
国家标准

《土壤硅的测定》

Determination of silicon content of soil

编制说明

(征求意见稿)

《土壤硅的测定》编制工作组

二〇二六年三月

项目名称：土壤硅的测定

计划编号：20250657-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 蒋倩

技术委员会：全国土壤质量标准化技术委员会 (SAC/TC 404)

联系电话：025-86881167

邮箱：qjiang@issas.ac.cn

目 录

一、工作简况.....	2
1.1 任务来源.....	2
1.2 制定背景.....	2
1.3 起草过程.....	3
二、国家标准编制原则、主要内容及其确定依据.....	5
2.1 编制原则.....	5
2.2 国内外标准分析.....	6
2.3 主要研究内容.....	6
2.4 主要内容确定依据.....	7
三、方法验证实验.....	15
3.1 方法检出限和定量限.....	15
3.2 离群值剔除.....	16
3.3 精密度.....	23
3.4 正确度.....	24
3.5 实验室间重复性与再现性.....	25
3.6 数据处理.....	26
3.7 误差分析.....	27
3.8 预期社会效益.....	27
四、采用国际标准和国外先进标准的情况.....	27
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.....	27
六、与有关法律、行政法规及相关标准的关系.....	28
七、重大分歧意见的处理经过和依据.....	28
八、涉及专利的有关说明.....	28
九、实施国家标准的要求等措施建议.....	28
十、其他应当说明的事项.....	28

一、工作简况

1.1 任务来源

根据国家标准化管理委员会 2025 年第二批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知（国标委发〔2025〕7 号），2025 年 02 月 28 日下达了制定《土壤硅的测定》国家标准（计划号：20250657-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，主要起草单位为中国科学院南京土壤研究所等。

1.2 制定背景

1.2.1 背景情况

土壤中硅是地壳中含量第二丰富的元素，作为土壤矿质全量的组成之一，不仅直接影响土壤的理化性质、矿物风化过程和养分循环，还是植物生长发育所需的必需元素之一。硅元素对提升植物光合作用效率、增强抗逆性、提高作物产量具有重要作用，同时其含量与形态分布与生态环境质量密切相关，是土壤质量评价、耕地地力等级划分及农业生产指导的重要指标之一。在农业生产中，硅含量直接关系到作物生长和农产品品质，准确测定土壤全硅和有效硅含量，可为合理施用硅肥、优化施肥方案、提升耕地地力提供科学依据，助力粮食安全保障和农业可持续发展。在生态环境领域，土壤硅的形态转化与迁移对研究土壤风化、水土流失及重金属污染修复具有重要参考价值，可为生态环境质量评价提供关键数据支撑。

当前土壤硅的测定存在行业标准方法碎片化、适用性和先进性不强等突出问题。如，农业与林业分别有测定有效硅标准，环境行业有碱熔测定全硅的方法。这些行业标准的壁垒导致土壤硅测定数据的重复性与可比性差。传统碱熔法需铂金坩埚与高温熔融，周期长、费用高，无法满足全国土壤普查、调查等大批量、多指标同步检测的实际需要。各类检测机构、科研单位、农业技术推广部门在开展土壤检测工作时，亟需统一、规范的测定方法，解决结果差异大、数据不可比对的问题。因此，我国土壤硅的测定缺乏统一的国家层面的规范，科学并规范的

去解决诸多问题。

制定《土壤硅的测定》国家标准，是补齐土壤质量检测标准短板、规范检测技术、提升数据质量，实现农业、环境、地质等领域检测结果互认共享。既是解决现实检测难题的迫切需要，也是支撑国家耕地保护、粮食安全与生态文明建设的基础性制度保障，具有显著的必要性、紧迫性与深远意义。

1.2.2 拟解决的主要问题

对于土壤硅的测定方法，目前国内外标准(LY/T 1253-1999、HJ 974-2018 等)内容存在较大差异性，有的发布时间距今超过十年，且行业标准间存在一些重复交叉。行业标准中，全硅碱熔融预处理时，昂贵的铂金坩埚限制了其使用范围与适用地点，不利于广泛推广适用。有效硅的浸提和比色温度等实验操作步骤不明确，导致样品检测效率低、结果对比性差等。由于目前行业标准的现状，出现了行业间实验数据的重复性和互认性较差，急需制定国家标准，完善现有方法，创新高效的方法，推进土壤硅检测方法的标准化。

基于前期调研与预实验基础，以土壤标准样品/标准物质和实际样品为研究对象，通过实验室内或实验室间开展方法的验证与比对，本标准拟解决的主要关键技术问题：明确差异性并优选碱熔试剂及用量；明确采用性价比高的石墨坩埚与铂金坩埚碱熔处理的数据比对性；明确有效硅提取的振荡频率和振荡时间，以及比色制备的温度，等。本标准拟增强并提升方法中操作步骤与过程关键技术点的可操作性、指导性、科学性、先进性，制定出具备广泛适用的国家标准方法。

1.3 起草过程

1.3.1 成立标准编制组

2025年2月，项目承担单位中国科学院南京土壤研究所组织成立了标准编制组，起草单位主要有10家，分别是中国科学院南京土壤研究所、农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心、农业农村部环境保护科研监测所、中国农业科学院农业资源与农业区划研究所、四川省耕地质量与肥料工作站、中国科学院亚热带农业生态研究所、江苏省中国科学院植物研究所、中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所、南京农业大学、江苏省质量和标准化研究院。参与标准方法验证实验的单位9家，其具体分工见表1。

表 1 主要参与单位及分工

单位名称	职责分工	方法验证编号
中国科学院南京土壤研究所	主持起草、组织研讨，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比对	01
农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心	参加标准起草、研讨及验证实验，提出修改建议	/
农业农村部环境保护科研监测所	参加标准起草、研讨及验证实验，提出修改建议	02
中国农业科学院农业资源与农业区划研究所	参加标准起草、研讨及验证实验，提出修改建议	03
四川省耕地质量与肥料工作总站	参加标准起草、研讨及验证实验，提出修改建议	04
中国科学院亚热带农业生态研究所	参加标准起草、研讨及验证实验，提出修改建议	05
中国科学院江苏省植物研究所	参加标准起草、研讨及数据统计分析，提出修改建议	/
中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所	参加标准起草、研讨及验证实验，提出修改建议	06
贵州大学	参加标准起草、研讨及验证实验，提出修改建议	07
江苏省质量和标准化研究院	参加标准起草、研讨，提出修改建议	/
苏州市百信环境检测工程技术有限公司	参加标准起草、研讨，提出修改建议	08
贵州谱尼测试技术有限公司	开展方法验证实验，提出修改建议	09

1.3.2 起草及实验阶段

从 2024 年申请标准制定开始，牵头单位中国科学院南京土壤研究所总览国内外标准方法的差异性，并开展方法确认与验证实验，完成全硅碱熔处理和有效硅提取的方法确认实验，以不同类型土壤标准样品/标准物质为研究对象，验证标准方法的可靠性，在此基础上撰写国家标准的起草稿。

2025 年 3~12 月，编制组结合方法验证数据情况进行论证商讨，优化部分实验比对方案，不断优化与完善标准方法，开展了大量的方法研究与比对工作，完善形成了标准草案。

2025 年 11 月 28 日组织召开《土壤硅的测定》国家标准线上与线下同步讨论稿研讨会。会上，牵头单位南京土壤研究所介绍讨论稿中优化、完善、以及提升的技术内容，标准的要素与构成，各起草单位专家分别对讨论稿做了讨论报告，经与会专家讨论交流后形成标准方法验证方案及作业指导书。其中，明确典型土壤类型作为《土壤硅的测定》国家标准方法验证样品，全硅标准样品/标准物质、

实际样品分别为 4 个、5 个（验证编号为 A1~A9），覆盖盐碱土、滩土、红壤、黑壤、栗钙土、黄棕壤、水稻土等，涉及高低含量范围（以 SiO₂ 计，33.75%~81.70%）。有效硅标准样品/标准物质、实际样品分别为 5 个、4 个（验证编号为 B1~B9），覆盖黄绵土、棕壤、红壤、黑土、灰潮土、栗钙土、水稻土、黄棕壤等，涉及较宽的含量范围（0.41~1.25 g/kg）。

2025 年 12 月~2026 年 1 月，组织 9 家实验室开展方法验证实验。

2026 年 1~2 月，汇总验证数据并进行统计与分析，撰写国家标准征求意见稿及编制说明。

1.3.3 征求意见稿阶段

2026 年 3 月，向全国土壤质量标准化技术委员会提交征求意见稿及编制说明。

二、国家标准编制原则、主要内容及其确定依据

2.1 编制原则

本标准的编写制定过程中，立足于分析方法成熟可靠，有广泛的应用基础，同时具备适用性、先进性、科学性、规范性原则。按照以下三个方面开展工作：首先，充分调研国内外有关硅检测方法和查阅大量文献资料，总览方法的异同；其次，开展大量的方法确认与对比验证研究，确定标准方法关键技术点的合理性；最后，在标准编制过程中，严格按照《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》（GB/T 6379.2-2004）、《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 4 部分：确定标准测量方法正确度的基本方法》（GB/T 6379.4-2006）、《化学分析实验室内部质量控制利用控制图核查分析系统》（GB/T 32464-2015）组织开展方法验证。按照《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/T 1.1-2020）和《标准编写规则 第 4 部分 试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）编写标准文本，确保标准的规范性。

2.2 国内外标准分析

目前，国内土壤全硅标准有林业标准 LY/T 1253-1999 和环境标准 HJ 974-2018，两个行业标准中碱熔试剂、高温温度与时间、溶解酸等前处理均存在不同。测定方法也存在不同，LY 采用传统的质量法与容量法，而 HJ 采用 ICP 法。与土壤有效硅相关的标准有林业标准 LY/T 1266-1999、农业标准 NY/T 1121.15-2006，以及地方标准 DB 63/T 1823-2020。各标准间差异如下：（1）适用范围不同 分别适用于森林土壤、酸中与弱碱土壤，以及土壤。（2）提取条件差异 LY 与 NY 采用恒温箱，每隔一小时用手摇动，而 DB 采用振荡箱在 150~180 r/min 与 10 min 条件下振荡 1 次。（3）比色实验条件不同 加入钼酸后放置时间与温度存在差异。

（4）测试方法不同 LY 与 NY 采用比色法，DB 采用 ICP 法。关于天然气与钢铁等中全硅的测试有 ISO 标准，但是没有查阅到土壤硅的相关规范方法。

本标准与国内现有相关标准关系：（A）、覆盖并适用于不同土壤类型。（B）全硅的熔融器皿兼容铂金干锅和石墨坩埚，利于推广使用。（C）、碱熔试剂包容性更强，试样可应需增加检测 Na 元素。（D）、提升有效硅提取和比色的操作性与指导性。

2.3 主要研究内容

前期，在实验室开展现行标准方法的比对验证实验，确认全硅的碱熔试剂及用量；确认采用石墨坩埚与铂金坩埚碱熔处理结果的对比性；确认碱熔处理可同时测试的其他矿质元素的实用性；确认有效硅提取的振荡频率及振荡时间；确认有效硅待测液体温度差异，等标准方法的关键点，综合考虑正确度、精密度以及 h/k 统计分析的结果来进行方法确认。

遵照本标准方法测定土壤硅，9 家验证实验室（表 1）开展标准方法验证实验，以全国多种土壤类型及含量水平的标准样品/标准物质与实际样品作为检测对象，依据 GB/T 6379.2-2004 、GB/T 32464-2015 对数据进行正确度与精密度统计分析，确保其具有科学性、可比性和适用性。

2.4 主要内容确定依据

在对国内外相关标准和文献资料调研的基础上，确定技术路线，并提出初步实验方案，进行实验室内的试验研究工作，编写完整的试验验证方案，组织实验室间进行方法验证对比，确认方法检出限与定量限、正确度和精密度。

土壤硅的测定方法确认内容包含两个部分：（一）土壤全硅的测定；（二）土壤有效硅的测定。

（一）土壤全硅的测定

2.4.1 碱熔试剂的确认

当前行业标准方法与经典农化分析中碱熔试剂的差异性，开展二种碱熔试剂对硅含量影响的验证实验。碱熔试剂分别采用碳酸锂-硼酸、碳酸钠-四硼酸锂-偏硼酸锂，以高、中、低含量的土壤样品为检测对象，对其熔融硅的结果进行对比。实验过程中，分别称取 0.6 g 碳酸锂-硼酸（质量比 1:2）、0.75 g 碳酸钠-四硼酸锂-偏硼酸锂（质量比 10:1:4）与 0.1 g 土壤样品在滤纸上混匀，包成小团后放入垫有石墨粉的石墨坩埚内，马弗炉 950℃ 熔融 30 min，降至约 600℃ 取出坩埚，铂金头镊子取出熔珠并放入 4% 硝酸溶液中超声溶解，所得结果见表 2。由表可知，碳酸锂-硼酸、碳酸钠-四硼酸锂-偏硼酸锂两种碱熔试剂的测定值与标准样品/标准物质的定值范围相符，两种碱熔试剂间测定结果无明显差异，其标准偏差范围分别为 0.18%~0.19%、0.05%~0.33%，正确度与精密度均能满足测试要求。因此，本标准中碱熔试剂碳酸锂-硼酸和碳酸钠-四硼酸锂-偏硼酸锂均可使用，也可满足碱熔融试样供 Na、P 元素等测试的需求。

表 2 不同碱熔试剂对全硅（以 SiO₂ 计）含量的影响（*n*=3）

样品	碳酸锂-硼酸 %	碳酸钠-四硼酸锂-偏硼酸锂 %	标准值 %
GSS-7a	33.61	33.66	33.73±0.35
标准偏差	0.18	0.33	
GSS-1a	56.22	56.70	56.60±0.46
标准偏差	0.26	0.25	
GSS-22	68.03	67.96	68.23±0.27
标准偏差	0.19	0.05	

2.4.2 碱熔试剂用量的确认

碱熔试剂的用量直接影响样品硅熔融的程度和后续仪器测定的稳定性。基于已确立的碱熔试剂，进一步开展了试剂用量对全硅含量影响的比对实验。以碳酸锂-硼酸为碱熔试剂，设置 0.4 g、0.6 g、0.8 g 三个梯度用量处理，对结果进行分析与对比，见图 1。由图可知，对于中低含量（低于约 60%）的样品，三种处理并没有显著差异。但是，经较低熔剂用量（0.4 g）处理的高含量样品 GSS-22 的结果存在偏低趋势，且与标准样品/标准物质的定值范围不符合，而采用较高熔剂用量（0.6 g 与 0.8 g）熔融处理的数据均在定值范围内。这种现象发生的原因可能是 0.4 g 熔剂不足以完全熔融高含量（约 70%）的土壤样品。并且，我们发现这一处理的样品经马弗炉灼烧后熔珠较小（直径约 5 mm），较难夹取。可见，较低质量碱熔试剂用量不是优先选项，但是较高质量熔剂 0.8 g 也存在一些不足。与 0.6 g 熔剂处理相比，其会引入更多的锂离子和硼酸根，盐分更高对电感耦合等离子体发射光谱仪的测定将产生更多的干扰。因此，0.6 g 熔剂可兼顾样品熔融完全和测定干扰较少，本标准中推荐 0.6 g 作为熔剂使用量。

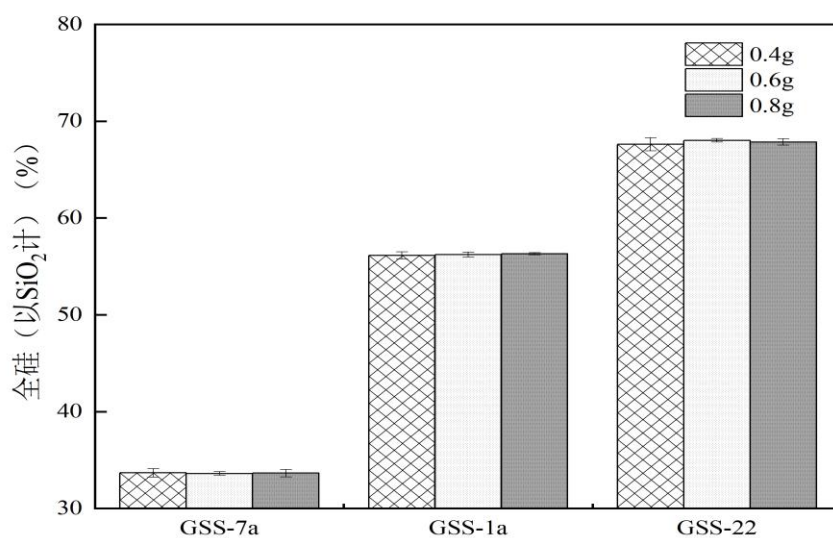


图 1 不同质量的碱熔试剂对全硅（以 SiO_2 计）含量的影响（ $n=3$ ）

2.4.3 石墨坩埚与铂金坩埚碱熔器皿的确认

现有行业标准中，价格昂贵的铂金坩埚器皿处理样品一定程度上限制了方法的推广使用。石墨粉+瓷坩埚在农化分析中早已被成熟使用，但由于实验操作与

步骤描述困难导致使用范围受到一些限制。目前，高纯石墨坩埚的产品化与高性价比，已完全具备等同铂金坩埚使用的条件。对此，组织开展石墨坩埚与铂金坩埚处理对结果的影响的验证与比对。实验中，按照相同前处理步骤，以高、中、低含量的 9 个标准样品/标准物质和实际样品为检测对象，编号 01、05 实验室均分别使用石墨坩埚和铂金坩埚 2 种熔融处理测定全硅含量，每个样品平行 6 次 ($n=6$)，收集共计 216 个数据，并统计分析处理间是否存在显著性差异。结果见图 2，样品 A1~A9 的全硅测定值分别符合正确度要求范围，其标准偏差范围为 0.24~1.48%，精密度符合分析方法的要求。t 检验统计显示，各样品和整体样品组的铂金坩埚与石墨坩埚的测定结果均无显著性差异 ($P>0.05$)。因此，在本标准中，熔融器皿可兼容使用石墨坩埚与铂金坩埚。

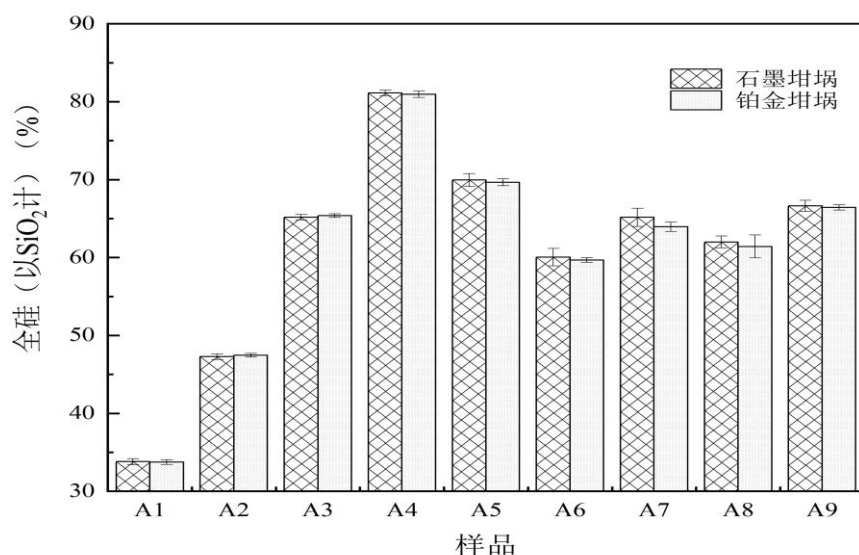


图2 不同碱熔器皿对全硅（以 SiO₂ 计）含量的影响 ($n=6$)

2.4.4 试样供其他元素测试的确认

土壤样品经碱熔试剂熔融处理后，试样既可用于全硅，又可供试于钙、镁、铁、铝、钾、钛等其他全量元素。在以上确认熔融器皿、熔融试剂等对硅影响的基础上，开展同一试样对于其他元素的适用性实验。实验中，以涵盖高、中、低含量梯度的 4 个标准样品/标准物质 (A1-A4) 为检测对象，每个样品平行 6 次，测定钙、镁、铁、铝、钾、钠、钛、锰、钒、锶、钡、磷共 12 种元素，汇总数

据共 288 个，见表 3。由表可知，与现有行业标准铂金坩埚熔融处理相比，石墨坩埚-碳酸锂硼酸熔融处理在各含量水平下 12 种元素的测定值与标准样品/标准物质的定值范围相符，其相对误差亦处于可接受范围。此外，较现有行业标准，我们发现本方法额外还适用于钠元素和磷元素的分析，并且在高中低三种含量水平下测定值与定值范围相符，相对误差范围-6.38%~0.84%，正确度和精密度均可以达到测试要求。这两个额外元素的测定，不但满足更多实验需求，而且提升方法的分析效率。因此，本标准中，明确试样也适用于钙、镁、铁、铝、钾、钠、钛、锰、钒、锶、钡、磷 12 种元素的测试。

表 3 土壤标准样品 / 标准物质中其他元素的准确度验证结果

元素	标准样品	标准值	测定平均值 ($n=6$)	RSD (%)	相对误差 (%)	定值 范围
Ca (以CaO计) (%)	A1	0.2	0.19	5.35	-4.41	/
	A2	6.48±0.10	6.49	0.39	0.11	符合
	A3	3.88±0.07	3.80	0.80	-1.98	符合
	A4	0.26±0.02	0.24	10.45	-6.85	符合
Mg (以MgO计) (%)	A1	0.31±0.02	0.30	0.84	-2.93	符合
	A2	2.98±0.13	2.97	0.30	-0.26	符合
	A3	1.78±0.03	1.74	0.28	-2.12	符合
	A4	0.35±0.02	0.34	1.11	-4.16	符合
Fe (以Fe ₂ O ₃ 计) (%)	A1	18.03±0.15	18.00	1.81	-0.17	符合
	A2	4.12±0.07	4.07	0.33	-1.09	符合
	A3	4.22±0.09	4.03	0.72	-4.43	符合
	A4	2.54±0.03	2.50	0.74	-1.67	符合
Al (以Al ₂ O ₃ 计) (%)	A1	27.39±0.50	27.90	0.57	1.87	符合
	A2	10.39±0.10	10.46	0.19	0.69	符合
	A3	11.91±0.19	11.85	0.32	-0.51	符合
	A4	7.77±0.14	7.82	0.70	0.67	符合
K (以K ₂ O计) (%)	A1	0.35±0.02	0.35	5.82	-0.53	符合
	A2	1.99±0.05	1.98	2.92	-0.51	符合
	A3	2.26±0.02	2.27	0.51	0.33	符合
	A4	2.03±0.04	2.02	0.44	-0.12	符合
Na (以Na ₂ O计) (%)	A1	0.1	0.11	12.12	11.37	/
	A2	8.99±0.26	9.07	1.23	0.84	符合
	A3	1.75±0.03	1.74	1.12	-0.70	符合
	A4	0.57±0.03	0.57	1.18	0.75	符合
Ti (%)	A1	2.06±0.10	2.04	1.09	-1.08	符合
	A2	0.33±0.03	0.34	0.52	3.89	符合
	A3	0.407±0.008	0.402	0.82	-1.26	符合
Mn (mg/kg)	A4	0.413±0.012	0.424	0.66	2.63	符合
	A1 (%)	0.19±0.01	0.20	0.84	6.09	符合
	A2	667±20	693	0.86	3.85	符合
A3	572±10	579	0.38	1.17	符合	

	A4	311±10	308	0.44	-0.84	符合
	A1	240±11	241	1.02	0.21	符合
V (mg/kg)	A2	82±7	83	1.50	1.02	符合
	A3	76±3	72	1.95	-5.01	符合
	A4	37±3	37	6.67	0.35	符合
	A1	37±5	36	1.62	-3.14	符合
Sr (mg/kg)	A2	435±13	435	0.64	0.06	符合
	A3	174±3	170	0.49	-2.38	符合
	A4	30±2	27	6.22	-10.65	符合
	A1	237±24	237	1.09	0.13	符合
Ba (mg/kg)	A2	356±17	352	1.18	-1.06	符合
	A3	492±15	458	0.60	-6.97	符合
	A4	457±11	421	0.99	-7.86	符合
	A1 (%)	0.21±0.02	0.21	1.40	-0.60	符合
P (mg/kg)	A2	706±24	679	2.76	-3.88	符合
	A3 (%)	0.16	0.15	2.51	-4.60	/
	A4	375±10	351	2.73	-6.28	符合

2.4.5 ICP 仪器测试参数及干扰元素的确认

2.4.5.1 光谱干扰

光谱干扰主要包括连续背景和谱线重叠干扰。目前常用校正方法是背景扣除法（根据单元素和混合元素试验确定扣除背景的位置及方式）和干扰系数法。也可以在混合标准溶液中采用基体匹配的方法消除其影响。

2.4.5.2 非光谱干扰

非光谱干扰主要包括化学干扰、电离干扰、物理干扰以及去溶剂干扰。通过适当的样品前处理方法（如稀释等）、使用内标法或标准加入法以及控制实验条件等措施，可有效减小非光谱干扰的影响。

2.4.5.3 波长校正与波长选择

选择合适的波长能有效规避背景干扰和光谱重叠问题。硅元素主要有 251.611 nm、288.158 nm、250.690 nm、251.432 nm、252.851 nm 等，其中 251.611 nm 灵敏度最高，来自其他元素的谱线重叠干扰较少，且该波长附近区域的等离子体背景发射较低且平稳，测量稳定性好，而 288.158 nm、250.690 nm 因灵敏度低于 251.611 nm 或易受到铁、铝等元素干扰。因此在硅的测试中建议首选 251.611 nm，或根据实际情况选择其他谱线。

2.4.5.4 仪器条件

汇总各验证单位在全硅测定中使用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）的关键参数，主要包括雾化器类型以及内标浓度、波动范围等信息，见表4。从表可看出，所有验证单位 ICP-OES 统一使用硅的特征谱线 251.611 nm 波长和径向观测，且校准曲线相关系数均大于 0.999。为了确保仪器测试过程的稳定性，采用内标校正基体效应和信号的漂移，8 家实验室使用了内标元素 Rh，其浓度大多分布在 2.5 mg/L~5 mg/L，仅有一家实验室低至 1 mg/L。由于含高盐分基体的试样易引起普通雾化器的堵塞，推荐设备配备耐高盐雾化器。除编号 02、03、06 实验室使用普通雾化器外，其余单位均使用了耐高盐雾化器。从内标波动范围看，普通雾化器的波动范围高于耐高盐雾化器的波动范围，这一现象表明后者稳定性有优于前者的趋势。标准中，建议光谱仪配备耐高盐雾化器，推荐使用 Rh 2.5 mg/L~5 mg/L 作为内标。

表 4 各单位 ICP-OES 仪器参数及内标相关信息

单位编号	测定波长	雾化器	观察模式	内标波动范围	内标浓度	校准曲线相关系数
01	251.611	耐高盐雾化器	径向	0.99-1.05	2.73	1.0000
02	251.611	普通雾化器	径向	/	/	0.9999
03	251.611	普通雾化器	径向	0.82-1.20	5.00	0.9999
04	251.611	耐高盐雾化器	径向	0.98-1.05	2.50	1.0000
05	251.611	耐高盐雾化器	径向	1.02-1.07	2.83	1.0000
06	251.611	普通雾化器	径向	0.87-1.09	1.00	0.9999
07	251.611	耐高盐雾化器	径向	0.94-1.02	4.00	0.9999
08	251.611	耐高盐雾化器	径向	0.93-1.20	3.00	0.9999
09	251.611	耐高盐雾化器	径向	1.08-1.16	3.00	0.9996

不同型号的仪器最佳测试条件存在不同，应根据仪器说明书要求优化仪器测试条件。仪器参考测定条件见表 5。

表 5 ICP-OES 仪器参数参考表

仪器参数	参数设置
RF功率 (kW)	1.2
观察模式	径向
雾化器流量 (L/min)	0.7
等离子体气流量 (L/min)	12
辅助气流量 (L/min)	1.0

（二）土壤有效硅的测定

2.4.6 振荡频率的确认

现有标准中，有效硅的前处理描述指导性差且不利于批量样品的处理。恒温振荡箱可同时满足设置温度恒定与间隔摇匀的实验需求，并且在实验室的其普及性高，可被应用到有效硅的提取处理中。提取效率对于有效硅含量至关重要，其影响因素主要涉及该设备的振荡频率、振荡时间等设置参数。为了增强标准中此实验环节操作的指导性与适用性，在实验室内开展方法比对实验，以高、中、低含量的标准样品/标准物质江西九江水稻土（GBW07415b，ASA-4b）、吉林通化棕壤（GBW07412b，ASA-1b）、栗钙土（GBW(E)070354，ASA-19a）为检测对象，分别采用不同振荡频率进行浸提，提取结果存在趋势性差异，见表 6。据表可知，150 r/min、180 r/min、210 r/min 三种振荡频率的标准偏差范围分别为 0.02~11.87、0.03~15.76、0.01~7.81，均为合理范围。对于高含量样品，较高频率处理的精密度有更优趋势。同样，该处理的测定值与标准物质的定值范围相符，正确度也能满足实验需求。但是，其他两个较低振荡频率对于低含量样品提取结果均偏低，且远低于标准物质的定值范围。因此，标准中，采用振荡频率 210 r/min 更为合理。

表 6 振荡频率对有效硅含量的影响

频率	150 r/min	180 r/min	210 r/min	参考值
ASA-4b (g/kg)	0.386	0.597	1.005	1.21±0.16 g/kg
标准偏差	0.02	0.03	0.01	/
ASA-1b (g/kg)	0.263	0.396	0.558	0.66±0.11 g/kg
标准偏差	0.02	0.07	0.01	/
ASA-19a (mg/kg)	209.4	252	346	427±34 mg/kg
标准偏差	11.87	15.76	7.81	/

2.4.7 振荡时间的确认

在确立振荡频率后，需进一步确认振荡时间对有效硅提取效率的影响，接下来开展了实验室内方法比对实验。以高、中、低含量的标准样品/标准物质物质广东花都灰潮土（GBW07417b，ASA-6b）、黑龙江庆安黑土（GBW07458a，ASA-7a）、陕西洛川黄绵土（GBW(E)070341，ASA-20）为检测对象，分别设置不同振

荡时间 1、3、5、7、10、15min 处理测定有效硅，结果详见表 7。据表可知，随着振荡时间的增加，高中低含量的样品的测定值变化规律存在细微差异，有持续增加趋势，有增加至峰值回落的现象。综合考虑测定值与参考值的相符程度，以及合理的精密度范围，标准中，采用振荡时间 10 min 为更合理。

表 7 振荡时间对有效硅含量的影响

时间	1 min	3 min	5 min	7 min	10 min	15 min	参考值
ASA-6b g/kg	1.048	1.044	1.059	1.062	1.089	1.057	1.25±0.17 g/kg
标准偏差	0.009	0.023	0.002	0.005	0.013	0.038	/
ASA-7a g/kg	0.853	0.861	0.867	0.874	0.881	0.934	0.86±0.12 g/kg
标准偏差	0.012	0.030	0.002	0.004	0.006	0.004	/
ASA-20 mg/kg	369	376	374	387	400	406	408±54 mg/kg
标准偏差	5.66	9.38	5.02	3.39	2.70	0.64	/

2.4.8 待测液制备温度的确认

为了明确比色法中待测液制备温度对于有效硅含量的影响，开展了实验室内方法比对确认实验。以高、中、低含量的标准样品/标准物质江西九江水稻土（GBW07415b, ASA-4b）、吉林通化棕壤（GBW07412b, ASA-1b）、新疆石河子栗钙土（GBW07459a, ASA-8a）为检测对象，分别在不同温度 25℃、30℃、35℃ 下制备待测液，结果存在趋势性差异，详见表 8。与 25℃ 处理结果相比，30℃ 和 35℃ 处理的测定值与参考值范围相符，正确度更好。三种温度制备有效硅含量的标准偏差均满足试验需求，精密度良好。标准中，明确 30~35℃ 为样品比色的制备温度范围并建议采用水浴来实现。

表 8 待测液温度对有效硅含量的影响

温度	25℃	30℃	35℃	参考值g/kg
ASA-4b g/kg	0.987	1.085	1.160	1.21±0.16
标准偏差	0.004	0.006	0.003	/
ASA-1b g/kg	0.553	0.625	0.680	0.66±0.11
标准偏差	0.002	0.003	0.007	/
ASA-8a g/kg	0.375	0.472	0.494	0.49±0.08
标准偏差	0.028	0.002	0.004	/

三、方法验证实验

3.1 方法检出限和定量限

中国科学院南京土壤研究所（编号 01）牵头组织农业农村部环境保护科研监测所（编号 02）、四川省耕地质量与肥料工作站（编号 04）、中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所（编号 06，仅参加全硅）、贵州大学（编号 07，仅参加有效硅）、苏州市百信环境检测工程技术有限公司（编号 08）、贵州谱尼测试技术有限公司（编号 09），进行了全硅和有效硅的方法检出限及定量限的测定，结果见表 9~10。

根据《GB/T 27417-2017》中 5.4 方法检出限及定量限计算规则：按照样品分析的步骤，进行 11 次独立样品空白试验，计算 11 次平行测定的平均值和标准偏差 S ，方法检出限 $MDL=空白平均值+3S$ ，方法定量限 $MQL=空白平均值+10S$ 。当称样量为 0.1 g、定容体积为 500 mL 时，全硅（以 SiO_2 计）方法检出限为：0.10%，定量限为：0.22 %。当称样量为 10.0 g、定容体积为 50 mL 时，有效硅方法检出限为：2.5 mg/kg，定量限为：4.4 mg/kg。

表 9 土壤全硅（以 SiO_2 计）的检出限和定量限汇总表

实验室 i	01	02	04	06	08	09
1	0.06	0.08	0.18	0.05	0.01	0.04
2	0.07	0.08	0.15	0.04	0.04	0.04
3	0.03	0.08	0.02	0.04	0.05	0.04
4	0.02	0.08	0.01	0.04	0.02	0.03
5	0.04	0.08	0.05	0.04	0.03	0.04
6	0.07	0.08	0.03	0.03	0.01	0.03
7	0.05	0.08	0.06	0.03	0.01	0.05
8	0.03	0.08	0.04	0.04	0.05	0.03
9	0.04	0.08	0.04	0.04	0.00	0.03
10	0.03	0.08	0.07	0.03	0.00	0.03
11	0.03	0.09	/	0.03	0.03	0.04
测定结果						
平均值 \bar{x} (%)	0.04	0.08	0.07	0.04	0.02	0.03
标准偏差 S	0.02	0.00	0.05	0.01	0.02	0.01
方法检出限 MDL(%)	0.09	0.09	0.23	0.04	0.08	0.05
方法定量限 MQL(%)	0.20	0.11	0.60	0.12	0.21	0.09
平均方法检出限 MDL(%)			0.10			
平均方法定量限 MQL(%)			0.22			

表 10 土壤有效硅的检出限和定量限汇总表

实验室 <i>i</i>	01	02	04	07	08	09	
1	2.000	4.500	0.400	0.900	0.600	0.355	
2	1.000	5.000	0.400	1.500	0.600	0.355	
3	2.000	4.500	0.400	1.800	0.300	0.650	
4	1.000	5.000	1.000	1.500	0.600	0.945	
5	2.000	4.500	1.200	1.200	0.600	0.650	
测定 结果	6	1.800	4.500	0.800	1.200	0.600	0.355
	7	2.300	5.000	1.200	1.200	0.300	0.650
	8	1.700	4.500	1.000	1.200	0.600	0.945
	9	2.400	5.000	0.800	1.500	0.600	0.650
	10	2.200	4.500	0.600	1.500	0.600	0.355
	11	2.300	5.000	1.000	0.900	0.600	0.650
平均值 \bar{x} (mg/kg)	1.88	4.73	0.80	1.31	0.55	0.60	
标准偏差 <i>S</i>	0.49	0.26	0.31	0.28	0.12	0.22	
方法检出限 MDL(mg/kg)	3.34	5.51	1.73	2.14	0.91	1.26	
方法定量限 MQL(mg/kg)	6.74	7.34	3.90	4.08	1.76	2.81	
平均方法检出限 MDL(mg/kg)				2.5			
平均方法定量限 MQL(mg/kg)				4.4			

3.2 离群值剔除

按照国标 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》，验证实验结果是由 9 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。对于土壤全硅和有效硅，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一致性评估，统计量大于 1% 临界值则认为是离群值。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。表 11~12 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。

3.2.1 曼德尔统计结果及分析

表 11 为土壤全硅数据汇总表，实验室间的一致性评价即 *h* 图表明，实验室

02 在水平 A1、实验室 08 在水平 A5 的统计量超出了 5%临界值，实验室 06 在水平 A6 的统计量超出了 1%临界值，且以上统计量均为负值，表明结果相对整体偏低，而实验室 07 在水平 A2、A3 结果整体偏高，表现为超出 5%临界值，实验室 02 在水平 A7 的统计量超出了 1%临界值且为正值。实验室内统计 k 图显示，实验室 03、08 在多个水平出现了超出临界值 1%的情况，实验室 07 有一个水平超出临界值 1%，说明实验室标准差大导致数据重复性有差异，待进行柯克伦单侧离群检验考虑是否剔除。

表 11 土壤全硅（以 SiO₂ 计）验证数据汇总表（ $n=6$ ）

实验室 i	平行次数	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
01	1	33.68	47.47	65.43	80.54	69.44	59.56	64.44	62.82	66.53
	2	33.48	47.49	64.92	80.29	70.64	59.10	64.88	63.03	66.70
	3	33.98	47.08	65.38	80.63	69.29	59.77	64.59	62.44	66.46
	4	33.44	47.48	64.94	80.81	69.95	59.92	64.01	62.75	66.41
	5	33.44	47.29	65.62	81.32	69.90	59.35	64.26	63.16	66.31
	6	33.27	47.25	65.73	81.02	69.01	60.07	64.50	62.77	66.92
02	1	31.70	48.50	65.70	83.90	69.44	62.30	71.10	62.30	63.25
	2	31.50	47.00	65.50	84.20	70.91	62.83	70.92	63.50	63.13
	3	32.60	47.50	63.90	82.56	69.56	63.05	71.21	63.87	62.90
	4	32.80	47.70	66.30	82.75	69.67	62.38	70.71	62.24	63.56
	5	32.30	47.40	65.70	82.69	69.27	62.72	71.03	62.35	63.75
	6	31.40	47.50	65.10	83.17	70.12	63.16	71.06	62.38	62.76
03	1	33.76	46.39	65.15	82.35	72.18	61.34	63.31	61.31	62.37
	2	33.74	47.47	64.75	74.59	71.53	60.46	63.12	60.69	61.25
	3	33.90	47.57	64.19	80.25	65.73	61.74	64.06	60.32	62.35
	4	32.63	46.19	65.10	79.02	72.98	61.96	63.39	58.70	61.62
	5	33.61	47.21	64.76	81.61	67.37	60.53	63.08	57.81	61.96
	6	33.03	44.65	64.99	78.87	71.36	57.22	63.52	59.91	61.91
04	1	33.73	46.35	66.64	83.97	69.65	59.91	65.70	62.64	67.05
	2	32.72	47.26	66.01	80.07	69.81	59.77	66.22	62.27	67.61
	3	33.61	46.58	65.19	83.19	68.99	59.93	65.56	60.68	68.22
	4	33.72	46.84	64.94	81.91	68.41	61.68	65.76	61.65	67.16
	5	33.99	47.04	65.40	78.73	69.61	60.80	65.05	61.95	68.12
	6	32.78	47.52	65.52	80.65	68.92	60.06	66.24	60.87	67.91
05	1	34.06	47.61	65.37	81.45	70.20	59.62	62.99	59.13	65.99
	2	33.59	47.73	65.83	81.75	69.55	60.19	63.20	60.59	66.50
	3	33.82	47.44	65.10	81.00	69.70	59.77	63.82	59.49	66.10
	4	33.69	47.98	65.03	80.47	69.41	59.29	63.81	60.63	66.91
	5	34.34	47.19	65.67	81.12	69.56	59.74	63.35	59.96	65.81
	6	34.14	47.37	65.34	80.92	69.17	59.77	63.36	60.18	66.42
06	1	33.26	47.67	65.89	82.44	68.19	54.49	61.87	62.89	67.23
	2	33.88	47.42	65.78	82.35	68.23	54.28	61.98	63.09	67.58
	3	34.12	47.59	65.90	82.26	68.30	54.02	61.78	63.01	67.57

	4	34.44	47.65	65.71	82.32	68.26	54.56	61.89	63.21	67.54
	5	34.45	47.42	65.50	82.66	68.27	54.19	61.83	63.14	67.42
	6	34.67	47.40	65.50	82.52	68.20	54.06	61.86	62.45	67.46
07	1	33.26	49.83	64.15	83.47	69.82	60.65	66.91	62.62	69.40
	2	33.97	47.86	67.87	81.09	72.05	61.73	67.44	59.60	69.63
	3	33.97	48.86	67.37	80.68	68.97	60.18	68.11	62.47	68.63
	4	34.01	49.44	68.15	79.72	70.71	60.96	67.45	62.64	69.75
	5	34.17	49.57	66.75	80.91	69.08	61.82	67.70	62.02	69.52
	6	33.80	47.59	66.73	79.56	68.63	60.18	67.53	61.91	69.47
08	1	34.36	47.73	65.28	81.94	67.79	59.97	65.19	61.92	63.56
	2	34.12	47.24	65.15	81.60	67.65	59.97	65.49	62.23	65.48
	3	34.45	47.33	64.55	81.15	67.81	59.08	65.55	61.67	63.93
	4	34.74	47.02	65.69	80.97	68.51	58.88	64.74	63.21	64.84
	5	32.47	48.13	64.79	82.42	67.51	58.00	64.66	60.84	66.22
	6	32.30	46.51	66.60	83.45	65.78	59.12	65.16	61.78	65.70
09	1	32.41	46.74	64.77	80.70	68.10	58.40	64.05	58.97	64.19
	2	32.96	46.12	64.19	80.66	69.04	59.15	63.91	58.70	63.76
	3	32.64	46.41	64.40	80.16	68.46	58.80	63.09	59.19	64.02
	4	32.76	46.68	64.13	80.20	68.90	58.76	63.60	59.04	63.89
	5	32.46	46.40	64.40	80.28	68.90	58.85	63.73	58.51	63.42
	6	32.91	46.26	64.30	80.35	68.70	58.50	63.66	57.38	63.16

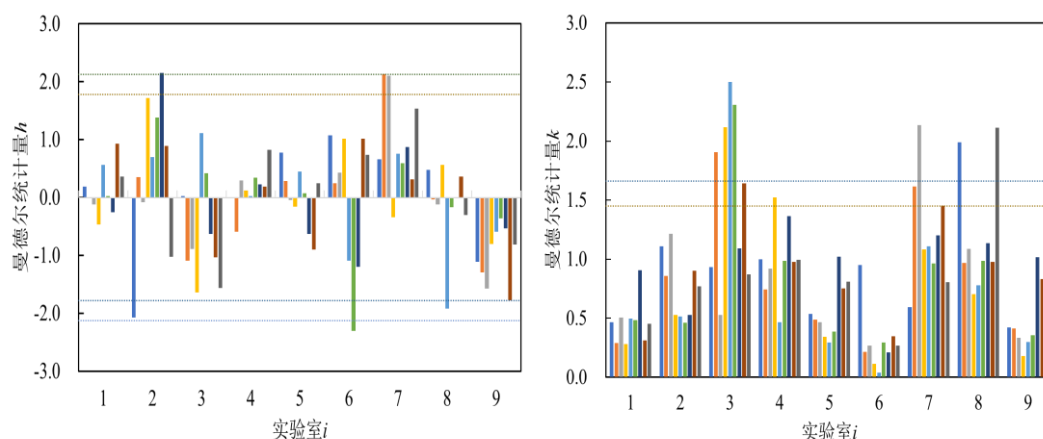


图3 实验室间土壤全硅的曼德尔统计量 h , k

表 12 为土壤有效硅验证数据汇总表，实验室间的一致性评价即 h 图表明，实验室 01、04 在水平 B6 的统计值处于歧离的范围且为正值，在水平 B7 的统计量超出了 1%临界值且为正值，表明结果相对整体偏高，实验室 03 在 B3 的统计值分别处于歧离的范围且为负值，标准样品/标准物质的测定值在定值范围 2S 内，表明结果相对整体偏低。实验室 04 在水平 B1 的统计值超出了 1%临界值且为负值，测定值在定值范围 2S 外，表明结果整体偏低，因此将此数据剔除。实验室内统计 k 图显示，实验室 02、07、08 在多个水平出现了超出临界值 1%的情况，

实验室 01 和 06 均有一个水平超出临界值 1%，说明实验室标准差大导致数据重复性有差异，待进行柯克伦单侧离群检验考虑是否剔除。

表 12 土壤有效硅验证数据汇总表 ($n=6$)

实验室 i	平行 次数	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
01	1	387.0	698.0	709.4	862.4	1101	244.9	467.9	224.1	300.5
	2	395.7	688.5	684.7	876.1	1106	243.9	457.0	221.1	294.0
	3	392.5	660.8	707.5	899.0	1102	239.9	455.6	218.2	284.3
	4	393.6	684.7	686.6	876.1	1100	244.9	465.1	218.2	298.3
	5	412.4	679.2	690.4	868.7	1087	243.9	454.3	225.0	297.2
	6	395.7	686.6	703.7	881.2	1087	245.9	455.6	214.3	290.7
02	1	369.8	567.0	637.5	830.6	1024	161.0	327.0	168.5	278.5
	2	376.1	583.7	641.5	833.4	1046	167.8	321.7	173.6	272.4
	3	362.7	578.9	626.0	823.1	1027	151.5	354.0	189.4	254.4
	4	381.1	579.0	630.8	822.5	1008	156.3	369.0	181.5	269.3
	5	365.1	561.6	621.7	808.4	1056	151.6	352.8	183.1	268.2
	6	365.8	585.5	625.1	821.9	1021	148.4	348.4	193.6	275.6
03	1	327.4	547.0	498.5	768.0	815.0	151.6	309.2	163.9	235.0
	2	327.4	551.5	490.9	765.0	804.4	149.3	319.8	173.0	229.0
	3	331.0	554.5	487.0	771.1	816.5	149.3	303.8	166.9	253.2
	4	326.5	559.1	504.4	772.6	821.0	147.8	321.2	169.0	228.8
	5	328.0	552.1	492.5	765.0	801.4	149.3	311.3	167.5	231.1
	6	327.2	558.9	497.0	762.0	805.9	149.3	317.4	164.5	230.5
04	1	201.2	629.0	533.0	847.0	1003	202.4	305.0	183.4	249.8
	2	222.8	624.0	584.0	908.0	966.0	208.2	292.2	186.0	248.2
	3	206.6	587.0	565.0	876.0	988.0	213.6	290.6	183.6	248.0
	4	213.4	607.0	580.0	874.0	962.0	213.8	309.4	182.6	247.8
	5	215.0	629.0	555.5	850.5	988.0	210.6	306.0	183.6	248.8
	6	213.4	605.0	589.5	863.0	962.5	217.6	298.8	190.0	256.2
05	1	373.7	684.9	671.5	900.6	949.1	200.8	352.5	179.8	256.8
	2	373.3	669.9	666.4	894.3	940.8	200.7	352.4	180.3	255.6
	3	372.7	679.2	666.8	892.4	939.2	200.8	351.8	180.2	252.9
	4	371.3	676.3	666.2	895.3	940.5	197.0	355.8	181.1	253.2
	5	371.0	675.2	673.8	899.4	939.4	200.8	352.5	180.8	253.4
	6	370.2	683.2	673.2	881.1	940.2	200.9	352.6	181.1	254.8
06	1	369.5	611.5	667.0	802.5	1058	197.0	367.0	224.5	299.5
	2	368.5	608.0	700.5	805.5	1128	195.0	358.5	225.5	296.0
	3	367.5	609.0	702.0	804.5	1128	194.5	357.0	221.5	303.5
	4	370.0	610.0	699.5	803.0	1139	188.0	358.0	219.0	304.0
	5	370.5	615.0	700.5	793.0	1143	191.0	364.0	223.5	320.0
	6	371.0	616.5	686.0	795.0	1143	191.5	363.5	225.0	320.5
07	1	395.9	550.2	653.5	863.2	999.2	192.2	358.7	149.0	217.3
	2	392.9	560.8	667.2	875.4	988.6	209.0	386.0	150.5	212.8
	3	389.8	559.3	636.8	797.9	967.3	196.8	393.6	149.0	220.4
	4	395.9	569.9	711.3	816.1	988.6	199.8	389.1	149.0	220.4
	5	394.4	560.8	638.3	805.5	968.8	204.4	381.5	149.0	211.3

	6	391.3	551.7	661.1	881.5	944.5	210.5	357.1	150.5	208.2
	1	358.8	652.2	617.8	797.4	1097	200.3	381.2	185.4	265.5
	2	354.3	604.3	604.3	785.4	1106	195.9	376.7	167.4	261.0
08	3	357.3	602.8	601.3	806.4	1094	194.4	367.8	180.9	229.5
	4	355.8	635.7	619.3	783.9	1083	198.9	373.7	182.4	267.0
	5	355.8	598.3	605.8	797.4	1103	188.4	382.7	186.1	256.5
	6	367.8	638.7	613.3	827.3	1091	191.4	376.7	177.9	223.6
	1	344.4	607.4	639.9	827.4	871.8	176.0	341.5	195.2	249.9
	2	341.5	602.9	632.5	837.8	858.5	183.4	332.6	183.4	254.3
09	3	347.4	592.6	626.6	820.1	862.9	187.9	350.3	180.5	260.2
	4	338.5	598.5	622.1	824.5	854.0	180.5	338.5	186.4	248.4
	5	345.9	604.4	613.3	814.2	855.5	179.0	353.3	187.9	257.3
	6	343.0	595.5	617.7	833.4	851.1	176.0	345.9	190.8	252.9

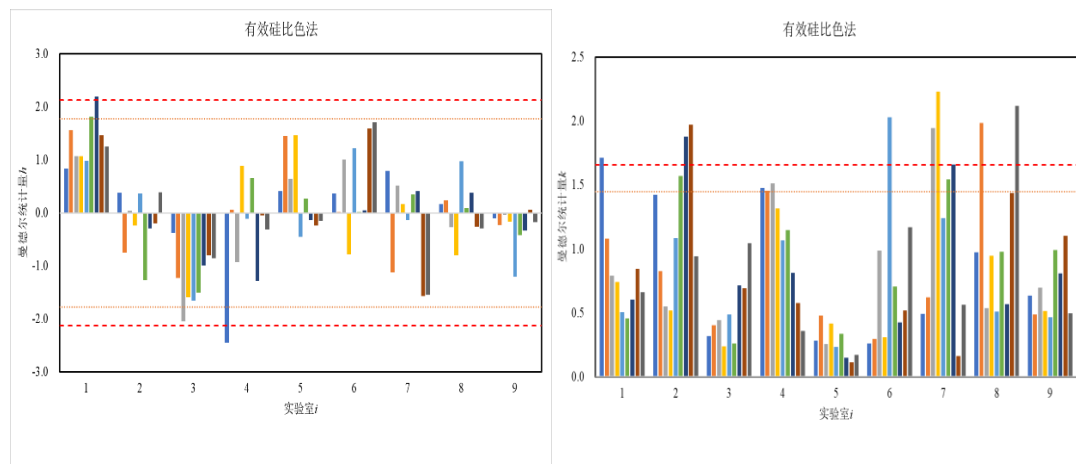


图4 实验室间土壤有效硅的曼德尔统计量 h , k

3.2.2 柯克伦与格拉布斯检验及数据剔除

由9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 ，统计量与实验室数和平行次数对应的临界值进行比较，剔除歧离值或临界值，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。

对于土壤全硅的分析结果，A1水平下实验室08、A2水平下实验室03、A3水平下实验室07、A4水平下实验室03、A5水平下实验室03、A6水平下实验室03、A9水平下实验室08的数据在实验室内一致性评价中 k 图和柯克伦检验结果均为离群，表明室内方差较高，A2水平下实验室07、A4水平下实验室04、07、A5水平下实验室07柯克伦检验均为离群，以上数据均剔除。A4水平下实

实验室 08 柯克伦检验显示为歧离，综合考虑其 h 图和 k 图均在歧离的范围以内，A8 水平下实验室 03 虽在 k 图检验中显示为歧离，但柯克伦检验通过，因此以上两组数据予以保留。

表 13 土壤全硅柯克伦检验结果

第一次检验									
S_{max} 实验室编号	08	03	07	03	03	03	04	03	08
样品编号	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
S_{max}	1.069	1.104	1.435	2.749	2.926	1.741	0.445	1.307	1.043
统计量 C	0.441	0.403	0.507	0.498	0.695	0.591	0.207	0.300	0.497
第二次检验									
S_{max} 实验室编号	02	07	02	04	07	04			04
样品编号	A1	A2	A3	A4	A5	A6			A9
S_{max}	0.596	0.937	0.816	1.979	1.300	0.745			0.490
统计量 C	0.245	0.486	0.332	0.515	0.449	0.265			0.218
第三次检验									
S_{max} 实验室编号		08		07	08				
样品编号		A2		A4	A5				
S_{max}		0.560		1.406	0.913				
统计量 C		0.338		0.535	0.284				
第四次检验									
S_{max} 实验室编号				08					
样品编号				A4					
S_{max}				0.916					
统计量 C				<u>0.489</u>					

注：加粗字体表示离群，下划线表示歧离。

对于土壤有效硅的验证数据进行柯克伦检验，B2 水平下实验室 04、08、B3 水平下实验室 04、07、B4 水平下实验室 07、B5 水平下实验室 06、B7 水平下实验室 02、07、B8 水平下实验室 02、B9 水平下实验室 08 的数据在实验室内一致性评价中 k 图和柯克伦检验结果均为离群或歧离，B4 水平下实验室 04、B8 水平下实验室 08 柯克伦检验均为离群，表明室内方差较高，以上数据均予以剔除。B1 水平下实验室 01、B3 水平下实验室 03、B6 水平下实验室 02、07、B7 水平下实验室 01 虽在 k 图检验中显示为歧离或离群，但柯克伦检验通过，数据予以保留。

表 14 土壤有效硅柯克伦检验结果

第一次检验									
S_{max} 实验室 编号	01	08	07	07	06	02	02	02	08
样品编号	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
S_{max}	8.597	22.908	27.278	37.543	32.517	7.237	17.869	9.408	19.007
统计量 C	0.326	0.437	0.420	0.552	0.457	0.274	0.392	0.431	0.499
第二次检验									
S_{max} 实验室 编号		04	04	04	07		07	08	06
样品编号		B2	B3	B4	B5		B7	B8	B9
S_{max}		16.778	21.224	22.153	19.871		15.816	6.867	10.482
统计量 C		<u>0.417</u>	0.438	0.429	0.315		0.504	<u>0.404</u>	0.303
第三次检验									
S_{max} 实验室 编号		01	06	08			04	09	
样品编号		B2	B3	B4					
S_{max}		12.463	13.854	15.949			B7	B8	
统计量 C		0.395	0.332	0.389			0.243	0.397	

注：加粗字体表示离群，下划线表示歧离。

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_l 。对于土壤全硅一个离群值观测情形，经检验发现实验室 06 在 A6 水平下的单元平均值为最小值且歧离，将其剔除后对同一水平其他 8 家实验室再次进行格拉布斯检验，未发现较大的实验室间变异。随后开展两个观测值的格拉布斯检验发现，不论是最大的还是最小的两个观测值都未表现出显著的离群特征。

表 15 土壤全硅格拉布斯检验结果

第一次一个离群值观测情形									
样品编号	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
G_p	1.073	2.129	2.106	1.499	1.160	0.831	1.802	1.123	1.425
G_l	2.077	1.291	1.570	1.746	1.772	<u>2.326</u>	1.464	1.654	1.714
第二次一个离群值观测情形									
样品编号	A6								
G_p	1.351								
G_l	1.449								
两个离群值观测情形									
样品编号	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
$G_{p-1,p}$	0.720	0.308	0.307	0.407	0.620	0.408	0.291	0.555	0.531
$G_{l,2}$	0.124	0.543	0.485	0.347	0.238	0.375	0.548	0.334	0.284

注：加粗字体表示离群，下划线表示歧离。

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_l 。对于土壤有效硅比色法一个离群值观测情形，经检验发现实验室 04 在 B1 水平下的单元平均值为最小值且离群，将其剔除后对同一水平其他 7 家实验室再次进行格拉布斯检验，未发现较大的实验室间变异。随后开展两个观测值的格拉布斯检验发现，不论是最大的还是最小的两个观测值都未表现出显著的离群特征。

表 16 土壤有效硅格拉布斯检验结果

第一次一个离群值观测情形									
样品编号	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
G_p	0.842	1.559	1.073	1.469	1.225	1.815	2.197	1.597	1.711
G_l	2.458	1.230	2.053	1.592	1.656	1.509	1.286	1.576	1.546
第二次一个离群值观测情形									
样品编号	B1								
G_p	1.290								
G_l	1.662								
两个离群值观测情形									
样品编号	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
$G_{p-1,p}$	0.424	0.270	0.653	0.473	0.603	0.425	0.254	0.244	0.283
$G_{l,2}$	0.297	0.554	0.207	0.499	0.327	0.374	0.578	0.508	0.507

注：加粗字体表示离群，下划线表示歧离。

3.3 精密度

在剔除异常值后，据 GB/T 6379.6-2009《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第 6 部分：准确度值的实际应用》中指出两个平行测定结果的相差临界值为标准差的 $\sqrt{2}f$ 倍，基于正态分布的假设，95%的概率水平下，即为标准差的 2.8 倍，由此计算出标准物质的平行测定临界相差和临界相对相差用以表征方法的精密度，详见表 17~18。其中，全硅： $\leq 65\%$ 时，平行测定的允许相对相差为 $\leq 4\%$ ；在 $>65\%$ 时，平行测定的允许相对相差为 $\leq 2\%$ 。有效硅：比色法平行测定的允许相对相差为 $\leq 7\%$ 。

表 17 土壤全硅方法标准差、临界相对相差结果分析

实验室 i	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
---------	----	----	----	----	----	----	----	----	----

01	0.25	0.17	0.34	0.36	0.58	0.37	0.30	0.25	0.22
02	0.60	0.50	0.82	0.69	0.60	0.35	0.17	0.72	0.38
03	0.50	/	0.35	/	/	/	0.36	1.31	0.43
04	0.54	0.43	0.62	/	0.54	0.75	0.44	0.78	0.49
05	0.29	0.28	0.31	0.44	0.34	0.29	0.33	0.60	0.40
06	0.51	0.13	0.18	0.15	0.04	/	0.07	0.28	0.13
07	0.32	/	/	/	/	0.73	0.39	1.16	0.40
08	/	0.56	0.73	0.92	0.91	0.74	0.37	0.78	/
09	0.23	0.24	0.22	0.23	0.35	0.27	0.33	0.66	0.39
标准差均值	0.40	0.33	0.45	0.47	0.48	0.50	0.31	0.72	0.35
全硅均值 (%)	33.39	47.25	65.24	81.64	68.97	60.18	65.14	61.39	65.78
临界相对相差 (%)	3.38	1.95	1.92	1.60	1.96	2.32	1.32	3.30	1.51

表 18 土壤有效硅标准差、临界相对相差结果分析

实验室 i	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
01	8.60	12.46	11.07	12.51	8.11	2.11	5.76	4.04	5.92
02	7.16	9.54	7.72	8.72	17.41	7.24	/	/	8.44
03	1.59	4.67	/	4.03	7.85	1.21	6.80	3.31	9.39
04	/	/	/	/	17.12	5.29	7.74	2.76	3.22
05	1.41	5.52	3.58	6.99	3.77	1.56	1.44	0.53	1.54
06	1.30	3.40	13.85	5.25	/	3.27	4.05	2.48	10.48
07	2.48	7.17	/	/	19.87	7.11	/	0.78	5.06
08	4.89	/	7.51	15.95	8.17	4.51	5.39	/	/
09	3.19	5.64	9.77	8.63	7.45	4.58	7.69	5.26	4.45
标准差均值	3.83	6.92	8.53	8.87	11.22	4.10	5.55	2.74	6.06
均值 (mg/kg)	366.35	608.78	631.48	826.87	973.56	192.33	358.26	187.57	259.86
临界相对相差 (%)	2.92	3.18	3.95	3.00	3.23	5.96	4.34	4.09	6.53

3.4 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，控制图中心线可为质控样品累积检测结果的平均值，测试值如果都控制在平均值上下三倍标准差即上下行动限内，说明分析过程在规定的限值范围内。根据以上原则，土壤全硅测定总体上在标准值的 2S 范围内（表 19），在控制图允许范围内，实验室测定值总体上的相对误差小于 2%，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。其中 02 实验室在 A1 水平测定值较平均值偏低 4%、在 A4 水平测定值较平均值偏低 1.93%，可能与其未使用内标及未使用耐高盐雾化器导致样品测定时未控制好基线的漂移所致，不影响该方法的正确度。

土壤有效硅标准样品/标准物质测定结果见表 20，总体上在标准值的 2s 范围内(表 20)，说明方法处于受控状态，测试结果可靠。其中实验室 03 在 B5 水平，实验室 04 在 B1 水平，实验室 09 在 B5 水平测定结果超出 3S 范围上限值，经跟试验人员交流操作细节，由于提取过程中操作人员没有严格按照标准验证方案的提取条件（温度）进行实验，导致测定结果出现偏差，不会影响该方法的正确度良好的评价结果。

表 19 标准样品/标准物质全硅相对误差汇总表

实验室 <i>i</i>	A1			A2			A3			A4		
	均值	限值范围	RE %	均值	限值范围	RE %	均值	限值范围	RE %	均值	限值范围	RE %
01	33.55	符合	0.49	47.34	符合	0.21	65.34	符合	0.15	80.77	符合	-0.50
02	32.05	>3S	-4.00	47.60	符合	0.75	65.37	符合	0.19	83.21	>3S	1.93
03	33.44	符合	1.37	/	/	/	64.82	符合	0.50	/	/	/
04	33.42	符合	0.11	46.93	符合	-0.67	65.62	符合	0.57	/	/	/
05	33.94	符合	1.65	47.55	符合	0.65	65.39	符合	0.22	81.12	符合	-0.07
06	34.14	符合	2.25	47.52	符合	0.59	65.71	符合	0.72	82.43	符合	1.54
07	33.86	符合	1.43	/	/	/	/	/	/	/	/	/
08	/	/	/	47.33	符合	0.17	65.34	符合	0.15	81.92	符合	0.35
09	32.69	符合	-2.07	46.44	符合	-1.71	64.37	符合	-1.35	80.39	符合	0.97

表 20 标准样品/标准物质有效硅汇总表

实验室 <i>i</i>	B1		B2		B3		B4		B5	
	均值	限值范围	均值	限值范围	均值	限值范围	均值	限值范围	均值	限值范围
01	396.16	符合	682.97	符合	697.07	符合	877.26	符合	1097.28	符合
02	370.12	符合	575.95	符合	630.45	符合	823.31	符合	1030.09	符合
03	327.91	符合	553.83	符合	495.03	符合	767.26	符合	810.67	>3S
04	212.07	>3S	613.50	符合	567.83	符合	869.75	符合	978.25	符合
05	372.01	符合	678.08	符合	669.62	符合	893.83	符合	941.52	符合
06	369.50	符合	611.67	符合	692.58	符合	800.58	符合	1122.92	符合
07	393.36	符合	558.78	符合	661.35	符合	839.92	符合	976.19	符合
08	358.28	符合	622.00	符合	610.28	符合	799.65	符合	1095.55	符合
09	343.45	符合	600.22	符合	625.33	符合	826.22	符合	858.96	>3S

3.5 实验室间重复性与再现性

根据 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》，对剔除离群值后标准

物质的实验结果计算每组数据的平均值 m_j 和标准偏差 S_{ij} ，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 以及再现性方差 S_R^2 （见表 21-22）。可以用重复性标准差和再现性标准差来表示测量方法的精密度，此外，GB/T 6379.6 2009《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第 6 部分：准确度值的实际应用》中提出了由于再现性限 R 和重复性限 r 均为两个测试结果之差，因而它们的临界值为相应再现性和重复性标准差的 $\sqrt{2}f$ 倍，基于正态分布的假设，95%的概率水平下，即为标准差的 2.8 倍。表 21~22 分别为土壤全硅、有效硅的重复性、再现性方差和标准差，及重复性限和再现性限。

根据验证实验数据统计分析，土壤全硅重复性限 r 为 0.913 %~2.228 %，再现性限 R 为 1.505 %~7.696 %。土壤有效硅重复性限 r 为 8.83 mg/kg~35.07 mg/kg，再现性限 R 为 74.90 mg/kg~289.88 mg/kg。

表 21 土壤全硅重复性、再现性计算

参数	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
S_r^2 (重复性方差)	0.181	0.133	0.251	0.286	0.297	0.292	0.106	0.633	0.138
S_R^2 (再现性方差)	0.637	0.289	0.404	1.389	0.996	2.031	7.555	2.927	6.697
S_L^2 (实验室间方差)	0.455	0.156	0.153	1.103	0.699	1.738	7.449	2.294	6.559
s_r (标准差)	0.426	0.364	0.501	0.535	0.545	0.541	0.326	0.796	0.371
s_R (标准差)	0.798	0.538	0.635	1.179	0.998	1.425	2.749	1.711	2.588
r (重复性限)	1.193	1.020	1.402	1.498	1.525	1.513	0.913	2.228	1.039
R (再现性限)	2.235	1.505	1.779	3.300	2.795	3.990	7.696	4.790	7.246

表 22 土壤有效硅重复性、再现性计算

参数	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
S_r^2 (重复性方差)	21.446	56.208	76.988	93.442	156.857	21.249	35.141	9.939	45.303
S_R^2 (再现性方差)	552.41	2877.59	1210.11	2081.53	10717.80	826.41	2715.27	715.63	942.54
S_L^2 (实验室间方差)	530.96	2821.38	1133.13	1988.09	10560.94	805.16	2680.13	705.69	897.23
s_r (标准差)	4.63	7.50	8.77	9.67	12.52	4.61	5.93	3.15	6.73
s_R (标准差)	23.50	53.64	34.79	45.62	103.53	28.75	52.11	26.75	30.70
r (重复性限)	12.97	20.99	24.57	27.07	35.07	12.91	16.60	8.83	18.85
R (再现性限)	65.81	150.20	97.40	127.75	289.88	80.49	145.90	74.90	85.96

3.6 数据处理

本标准中，沿用现用标准中全硅结果表示方法：以 SiO_2 表示，数值保留至

小数点后两位，单位 %。有效硅的结果表示，数值保留至小数点后一位，最多保留四位有效数字，单位 mg/kg。

3.7 误差分析

按照标准方法，汇总土壤标准样品/标准物质和实际样品分析结果，实验室间的测定误差范围统计见 3.3 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。

3.8 预期社会效益

制定具备先进性、科学性、适用性与合理性的《土壤硅的测定》国家标准可确保数据的正确度与精密度，为国家土壤资源普查、监测与管理提供统一的评判标尺，确保数据的可比性，为科学决策提供科学依据，从而保障粮食安全与农业可持续发展。

通过精确测定土壤硅含量及形态，评估其固碳潜力和对重金属的钝化作用，为土壤污染修复和地力提升提供支撑数据。标准中规范“土壤有效硅”的测定方法，可指导农田硅肥的精准施用，以提升作物抗逆性和产量。

这项国家标准的制定不仅是为了统一一个检测方法，更是希望通过方法的统一，推动相关领域数据、认知和实践的统一，从而在多个层面产生长远的社会价值。这一标准的制定不仅是土壤质量分析的技术规范，将会被科研院所、大专院校、环保部门和第三方检测实验室广泛采用，更是连接农业生产、生态安全与社会发展的重要纽带，其效益将随标准发布实施而逐步显现，并对后代土地资源可持续利用产生深远影响。

四、采用国际标准和国外先进标准的情况

目前国际标准尚无测定土壤硅的方法。

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

本标准未涉及国际标准的采用。

六、与有关法律、行政法规及相关标准的关系

1、制标过程遵循《中华人民共和国标准化法》《中华人民共和国农业法》《中华人民共和国农产品质量安全法》《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国土壤污染防治法》《农产品产地安全管理办法》等法律法规。

2、标准中计量单位采用法定计量单位。

3、标准的格式，编制和表达方法，按国家标准的要求制订。

4、标准与现行法律、法规和强制性标准无冲突。

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

无。

九、实施国家标准的要求等措施建议

建议作为推荐性标准贯彻与实施，全国土壤质量标准化技术委员会统一发布后实施。

十、其他应当说明的事项