

ICS 65.020.01
CCS B 04

NY

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 4603—2025

农业土壤分析参比物质研制技术规范

Technical specification of producing reference materials for
agriculture soil analysis

2025-01-09 发布

中华人民共和国农业农村部 发布



目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 候选土壤采集与制备	2
5 包装和储存	3
6 均匀性评估	3
7 稳定性评估	4
8 定值	5
9 不确定度的评定	6
10 定值结果的表示	6
11 证书和标签	7
附录 A(资料性) 农业土壤成分分析参比物质制备流程	8
附录 B(资料性) 证书封面参考格式	9

前 言

本文件按照 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》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由农业农村部农田建设管理司提出。

本文件由农业农村部耕地质量标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：农业农村部耕地质量监测保护中心、天津农学院、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、中国科学院南京土壤研究所、农业农村部环境质量监督检验测试中心(天津)、广州广电计量检测股份有限公司、华测检测认证集团股份有限公司、中检科(上海)测试技术有限公司。

本文件主要起草人：郑磊、刘亚轩、马常宝、张爱琳、毛雪飞、姜红新、王曦、覃国健、武广元、杨韵、薛思远、杨梦瑞、苗颖、戴礼洪、何庆峰、蔡爽、龚华、兰顺杰、张春艳、冯琦、于子坤。



农业土壤分析参比物质研制技术规范

1 范围

本文件规定了农业土壤分析参比物质研制技术的术语和定义、候选土壤采集与制备、包装和储存、均匀性评估、稳定性评估、定值、不确定度的评定、定值结果的表示、证书和标签的要求。

本文件适用于农业土壤全量及有效态等成分分析参比物质的研制。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

JJF 1059.1—2012 测量不确定度评定与表示

JJF 1343 标准物质的定值及均匀性、稳定性评估

ISO Guide 30:2015 参比物质 精选术语和定义 (Reference materials—Selected terms and definitions)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

参比物质 reference material

具有一种或多种规定特性且足够均匀和稳定的材料，已被确定其符合测量过程的预期用途。

3.2

农业土壤分析参比物质 reference materials for agriculture soil analysis

来源于耕地、园地等农业用地的自然土壤，经制备后具有足够均匀和稳定的特定特性，其已定值的特性量适用于土壤相关成分分析质量控制等用途。

3.3

(参比物质的)特性值 property value (of a reference material)

与参比物质的物理、化学或生物学等特性有关的值。

[来源:ISO Guide 30: 2015, 2.2.1]

3.4

均匀性 homogeneity

参比物质各指定部分中某个特定特性值的一致性。

[来源:ISO Guide 30: 2015, 2.1.12]

3.5

最小取样量 minimum sample size

确保参比物质相应文件中表达的特性值有效的情况下，可用于测量过程的用量低限，通常以质量表示。

[来源:ISO Guide 30: 2015, 2.1.8]

3.6

稳定性 stability

在特定的时间间隔和储存条件下,参比物质的特性值保持在规定范围内的能力。

[来源:ISO Guide 30: 2015,2.1.15]

注:稳定性分为长期稳定性和短期稳定性两种类型。

3.7

长期稳定性 long-term stability

参比物质特性随时间延续的稳定性。

[来源:ISO Guide 30: 2015,2.1.17]

3.8

短期稳定性 short-term stability

参比物质特性在运输至用户的条件和时间段下的稳定性。

[来源:ISO Guide 30: 2015,2.1.16]

3.9

(参比物质的)定值 characterization (of a reference material)

作为研制(生产)程序的一部分,确定参比物质特性值的过程。

[来源:ISO Guide 30: 2015,2.1.10]

3.10

(测量)不确定度 uncertainty (of a measurement)

根据所用到的信息,表征赋予被测量值分散性的非负参数。

[来源:JJF 1059.1—2012,3.12]

4 候选土壤采集与制备

4.1 候选土壤选择原则

候选土壤应满足代表性、适用性和易重复采集的原则,应选择来源于耕地、园地等农业用地的自然土壤。

4.2 采集

4.2.1 采集点位的选择

4.2.1.1 基础资料收集

采集前应先进资料收集,掌握候选点位的基本信息,包括区域分布、地形、土地利用、土壤类型、耕作措施、施肥情况、污染源、主要待测特性值等内容,研制系列参比物质时应兼顾土壤酸碱性及主要特性值含量范围。根据所研制参比物质的预期目标,初步筛选采集点位。

4.2.1.2 现场勘查

应选择适宜的时间,尽量减小耕作、施肥等农艺措施对自然状态土壤的影响,避免在堆肥点、田埂、沟边以及特殊地形等部位采集。选用不含特性量成分的采集工具,棋盘或S形法随机采集5个以上样点,采用“四分法”获取适量的勘查样品,通过分析测量,掌握主要特性值水平。

4.2.1.3 采集点位的确定

综合资料调研和勘查样品的测量结果,确定候选土壤采集点位。

4.2.2 采集候选土壤

4.2.2.1 候选土壤的采集数量应大于预期制备数量。

4.2.2.2 采集时可根据勘查结果和采集数量确定采样单元,园地土壤采集深度0 cm~40 cm,其他类型土壤采集深度0 cm~20 cm,每个采样单元面积不宜超过1 m²。

4.2.2.3 候选土壤包装和运输要防止破损、污染和变质等。

4.3 制备

4.3.1 候选土壤的制备分为风干、破碎、除杂、干燥、研磨、混匀和分装七个基本步骤。根据特性量的测量

要求,选择合理的加工程序和制备工艺,保证样品均匀,尽量避免污染及防止特性值变化,必要时可进行均匀性初检,合格后分装成小包装单元。当研制有效态等特性量不易稳定的参比物质时,应增加样品陈化步骤。候选土壤制备流程见附录 A。

注:样品陈化可在半密闭条件下进行,避免雨淋、风直吹等情况对样品的影响,陈化时间至少在半年以上,需经历极冷极热两个季节,且应考虑不同地区极端温度的差异。

4.3.2 候选土壤的制备粒径应在满足均匀性要求下根据特性量测量方法确定,制备后应进行粒度分析,考察候选土壤加工粒度分布情况。土壤全量成分分析参比物质加工粒径应保证 99% 以上过 0.074 mm 孔径筛,土壤有效态成分分析参比物质加工粒径应保证 99% 以上过 0.180 mm 孔径筛。

5 包装和储存

5.1 包装

5.1.1 最小包装单元的质量根据测量的称样量和样品稳定时间确定,也可根据用户实际需要配备数种不同规格的包装。质量的允许误差应小于其包装量的 1%。

5.1.2 包装应满足该参比物质的用途。应选用密封性好、无污染和便于使用的玻璃瓶或高密度聚乙烯瓶,必要时外部可采用真空封装。

5.2 储存

5.2.1 储存条件应适合该参比物质的储存要求并有利于特性值的稳定。

5.2.2 应储存于干燥、阴凉、洁净的环境中,并做好储存环境条件记录。

6 均匀性评估

6.1 待定特性量的选择

6.1.1 原则上应对参比物质每一个待定特性量进行均匀性评估。

6.1.2 对具有多个特性量的参比物质,当难以对所有特性量的均匀性进行检验时,应根据待定特性量的含量范围、化学、物理性质,选择具有代表性、不易均匀的特性量做均匀性评估,同时应保证未检特性量的均匀性处于同样的受控状态。选择待定特性数量应满足以下要求:记待定特性数量为 M ,选择进行均匀性评估的特性数量为 p ,当 $M \leq 20$ 时, $p = M$;当 $20 < M \leq 40$ 时, $20 \leq p \leq M$;当 $M > 40$ 时, $M/2 \leq p \leq M$ 。

注:未进行均匀性评估的待定特性量,可依据其含量和化学、物理性质参照已进行均匀性检验的特性量引入的不确定度进行不确定度评估。

6.2 样品抽取

6.2.1 抽取方式

均匀性评估应在参比物质分装成最小包装单元后随机抽取。若一批参比物质数量较多不能在短期内完成分装,可在出料时随机抽取样品,抽取的样品应分布于出料全过程,并在样品分装后进行复检。

6.2.2 抽取单元数

6.2.2.1 抽取单元数目应对参比物质总体数量有足够的代表性。抽取单元数取决于总体样品的单元数,并且抽取单元数以及每个样品的重复测量次数应适合所采用的统计检验方法要求。

6.2.2.2 记总体单元数为 N ,当 $N \leq 200$ 时,抽取单元数 ≥ 11 个;当 $200 < N \leq 500$ 时,抽取单元数 ≥ 15 个;当 $500 < N \leq 1\,000$ 时,抽取单元数 ≥ 25 个;当 $N > 1\,000$ 时,抽取单元数 = 30 个。

6.3 测量

6.3.1 应选择不低于定值方法精密度、具有足够灵敏度的测量方法。

6.3.2 称取质量取决于测量方法和参比物质的加工粒径。

6.3.3 每个抽取单元应独立取样重复测量次数不少于 2 次。

6.3.4 均匀性评估可采取系统化的顺序完成重复测量。

注:以系统化正-反向测量排序方案可以防止测量系统的时间变差(测量过程中的漂移)干扰均匀性评估。假定抽取 10

个单元进行均匀性评估,每个单元重复测量 3 次,可采取以下测量方案:

重复测量 1:1-3-5-7-9-2-4-6-8-10;

重复测量 2:10-9-8-7-6-5-4-3-2-1;

重复测量 3:2-4-6-8-10-1-3-5-7-9。

6.3.5 所有测量结果均应参与均匀性评估数据处理。

6.4 最小取样量

6.4.1 均匀性评估后应给出特性量测量的最小取样量。

6.4.2 最小取样量通常为均匀性评估测量中所使用的参比物质的质量。当有多个待定特性量时,应以不易均匀的待定特性量的最小取样量表示该参比物质的最小取样量或者分别给出每个待定特性量的最小取样量。

6.4.3 最小取样量也可通过实验确定。通过将不同取样量条件下获取的瓶内参比物质特性量测量偏差与取样量关系作图确定最小取样量。

6.5 数据结果统计

均匀性评估的数据结果统计应符合 JJF 1343 的要求。

7 稳定性评估

7.1 长期稳定性

应在规定的储存条件下,在较长的周期内定期对参比物质特性量的稳定性进行评估,考察特性值保持在规定范围内的能力。

7.2 短期稳定性

必要时应通过模拟运输及恶劣条件下的温度、放置方式等考察参比物质在特定条件下的短期稳定性。短期稳定性评估通常在不同温度和颠振条件下进行,以考察温度和颠振等条件对参比物质待定特性量的影响。运输条件应尽量优化,以保证参比物质在运输过程中的不稳定性不会超过保存时的不稳定性。当运输条件对参比物质的稳定性影响超过保存条件的的影响时,应考虑短期稳定性对不确定度的贡献。

7.3 待定特性量的选择

7.3.1 原则上应对参比物质每一个待定特性量进行稳定性评估。

7.3.2 对具有多个特性量的参比物质,当难以对所有特性量的稳定性进行检验时,应根据待定特性量的含量范围、化学、物理性质,选择具有代表性、不易稳定的特性量做稳定性评估,同时应保证未检特性量的稳定性处于同样的受控状态。选择待定特性数量应满足以下要求:记待定特性数量为 M ,选择进行稳定性评估的特性数量为 q ,当 $M \leq 20$ 时, $q = M$;当 $20 < M \leq 40$ 时, $20 \leq q \leq M$;当 $M > 40$ 时, $M/2 \leq q \leq M$ 。

注:未进行稳定性评估的待定特性量,可依据其含量和化学、物理性质参照已进行稳定性检验的特性量引入的不确定度进行不确定度评估。

7.4 样品抽取

应从分装成最小包装单元的样品中随机抽取,抽取的样品单元的分布对于总体样品应有足够的代表性。稳定性评估的时间间隔应按先密后疏的原则安排。长期稳定性评估要持续半年以上,不少于 5 个检验时间点;短期稳定性评估时间不短于运往用户处的运输时间,以 10 d 为宜,不少于 3 个检验时间点。

注:为减少参比物质不均匀性的影响,可对多个样品进行单次测量,其结果优于少量样品的重复测量,即当稳定性评估测量的重复性标准偏差与均匀性评估和参比物质定值的重复性标准偏差之间具有可比性时,在每次测量时可通过在每个时间点多瓶取样减少不均匀性的影响。

7.5 测量

7.5.1 应选择不低于定值方法精密度、具有足够灵敏度的测量方法。

7.5.2 不同检验时间点的稳定性评估,测量时的操作步骤及实验条件应一致。

7.5.3 每个检验时间点重复测量次数应不少于 2 次。

7.5.4 所有测量结果均应参与稳定性评估数据处理。

7.6 数据结果统计及有效期的确定

7.6.1 稳定性评估的数据结果统计应符合 JJF 1343 的要求。

7.6.2 若按时间顺序进行测量的结果在测量方法的精密度范围内波动,则认为该特性值在此时间间隔内稳定。该时间间隔可作为参比物质的有效期,据此给出有效期限;并可根据稳定性监测的持续进行有效期延长。在此过程中,应将变动性带来的不确定度统计到参比物质总的不确定度内。

7.6.3 在长期稳定性检验基础上,参比物质有效期也可参照同类国家有证标准物质有效期给出。

7.7 稳定性监测

7.7.1 参比物质使用期间应对稳定性进行监测,在有效期内至少监测 1 次。

7.7.2 参比物质稳定性监测可采用如下方式:按照选定的测量方法(其 u_{meas} 应尽可能小),以一定的时间间隔对抽取的样品进行测量,在进行每一次测量时,要使测量结果之间的差异着重反映出由于参比物质的稳定性变化所引起的那一部分误差。如果满足公式(1)条件,那么这种参比物质的特定特性是足够稳定的,而且其稳定性可得到证实(前提是测量方法没有偏差,对参比物质有效性的确认只有在测量可靠性得到证实的情况下才有效)。

$$|x_{\text{RM}} - x_{\text{meas}}| \leq k \sqrt{u_{\text{RM}}^2 + u_{\text{meas}}^2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

x_{RM} —— 被测特性量的最佳估计值,也称为参比物质的标准值;

x_{meas} —— 测量值;

k —— 适当置信概率下所取的包含因子;

u_{RM} —— 参比物质的合成标准不确定度;

u_{meas} —— 稳定性监测的标准不确定度。

7.7.3 如果监测结果满足公式(1)条件,则标准值及其扩展不确定度得到了再次确认,证明其稳定性满足要求;如果不满足公式(1)条件,则表明该参比物质不再满足稳定性的要求,不能继续使用或者重新进行定值之后才能继续使用。

8 定值

8.1 计量学溯源性的建立与证明

标准值应尽可能溯源到 SI 单位或参考测量程序。可参照 JJF 1343 的要求。

8.2 定值方式

8.2.1 应由有一定资质的多个实验室各自独立使用一个或多个准确可靠的方法作为定值测量方法对参比物质的特性量进行合作定值。

8.2.2 定值实验室应具有一定的技术权威性,在测量参比物质特性量方面应具有必备的条件及同等的技术能力和经验;各独立结果之间的差异,包括实验室内或实验室间的差异,以及差异产生的原因,如测量过程、人员、设备等,均可进行统计分析。

8.2.3 定值实验室的数目应符合统计学的要求。实验室数目不少于 8 个,每个参加定值的实验室应至少测量 2 个最小单元,每个单元至少测量 2 次,提供不少于 4 次独立重复测量数据。

8.2.4 定值前应制定参比物质定值作业指导书,内容包括参比物质的单元数量、重复测量次数、最小取样品量、预计标准值范围、加工制备及均匀性评估等情况,并制定简明的指导原则:如测量方法应达到的精密度指标、溯源性要求、测量过程的质量控制要求、结果报出的形式和时间计划等。必要时,定值前可采用实验室间比对等方式确认定值实验室。

8.3 测量数据检验及标准值的确定

应符合 JJF 1343 的要求,包括正态分布检验、可疑值检验、等精度检验和标准值确定等。

8.4 测量数据要求

8.4.1 不得随意取舍数据,当统计方法检验数据为可疑值时,在进行技术审查后再决定是否予以剔除。

8.4.2 标准值与相对扩展不确定度原则上应满足表1的要求,对于特殊的参比物质(如干扰较大的成分测量以及目前测量技术水平暂时达不到的情况),可根据需求结合不确定度评定实际情况确定要求。

表1 农业土壤分析参比物质标准值与相对扩展不确定度原则要求

标准值	相对扩展不确定度	标准值	相对扩展不确定度
$x_{RM} > 10\%$	$\leq 2\%$	$1 \mu\text{g/g} < x_{RM} \leq 10 \mu\text{g/g}$	$\leq 20\%$
$1\% < x_{RM} \leq 10\%$	$\leq 5\%$	$0.1 \mu\text{g/g} < x_{RM} \leq 1 \mu\text{g/g}$	$\leq 25\%$
$0.1\% < x_{RM} \leq 1\%$	$\leq 10\%$	$0.01 \mu\text{g/g} < x_{RM} \leq 0.1 \mu\text{g/g}$	$\leq 30\%$
$10 \mu\text{g/g} < x_{RM} \leq 1\ 000 \mu\text{g/g}$	$\leq 15\%$	$x_{RM} \leq 0.01 \mu\text{g/g}$	$\leq 35\%$

9 不确定度的评定

9.1 合成标准不确定度(u_{RM})

定值结果的不确定度由参比物质的不均匀性引入、不稳定性引入以及定值过程引入的不确定度三部分组成,将三部分不确定度分量按照公式(2)进行合成,即得参比物质的合成标准不确定度 u_{RM} 。

$$u_{RM} = \sqrt{u_{bb}^2 + u_s^2 + u_{char}^2} = \sqrt{u_{bb}^2 + u_s^2 + u_A^2 + u_B^2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- u_{bb} ——参比物质不均匀性引入的不确定度;
- u_s ——参比物质不稳定性引入的不确定度;
- u_{char} ——参比物质定值过程引入的不确定度;
- u_A ——参比物质定值过程 A 类不确定度;
- u_B ——参比物质定值过程 B 类不确定度。

9.2 标准值的扩展不确定度(U_{RM})

将合成标准不确定度 u_{RM} 乘以包含因子 $k=2$ (对应置信概率 95%),即为参比物质特性量标准值的扩展不确定度或称总不确定度,记做 U_{RM} (或 U)。

$$U_{RM} = k \cdot u_{RM} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

U_{RM} ——参比物质标准值的扩展不确定度。

在给出扩展不确定度时应指明包含因子的数值,该值与要求的置信概率及自由度有关。

10 定值结果的表示

10.1 定值结果表示方式

10.1.1 定值结果可表示为:标准值±扩展不确定度,即:

$$x_{RM} \pm U_{RM} \dots\dots\dots (4)$$

10.1.2 结果中的不确定度也可以用相对扩展不确定度 U_{rel} 表示,即:

$$U_{rel} = U_{RM} / x_{RM} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

U_{rel} ——参比物质标准值的相对扩展不确定度。

10.1.3 当某些特性量的定值水平未达到规定要求或不能给出不确定度的确切值时,可作为参考值给出。参考值以带括号的数值表示。

10.1.4 定值结果的计量单位应符合国家颁布的法定计量单位的要求。

10.2 数值修约

10.2.1 标准值的数值修约应按 GB/T 8170 的规定执行。

10.2.2 扩展不确定度根据需要保留 1 位或 2 位有效数字,数值修约采用只进不舍的规则。标准值的最后一位应与扩展不确定度的相应位数对齐。

10.3 标准值的修订

当参比物质实际特性值超过标准值范围,或者由于测量技术提高等原因,原有参比物质不再满足测量要求或测量不确定度可进一步减小时,可采取以下方法解决:取消原有参比物质或对参比物质重新定值。

11 证书和标签

11.1 证书

11.1.1 证书是与参比物质配套发放的文件,用于证明参比物质特性值的计量有效性,并提供与参比物质使用相关的必要信息。

11.1.2 证书由封面和正文组成。

11.1.3 封面应包含如下内容:

- a) 文件标题;
- b) 参比物质名称;
- c) 唯一编号标识;
- d) 定值日期;
- e) 有效期(限);
- f) 研制(生产)单位;
- g) 单位地址;
- h) 联系电话;
- i) 电子邮箱;
- g) 版本号。

封面参考格式见附录 B。

11.1.4 正文内容应包含但不限于以下内容:

- a) 概述;
- b) 预期用途;
- c) 特性量、特性量的标准值及不确定度;
- d) 计量溯源性(可选);
- e) 定值测量方法;
- f) 最小取样量;
- g) 有效期(限);
- h) 运输和储存条件;
- i) 使用说明;
- g) 研制机构名称和联系方式;
- k) 合作定值实验室;
- l) 页码;
- m) 文档版本;
- n) 其他有用信息(可选);
- o) 健康和安全管理信息(可选);
- p) 信息值(可选);
- q) 法律声明(可选);
- r) 附件(可选)。

11.2 标签

标签应牢固粘贴在每个参比物质最小包装单元上,在规定的储存和使用条件下保持清晰和完整。标签内容应包含正确识别该参比物质所需的必要基本信息,如名称、唯一编号标识、研制单位等。

附录 A

(资料性)

农业土壤成分分析参比物质制备流程

全量成分分析参比物质的制备流程:将采集的农业土壤样品置于室内清洁通风处自然风干,用木槌或塑料锤敲击破碎大块样品后挑选出碎石、动植物残体等杂物。用高铝球磨机轻度球磨 2 h,过 0.850 mm 孔径筛(20 目),筛下样品在烘箱内 105 °C 烘 24 h 进行烘干、灭菌。用高铝球磨机混磨 24 h 以上,检查样品粒度,保证样品 99% 以上过 0.074 mm 孔径筛(200 目),混匀,出料,分装。制备流程示意图见图 A.1。

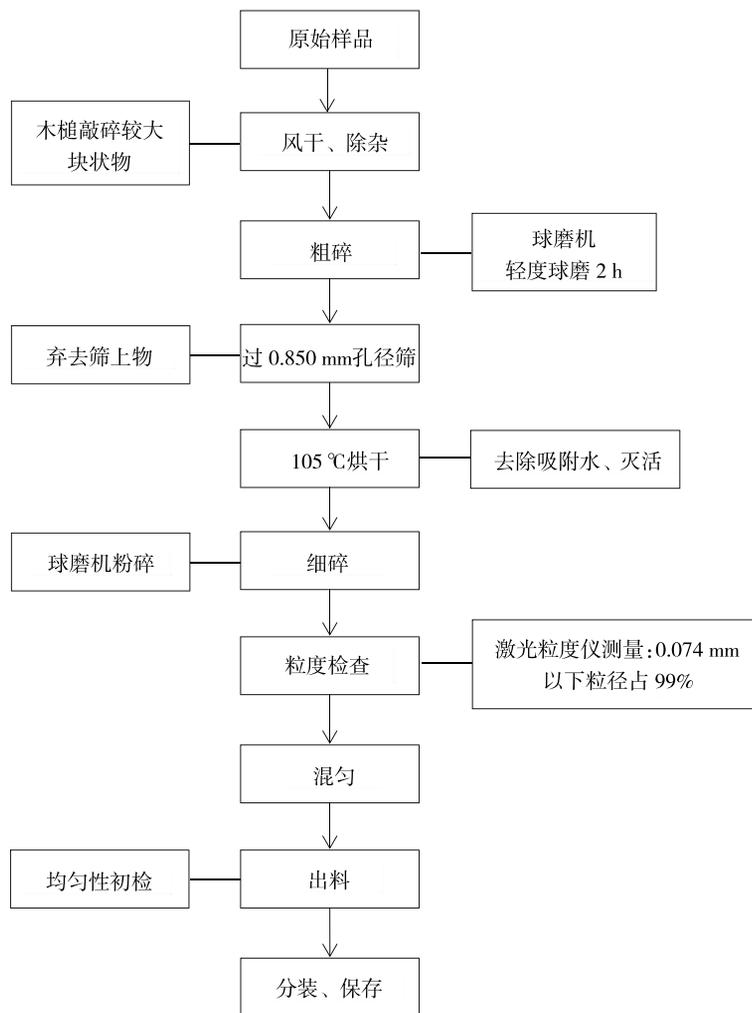


图 A.1 全量成分分析参比物质制备流程示意图

