王如海

联系电话：025-86881335, 13809024346

邮 箱：rhwang@issas.ac.cn

技术委员会：全国土壤质量标准化技术委员会（SAC/TC 404）

目 录

1、编制目的和意义	1
2、任务来源	1
3、编制过程	2
3.1 预研阶段	2
3.2 立项阶段	2
3.3 起草阶段	2
4、相关方法的比较研究	3
5、标准制订的基本原则	6
6、标准制订的主要阶段	6
7、标准的主要内容	7
7.1 重铬酸钾氧化外加热法	7
7.2 元素分析仪法	8
7.3 焦磷酸钠-氢氧化钠浸提比色法	8
8、 标准的技术验证	10
8.1 技术验证方案设计	10
8.2 重铬酸钾外加热法技术验证	11
8.3 高温燃烧法技术验证	14
8.4 焦磷酸钠-氢氧化钠浸提-比色法技术验证	16
9、与现行法律、法规、标准的协调性	18
10、以国际标准为基础的起草情况	19
11、重大分歧意见的处理经过和依据	19
12、涉及专利的有关说明	19
13、实施标准的要求，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	19
14、对标准贯彻的建议	19
15、其他应当说明的事项。	19

1、编制目的和意义

在双碳目标的背景下,为全面贯彻执行“藏粮于地、藏粮于技”的战略方针,土壤有机质作为衡量土壤生态质量与肥力状况的关键化学指标,在高标准农田建设、耕地质量优化、黑土地资源保护、土壤固碳及减排、生态环境保护以及应对气候变化等多个领域,均发挥着举足轻重的作用。

土壤有机质是评估土壤肥力的一项重要指标。作为土壤的关键构成部分,有机质不仅能够提供必要的养分,还能有效改良土壤结构,是农业生产不可或缺的养分来源之一。因此,对土壤有机质含量的测定,能够准确评估土壤的肥力水平,为农业生产提供坚实的科学依据。在指导土地利用与环境保护方面,不同类型的土地有机质含量存在显著差异。通过测定土壤有机质含量,可以深入分析各类土地的使用价值,为合理的土地利用规划和环境保护措施提供重要参考。此外,土壤有机质含量与土壤的持水能力和通透性紧密相关。通过测定有机质含量,可以预测土壤的持水性能,为农业灌溉和园林绿化工作提供有力依据。土壤有机质测定也是土壤碳循环研究的重要需求之一。作为土壤碳库的关键组成部分,有机质含量的测定能够预测土壤碳循环的变化趋势,为全球碳循环研究提供宝贵的数据支持。

有机质含量还可作为评价土壤健康状况的一项重要指标。由于有机质含量与土壤微生物群落结构密切相关,通过测定有机质含量,可以全面评估土壤的健康状况。良好的土壤健康不仅有助于提高农业生产效率,还能有效降低农业污染的风险。

2、任务来源

2023年12月29日,根据国家标准化管理委员会关于下达碳达峰碳中和国家标准专项计划及相关标准外文版计划的通知,《土壤有机质的测定》推荐

性国家标准计划项目，计划编号 20232485-T-326，主管部门为农业农村部，技术归口单位为全国土壤质量标准化技术委员会，由中国科学院南京土壤研究所等单位承担起草工作。

3、编制过程

3.1 预研阶段

2023 年 4 月，中国科学院南京土壤研究所正式向全国土壤质量标准化技术委员会提交了关于该标准的建议书及标准草案。在此期间，该所同步开展了文献查阅工作，广泛收集了国际、国内及行业相关的标准、规范与专著，并积极联络合作单位及具体起草成员。

3.2 立项阶段

2023 年 12 月 29 日，依据国家标准化管理委员会所发布的关于实施碳达峰碳中和国家标准专项计划及其相关标准外文版计划的正式通知，编号为 20232485-T-326 的《土壤有机质的测定》推荐性国家标准计划项目，由中国科学院南京土壤研究所等相关单位负责具体起草工作。

3.3 起草阶段

2024 年 1 月，全国土壤质量标准化技术委员会正式与标准起草单位签署了《国家标准制修订计划项目任务书》，并随即成立了标准起草工作组，着手开展工作组讨论稿及编制说明的编纂工作。

2024 年 8 月，标准编制组综合各方讨论意见，完成了标准文本及征求意见稿编制说明的初步草案。同年 10 月 15 日，经过进一步修改与完善，标准编制组向全国土壤质量标准化技术委员会提交了正式的标准征求意见稿及其编制说明。

4、相关方法的比较研究

1927年，Schollenberger首次提出重铬酸钾-硫酸消化法测定土壤有机质。国内通行的丘林法是根据1935年Turin的建议采用的。这种方法的原理和步骤基本与Schollenberger相同，即将土样与过量的 $K_2Cr_2O_7$ 氧化剂反应后，使用容量法测定氧化剂的剩余量，再计算出有机碳的含量。

容量分析法是土壤有机质研究领域中最普遍使用的方法，其一般使用氧化剂重铬酸钾在过量的硫酸存在下氧化有机碳，余下的氧化剂用硫酸亚铁溶液来回滴，从中消耗的氧化剂量来计算有机碳的含量。这种方法不受土壤中碳酸盐的干扰作用，而且操作简便、快速，适用于大量样品的分析。在使用过程中也有两种常用的方法，一种是稀释热法（水合热法），即使用浓硫酸和重铬酸钾（2:1）混合时所产生的热（约 $120^{\circ}C$ ）来氧化有机碳，其操作方便但只有77%的氧化程度；另一种是外加热法（ $170-180^{\circ}C$ ），即外加热来促进有机质的氧化，可以达到90%-95%的氧化程度，但操作较麻烦。此外，还可以利用比色法测定土壤有机质还原的重铬酸钾量来计算，即利用产生的铬离子或剩余的重铬酸钾橙色的变化作为土壤有机碳的测量方法，被称为土壤有机碳的速测法。

Walkley and Black方法使用稀释热法（水合热法）测定土壤中的有机碳，其回收率存在较大的变化范围（44%-92%），因此适用于各种类型的土壤，其校正系数变化范围为1.09-2.27，平均校正系数变化范围为1.19~1.33。因此，在一定范围的土壤中，使用1.3的校正系数（平均有机碳回收率为77%）是最合适的选择。但是如果应用于各种不同类型的土壤中，将会产生误差。

上述方法主要是通过测定氧化剂的消耗量来计算出土壤中有机碳的含量。然而，土壤中可能存在氯化物、亚铁和二氧化锰等物质，它们与铬酸盐溶液

能发生氧化还原反应，从而导致测量结果不准确。当土壤中存在 Fe^{2+} 或 Cl^- 时，会产生正误差；而活性的 MnO 的存在则会产生负误差。不过，通常土壤中活性氧化锰的含量很少，因为只有新鲜沉淀的 MnO 才会参与氧化还原反应。

在测定土壤有机碳的过程中，存在多种经典方法可供选择，具体方法的选择需依据实验目的及实验室条件而定。其中，干烧法（采用高温电炉灼烧）与湿烧法（利用重铬酸钾进行氧化）是两种普遍采用的方法。这两种方法均通过释放出的 CO_2 ，利用苏打石灰或标准氢氧化钡溶液进行吸收，随后再采用标准酸进行滴定。这两种方法不仅能够测定土壤中的各元素态碳，同时也能够测定无机碳酸盐的含量。然而，在测定石灰性土壤中的有机碳时，需先去除 CaCO_3 。根据实验的具体需求，可以选择采用亚硫酸处理法，或单独测定无机碳与总碳的含量，再将两者相减，从而得出有机碳的含量。干烧法与湿烧法均能够使土壤中的有机碳完全分解，且不受还原物质的干扰，所得结果准确可靠，亦可作为标准方法的校验手段。然而，这些方法需要特定的仪器设备，并且耗时较长，因此并非所有实验室均会采用。近年来，已有将碳氮自动分析仪结合高温电炉灼烧和气相色谱技术应用于土壤分析的情况，但由于设备方面的限制，该方法尚未得到广泛普及。

除了上述方法外，还可以采用直接灼烧法来测定土壤中有机质含量。具体操作是将土壤样品在 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 下灼烧，然后根据灼烧后失去的重量计算有机质的含量。需要注意的是，这种方法主要适用于砂性土壤，因为含有粘粒的土壤在灼烧过程中很难完全燃烧。

土壤有机质测定的国际标准方法共有两种。第一种为 ISO 10694-1995《土壤质量-干烧后有机碳和总碳的测定（元素分析）》，该方法利用元素分析仪对土壤样品进行干烧处理，进而测定其中的有机碳和总碳。干烧法的优势在

于样品前处理工作量较小，且高温条件能够确保各种形态的碳完全燃烧。然而，该方法亦存在缺陷，即燃烧过程中的氧化温度难以精确控制，可能导致氧化不完全，进而产生记忆效应，使得背景值偏高，最终导致测定结果偏高。此外，该方法的分析费用也相对较高。第二种为 ISO 14235-1998《土壤质量-硫酸-重铬酸钾铬氧化法测定有机碳》，该方法采用硫酸-重铬酸钾铬氧化法来测定土壤中的有机碳。其优势在于分析费用较低。然而，该方法亦存在不足之处，包括操作步骤繁琐、氧化条件要求严格，以及使用强腐蚀性酸和含重金属试剂可能带来的危险，同时产生的废液还可能对环境造成污染。

我国当前实施的土壤有机质检测标准包括：NY/T 1121.6-2006《土壤检测第6部分：土壤有机质的测定方法》与 LY/T 1237-1999《森林土壤有机质的测定方法及碳氮比的计算》。上述两项标准均规定采用油浴加热方式，加热温度为 (175 ± 5) °C。此外，HJ 615-2011《土壤有机碳测定 重铬酸钾-分光光度法》标准规定，在恒温加热器 135°C的条件下，使用过量的重铬酸钾-硫酸溶液对土壤有机碳进行氧化，过程中重铬酸钾的六价铬被还原为三价铬，通过分光光度法测定三价铬的含量，进而计算出土壤中的有机碳含量。

在运用干烧法或湿烧法等确保完全氧化的技术手段时，鉴于土壤中全部有机碳均已被转化为 CO_2 ，故无需引入校正系数对数据进行调整。相比之下，对于前述铬酸盐法而言，则需借助校正系数以剔除未反应有机碳所带来的干扰。举例而言，Schollenberger 法的校正系数设定为 1.15，而 Tyurin 法在未添加 Ag_2SO_4 的情形下，其校正系数为 1.1；若加入 Ag_2SO_4 ，则其校正系数调整为 1.04。

土壤中的有机质含量可以通过乘以一般有机碳比例（即换算因数）与有机碳百分数相乘来计算。换算因数的值取决于土壤中的有机质含碳率不同。由于各地土壤的有机质组成不同，其含碳量也不同，因此如果都采用相同的换算因数来计算有机质含量，会产生一定的误差。Van Bemmelen 因数为 1.724，是假定土壤有机质含碳 58%的情况下计算得出的。然而，许多研究表明，这

个因数对于许多土壤来说太低了，从而低估了有机质的含量。Broad-bent (1953) 总结了许多早期研究，确定了表层土壤和底部土壤分别适用换算因数为 1.9 和 2.5 的方案。其他研究者发现，选用 1.9~2.0 的换算因数对于表层矿物土壤是比较合适的 (Ponomareva & Platnikova, 1967)。虽然如此，我国目前仍然沿用 Van Bemmelen 因数 1.724 的方法。

5、标准制订的基本原则

本标准《土壤有机质的测定》。规定了采用重铬酸钾氧化外加热法和元素分析仪法测定土壤有机质。在附录中推荐了一种焦磷酸钠-氢氧化钠浸提比色法测定土壤有机质的方法。其中重铬酸钾氧化外加热法作为仲裁法。

6、标准制订的主要阶段

项目完成主要包括三个阶段，包括标准的预研与申报、标准的起草与征求意见和标准的报批与实施。编写组通过对国内外相关标准和文献资料进行调研，整理分析方法，确定技术路线。编制标准的征求意见稿和编制说明，对征求的意见进行汇总，编制标准的送审稿和编制说明。送审稿经审查合格后，提交标准报批稿及编制说明，报批稿经审查合格后发布。

标准编制依据的主要原则是分析方法技术成熟可靠，有广泛的应用基础，同时具备适用性、先进性、可证实性及规范性原则。首先，在筛选拟定分析方法前必须对国内外有关有机质分析测试技术进行充分的调研和大量文献资料的查阅，选择适用于有机质且具有先进性的分析技术作为分析方法；其次，通过大量的条件验证试验，确定分析方法的技术参数，使编制的标准具有可复现性和可证实性。

7、标准的主要内容

7.1 重铬酸钾氧化外加热法

7.1.1 方法背景原理

重铬酸钾氧化外加热法是目前测定土壤有机质的经典方法，原理是在加热条件下，用过量的重铬酸钾—硫酸溶液氧化土壤有机碳，多余的重铬酸钾用硫酸亚铁溶液滴定，由消耗的重铬酸钾量按氧化校正系数计算出有机碳量，再乘以常数 1.724，即为土壤有机质含量。

7.1.2 测定步骤

称取0.1~1.0 g(精确到0.0001 g)通过0.149 mm的风干土样于硬质试管中，准确加入5 mL 0.8000 mol/L 重铬酸钾标准溶液，然后加入5 mL浓硫酸，摇匀。管口盖上弯颈小漏斗，以冷凝蒸出的水汽。

预先将油浴锅加热至185~190 °C，将盛土样的大试管插入铁丝笼架中，然后将其放入油锅中加热，此时应控制锅内温度在170~180 °C，并使溶液保持沸腾5 min，然后取出铁丝笼架，待试管稍冷后，用干净纸擦净试管外部的油液。

如煮沸后的溶液呈绿色，表示重铬酸钾用量不足，应再称取较少的土样重做。如溶液呈橙黄色或黄绿色，则冷却后将试管内混合物洗入250 mL锥形瓶中，使瓶内体积在60~80 mL 左右，加邻菲罗啉指示剂3~5滴，用0.2 mol/L硫酸亚铁滴定，溶液由橙黄经蓝绿到棕红色为终点。记录硫酸亚铁用量(V)。

每批分析时，必须做2~3个空白标定；空白标定不加土样，但加入0.1~0.5 g石英砂，其他步骤与测定土样时完全相同，记录硫酸亚铁用量(V_0)。

7.2 元素分析仪法

7.2.1 方法背景原理

仪器分析法快速发展，元素分析仪广泛应用于元素类的检验检测，具有易操作、测定速度快、准确度高、精密度高等优点。本标准用元素分析仪法测定酸性土壤中有机质含量，原理是土壤样品在高温和富氧环境下灼烧释放出的二氧化碳（CO₂），经过吸附柱分离后通过热导池检测器，或直接通过非色散红外检测器测定土壤碳含量。本方法适用于酸性土壤有机质的测定。

7.2.3 测定步骤

根据仪器进样条件称取通过0.149 mm的土壤试样不低于10 mg（精确到0.01 mg或0.001 mg），置于样品舟，上机测定。

对于无需包裹直接进样的仪器，干燥后直接上机测定；对于需要包裹后进样的仪器，干燥后，根据仪器条件，称取不低于10 mg的土壤样品经包裹后测定。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。校准曲线：称取不少于 10 个不同质量的校准试剂制作校准曲线，曲线应覆盖待测样品的碳含量范围。以校准试剂灼烧产生的二氧化碳浓度为横坐标，以仪器响应值为纵坐标，绘制碳校准曲线，多点拟合曲线的相关系数（ r ） ≥ 0.999 。若校准曲线适用，可每次测定时调用，不必重新制作。

7.3 焦磷酸钠-氢氧化钠浸提比色法

7.3.1 方法背景与原理

美国“土壤养分状况系统研究法”（简称 ASI）中的有机质测定方法，是在 Mehlich 提出的土壤腐殖质快速比色测定法基础上进行了优化，两种方法所得结果呈现出高度的相关性。近年来，研究人员通过采用标准腐殖酸对 ASI 法有机质测定结果进行校正，提出了直接利用碱溶有机质的新概念，其中碱溶

试剂的组成为 0.2mol/L NaOH-0.01mol/L EDTA-2%甲醇。土壤腐殖质作为土壤有机质的主要组成部分，其含量占有机质总量的 90%。土壤腐殖质能够溶于稀碱液中，并呈现出红棕至深褐色的特征，且溶液颜色的深浅程度与有机质含量呈正相关关系，在特定范围内满足朗伯比尔定律。因此，可通过稀碱液浸提的方式，结合分光光度法来实现对土壤有机质含量的测定。

日本腐殖质组成测定是相对于总碳元素法，使用 0.5mol/L NaOH + 0.1mol/L Na₄P₂O₇溶液依次分别抽提，该方法被广泛地应用于腐殖质组成分析。通过对 ASI 和日本腐殖质总碳元素法以及我国标准方法的综合比较分析，进行相关借鉴，建立一种适合我国国情的测定土壤有机质的分光光度法焦磷酸钠-氢氧化钠浸提比色法原理是使用焦磷酸钠-氢氧化钠混合溶液作为浸提液，将土壤样品中易溶于水和难溶于水的有机物质完全浸提出来，浸提溶液颜色深浅与有机质含量成正比，且在一定范围内符合朗伯比尔定律，建立一种适合我国国情的测定土壤有机质的分光光度法。

使用焦磷酸钠-氢氧化钠混合溶液作为浸提液，将土壤样品中易溶于水和难溶于水的有机物质完全浸提出来，浸提溶液颜色深浅与有机质含量成正比，且在一定范围内符合朗伯比尔定律，通过分光光度法测定土壤有机质。

7.3.2 测定步骤

称取经风干、研磨并过 2 mm 孔径筛的土壤样品 0.50 g，置于 50 mL 塑料瓶中，准确加入 5.00 mL 浸提剂，在 20°C~25°C条件下，振荡 3 min（振荡频率 160 r/min），静置 10 min 后，用干滤纸过滤至烧杯中，如滤液不澄清可多次过滤，滤液备用。

用移液器吸取 0.50 mL 滤液于 10 mL 带盖比色管中，准确加入 5.50 mL 水，摇匀，在 20°C~25°C条件下，在分光光度计上用 10 mm 比色皿在波长 530

nm 处，用纯水调节仪器的零点后进行吸光度测定。同样方法测定空白溶液。

8、标准的技术验证

8.1 技术验证方案设计

中国科学院南京土壤研究所（实验室1）、农业农村部耕地质量监测保护中心（实验室2）、中国农业科学院农业资源与农业区划研究所（实验室3）、农业农村部环境保护科研监测所（实验室4）、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所（实验室5）、中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所（实验室6）、四川省耕地质量与肥料工作总站（实验室7）、江苏省地质工程勘察院（实验室8）、吉林省土壤肥料总站（实验室9）、广西壮族自治区土壤肥料工作站（实验室10）以及华中农业大学（实验室11）等共计11家单位，参与了本标准的技术验证工作。

重铬酸钾氧化外加热法适用于所有类型的土壤样品有机质的测定。参与的技术验证的实验室包括1-6，8-10。

高温燃烧法适用于酸性土壤有机质的测定。参与的技术验证的实验室包括3，5，6，7，9，11。

各实验室按照起草组讨论稿的测定方法测定土壤有机质。重铬酸钾氧化外加热法测定选取的所有样品（1号、2号、3号、4号、5号、6号、7号），每个样品提交6个数据，样品性质见表1。高温燃烧法测定选取的酸性的样品（3号、4号、6号），每个样品提交6个数据。农业农村部耕地质量监测保护中心和北京山水云图科技有限公司牵头焦磷酸钠-氢氧化钠混合溶液浸提-比色法的技术验证。

表 1：供试土壤性质

样品编号	样品性质	土壤采样地点和类型	酸碱性	有机质含量, g/kg
1号	标准样品 GBW07460a(ASA-9a)	陕西洛川碱性黄绵	pH 8.35	8.35±0.10
2号	标准样品 GBW07415b(ASA-4b)	江西九江中性水稻土	pH 7.43	7.43±0.07
3号	标准样品 GBW07412b(ASA-1b)	吉林通化酸性棕壤	pH 5.88	5.88±0.06
4号	标准样品 GBW07416b(ASA-5b)	江西鹰潭酸性红壤	pH 5.09	5.09±0.07
5号	实际样品1	甘肃淤灌土	pH 8.27	/
6号	实际样品2	广西赤红壤	pH 4.42	/
7号	实际样品3	江苏潮土	pH 7.65	/

8.2 重铬酸钾外加热法技术验证

8.2.1 正确度验证实验

采用表 1 所列出的四种标准物质进行了方法的正确度验证实验，其结果详细记录于表 2。根据测试结果分析：四种标准物质的测试结果均落在其标准值的不确定度区间之内，由此证明，采用重铬酸钾氧化外加热法对土壤有机质进行测定，所得结果是精确且可信的。

表 2：重铬酸钾外加热法正确度技术验证数据（g/kg）

测定次数	样品名称			
	1号 (ASA-9a)	2号 ASA-4b	3号 ASA-1b	4号 ASA-5b
1	8.09	5.69	47.7	5.18

2	8.01	5.73	48.0	5.21
3	8.00	5.70	48.1	5.21
4	8.00	5.73	48.1	5.26
5	8.06	5.74	47.9	5.22
6	8.09	5.66	47.9	5.24
7	8.09	5.65	48.0	5.30
平均值 \bar{x}	8.05	5.70	48.0	5.23
标准值 \pm 不确定度	7.8 \pm 0.6	5.8 \pm 0.7	46.8 \pm 1.9	5.3 \pm 0.6
相对误差 RE(%)	3.2	-1.7	2.5	-1.3
结论	符合定值范围	符合定值范围	符合定值范围	符合定值范围

8.2.2 精密度验证实验

为了验证本方法的重复性，我们采用了表 1 所列的四种标准物质，并分别进行了七次重复测定，具体结果参见表 3。经分析，这四种标准物质的相对标准偏差（RSD）范围介于 0.3%~0.8% 之间，由此表明，重铬酸钾氧化外加热法展现出了良好的稳定性和精密度。

表 3：重铬酸钾外加热法精密度技术验证数据（g/kg）

测定次数	样品名称			
	ASA-9a	ASA-4b	ASA-1b	ASA-5b
1	8.09	5.69	47.7	5.18
2	8.01	5.73	48.0	5.21
3	8.00	5.70	48.1	5.21
4	8.00	5.73	48.1	5.26
5	8.06	5.74	47.9	5.22
6	8.09	5.66	47.9	5.24
7	8.09	5.65	48.0	5.30
平均值 \bar{x}	8.05	5.70	48.0	5.23

标准偏差 S	0.043	0.033	0.137	0.041
相对标准偏差 RSD(%)	0.5	0.6	0.3	0.8

8.2.3 再现性验证实验

9 家实验室使用 表 1 中 4 种标准物质以及 3 种不同的实际土壤样品对本方法进行了验证，各家实验室每个样品均测试 6 次，取平均值，结果见表 4。各实验室分别对 4 种标准物质中有机质进行了平行测试，准确度均在标准值的不确定范围内，各实验室分别对 4 种标准物质以及 3 种实际土壤进行了验证，统计的室内相对标准偏差 RSD 范围内为：0.2%~3.8%，实验室内的极差符合规定，室间相对标准偏差 RSD 范围内为：1.8%~5.0%。

表 4：重铬酸钾外加热法实重现性技术验证数据（单位：g/kg）

样品	1 号	RSD (%)	2 号	RS D (%)	3 号	RS D (%)	4 号	RS D (%)	5 号	RS D (%)	6 号	RS D (%)	7 号	RS D (%)
实验室 1	8.04	0.5	5.71	0.5	48.0	0.3	5.22	0.5	30.6	0.3	22.8	0.3	31.5	0.2
实验室 2	7.96	2.2	5.94	1.2	48.6	0.8	5.60	3.1	29.9	0.6	22.1	0.4	31.5	0.7
实验室 3	8.01	1.4	5.67	3.1	47.8	0.3	5.37	2.1	30.5	0.8	22.1	1.1	31.4	0.4
实验室 4	8.08	2.5	6.08	3.8	45.3	1.0	4.93	2.6	30.7	2.1	23.8	2.6	31.8	2.4
实验室 5	7.54	3.1	6.03	2.2	48.1	1.0	5.56	1.7	30.6	0.6	22.9	0.8	31.0	0.6
实验室 6	8.28	1.0	5.98	2.7	47.1	0.4	5.65	2.6	29.9	0.6	22.2	1.0	31.5	1.1
实验室 8	8.30	0.5	5.63	3.5	46.4	0.7	5.22	2.9	28.6	0.8	20.4	1.5	30.0	0.8
实验室 9	8.09	2.9	6.07	3.4	46.4	0.4	5.40	2.6	28.9	0.6	20.5	1.8	31.4	1.4
实验室 10	7.92	1.6	5.71	2.9	46.0	1.3	5.47	2.8	28.5	0.9	21.7	1.8	30.5	1.2
试验室间平均值	8.02	/	5.87	/	47.1	/	5.38	/	29.8	/	22.1	/	31.2	/
实验室间标准偏差 SD	0.223	/	0.185	/	1.107	/	0.227	/	0.894	/	1.104	/	0.559	/

实验室间 RSD(%)	2.8	/	3.2	/	2.4	/	4.2	/	3.0	/	5.0	/	1.8	/
----------------	-----	---	-----	---	-----	---	-----	---	-----	---	-----	---	-----	---

8.3 高温燃烧法技术验证

8.3.1 仪器设备和标准物质

高温燃烧法适用于酸性土壤有机质的测定。参与的技术验证的实验室包括实验室3，实验室5，实验室6，实验室7，实验室9，实验室11，各实验室使用的仪器和标准物质见表5。

表 5：各实验室使用的仪器和标准物质

	仪器和检测器	检测器	标准物质
实验室 3	vario PYRO cube, 德国 Elementar 公司	TCD	乙酰苯胺
实验室 5	四川赛恩思仪器有限公司 SES-906	高频红外探测器	GSD-22、GSD-17、GSS-43、GSS-33、GSS-58、GSD-31、GSD-24
实验室 6	Elementar, vario PYRO cube	TCD	GBW(E)070333 (ASA-12)
实验室 7	elementar Vario MACRO	TCD	ASA-1b、ASA-5b、GSS-51、GSS-65
实验室 9	elementar、UNICUBE	TCD	磺胺
实验室 11	德国元素 Vario PYRO cube	TCD	乙酰苯胺、GSS-66、GSS-1a、sandy

8.3.2 正确度和室内精密度验证实验

中国农业科学院农业资源与农业区划研究所依据表 1 所列的两个标准物质及一个实际样品，实施了方法的正确度验证实验与室内精密度测试，并将

详细结果记录在表 6 中。经对测试结果进行分析，得出以下结论：两种标准物质的测试结果均处于其标准值不确定度区间范围内，这充分验证了采用高温燃烧法测定土壤有机质的结果具有精确性和可靠性。此外，针对两个标准物质及一个实际样品开展的室内精密度测试，所得相对偏差分别为 0.75%、3.04%及 0.68%。

表 6：高温燃烧法正确度与精密度验证数据（单位：g/kg）

	3 号	4 号	6 号
结果 1	46.4	5.00	22.8
结果 2	46.0	4.83	22.6
结果 3	45.9	4.65	22.6
结果 4	46.7	4.65	22.8
结果 5	45.9	4.65	22.4
结果 6	46.4	4.65	22.4
标准值±不确定度	46.8±1.9	5.3±0.6	/
平均值 X	46.2	4.74	22.6
标准偏差 S	0.34	0.14	0.15
相对标准偏差%	0.75	3.04	0.68

8.3.3 再现性验证实验

6家实验室采用了表 1 所列出的两种酸性土壤标准物质以及一种不同的酸性实际土壤样品，对本方法进行了验证。各实验室针对每个样品均进行了六次测试，并取其平均值，具体结果参见表 7。同时，各实验室分别对两种标准物质中的有机质进行了平行测试，测试结果的准确度均处于标准值的不确定

范围之内。此外，各实验室还分别对两种标准物质以及一种实际土壤进行了验证，实验室内的极差符合相关规定，室间相对标准偏差（RSD）的范围为1.4%至6.12%。

表 7：高温燃烧法正确度与精密度验证数据（单位：g/kg）

	3 号	4 号	6 号
实验室 3	46.2	4.74	22.6
实验室 5	47.9	5.47	23.2
实验室 6	46.8	5.00	22.8
实验室 7	46.6	4.7	22.5
实验室 9	47.5	5.19	23.4
实验室 11	47.5	4.89	23.1
标准值±不确定	46.8±1.9	5.3±0.6	/
平均值	47.1	5.00	22.9
标准偏差	0.657	0.305	0.353
相对标准偏差%	1.40	6.12	1.54

8.4 焦磷酸钠-氢氧化钠浸提-比色法技术验证

本方法主要是参考熊田法土壤腐殖质的测定方法，提出了土壤有机质测定-分光光度法的检测方案。不同于传统的土壤有机质测定的标准方法，该方法依据腐殖质是土壤有机质的主要组成，提出用碱性溶液浸提测定土壤有机质，该方法准确度高、操作安全、效率高并且减少环境污染。适用于有机质含量在10%以下的土壤样品，基本上涵盖了我国所有类型的耕地土壤。

验证了有机质溶液浓度和吸光度关系曲线遵从朗伯比尔定律，公式为朗伯比尔定律的变体，验证数据表明，该方法在吸光度0~0.8（有机质含量8

g/kg~82.6 g/kg) 之间线性关系很好, 平均相对误差大约在 3%, 符合检测要求。

鉴于溶液浓度(包括高浓度与低浓度的偏离)、组分变化以及仪器条件等多种因素的影响, 可能会导致曲线的斜率和截距产生一定程度的偏差。为深入验证该方法的适用性与准确性, 本次试验精心选取了 50 个土壤样品, 涵盖了不同土壤类型、不同利用方式以及有机质含量高低不等的样本(包括高、中、低三种水平)。对这些样品, 我们分别采用了重铬酸钾容量法和分光光度法进行土壤有机质含量的测定, 以进行大样本的方法比对。结果显示, 分光光度法测得的土壤有机质含量与重铬酸钾容量法测得的结果相比, 其相对误差在±20%以内, 充分证明了分光光度法的可行性与可靠性。

分别对主要方法条件(试样粒径、固液比、振荡时间和频率、静置时间)进行试验论证和数据统计分析, 确定了本方法的最优条件: 用分光光度法进行土壤有机质测定, 土壤粒径为 2 mm、振荡时间为 3 min、振荡频率为 160 r/min、振荡后静置时间为 10 min 再过滤, 上机测定。

已完成方法参数的确定。对方法检出限、定量限、检测上限、正确度和精密度进行验证分析, 结果表明: 本方法的检出限为 0.3 g/kg, 定量限为 0.8 g/kg, 测定上限为 100 g/kg, 相对标准偏差≤4.25%, 日内检测 4 个土样的相对标准偏差范围在 0.79%~3.8%之间, 日间检测 4 个土样的相对标准偏差范围在 3.45%~8.64%之间, 相对误差在-5.7%~3.2%之间, 符合要求。

为确保标准的广泛适用性, 购买了 7 个标准土样, 征集了全国各地有代表性的土壤样品共计 243 份进行验证试验。其中, 标准土壤样品有 SAS-4(长春黑土)、SAS-6(河南潮土)、SAS-9(广西赤红壤)、ASA-7a-cz(黑龙江黑土)、ASA-1b-cz(吉林水稻土)和 ASA-5b-cz(江西红壤)和 GBW07495(宁夏灌淤土)。征集土壤样品时兼顾了土样来源的地域分布、耕地利用方式(水田、旱地、水浇地)和有机质含量(高、中、低)水平。土壤样品涵盖了东北、华北、西北、华中、华南等地域分布, 包括黑土、水稻土、潮土、褐土、黄壤等主要土壤类型。按照耕地利用方式分类, 其中水田土壤样品占 29.8%, 旱地占 34.1%, 水浇地占 37.1%。有机质含量分布在 6.5 g/kg~82.6 g/kg 范围

内，其中在 20 g/kg 以下的土壤样本占 53.9%，20 g/kg~50 g/kg 的占 42.1%，50 g/kg 以上的占 4%。

通过对 228 份不同土壤类型、不同利用方式、高中低含量不同的有机质土壤进行检测，用分光光度法和重铬酸钾容量法测定有机质含量，数据通过差异显著性 F 检验， $p > \alpha (0.05)$ ，证明两种方法对测定结果无显著差异。两种方法的检测结果配对差值范围在 -11.1 g/kg~8.5 g/kg 之间，相对误差范围在 -19.5%~19.9% 之间，均在 $\pm 20\%$ 之内。相对误差在 $\pm 5\%$ 之间的样品有 63 个，占总数的 27.6%；在 $\pm 10\%$ 之间的样品有 121 个，占总数的 53.1%；在 $\pm 15\%$ 之间的样品有 177 个，占总数的 77.6%。

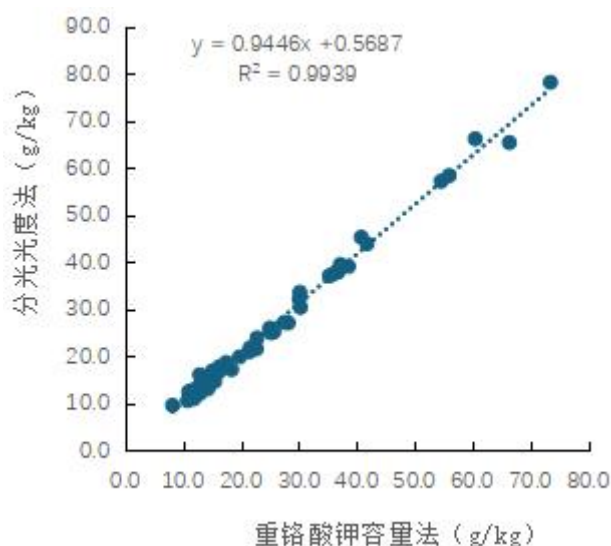


图1：重铬酸钾容量法和分光光度法测定土壤有机质含量的相关关系

9、与现行法律、法规、标准的协调性

目前，我国尚未制定关于土壤有机质及土壤碳酸盐含量测定的国家标准。在行业标准方面，存在农业行业标准（NY/T 1121.6-2006）和林业行业标准（LY/T 1237-1999），然而，由于这些标准发布时间较早，不可避免地存在一些与当前技术发展不相适应之处。尽管如此，这些行业标准与本项目标准中的总体原理和基本操作方法仍保持一致。

10、以国际标准为基础的起草情况

本标准在起草过程中未采纳引进的国际标准，其制定的国家标准原理与国际标准保持一致，但内容更为全面，更贴合我国实际推广应用的需求。本标准的制定符合《中华人民共和国标准化法》及《国家标准管理办法》的相关规定。

11、重大分歧意见的处理经过和依据

在编写过程中无重大分歧意见。

12、涉及专利的有关说明

本标准不涉及相关专利。

13、实施标准的要求，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

本标准系检测类标准，未涵盖涉及国家安全、人体健康与人身财产安全保护、环境质量要求等相关领域的强制性地方标准或强制性条文。

14、对标准贯彻的建议

本标准规定了土壤有机质的测定方法，是土壤学研究中的一项基础性标准。该标准的实施，将对土壤学的研究工作产生重要的指导作用。为此，建议标准编制组负责组织标准的宣传贯彻工作，并向相关方面提供必要的技术咨询服务。

15、其他应当说明的事项。

无。