

附件 5

《土壤 有效态阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法》

（征求意见稿）

编制说明

《土壤 有效态阳离子交换量的测定
三氯化六氨合钴浸提-分光光度法》编制组

二〇一五年十月

项目名称：土壤 有效态阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提-
分光光度法

项目统一编号：1023

项目承担单位：扬州市环境监测中心站

编制组主要成员：童桂凤、张益民、陈志芳、邹丽、恽立群、黄东、
马德高、易睿、赵苏春、鲁宝权

标准所技术管理负责人：李敏、王海燕

标准处项目负责人：张朔

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制修订的必要性分析	2
2.1	土壤有效态阳离子交换量的研究意义	2
3	国内外相关分析方法研究	4
3.1	国内、外相关分析方法研究	4
3.2	主要监测方法的适用性和局限性	5
3.3	用三氯化六氨合钴作浸提剂的原因	6
4	标准制订的基本原则和技术路线	6
4.1	标准制订的基本原则	6
4.2	标准制订的技术路线	7
5	方法研究报告	9
5.1	方法研究的目标	9
5.2	方法原理及浸提剂的选择	9
5.3	试剂和材料	10
5.4	仪器和设备	10
5.5	样品	10
5.6	试料的制备	10
5.7	分析步骤	11
5.8	检出限的确定	12
5.9	精密度和可靠性	13
5.10	结果计算与表示	15
5.11	质量保证和质量控制	15
6	方法验证	15
6.1	方法验证方案	15
6.2	方法验证过程	16
7	与开题报告的差异说明	16
8	参考文献	16
	附件一：	18
	方法验证报告	18

《土壤 有效态阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据原国家环境保护总局办公厅《关于下达 2008 年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2008] 44 号），《土壤 阳离子交换量的测定 乙酸铵法和氯化钡法》标准列入 2009 年标准制订工作计划，项目统一编号为 1023。

因标准方法研究需要，2013 年 7 月 29 日，由环境保护部科技标准司组织召开了标准研讨会，根据会议纪要，将《土壤 阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴法》列入此标准研制项目中。

2015 年 7 月 16 日，环境保护部科技标准司组织召开了第二次标准研讨会。根据会议纪要，将标准名称改为《土壤 有效态阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法》。确定本方法选用三氯化六氨合钴浸提-分光光度法，其他方法不再在本标准中研究，且方法改为土壤有效态阳离子交换量的测定。

《国家环境污染物监测方法标准制修订技术导则》要求，方法标准草案应通过 6 家有资质的实验室进行方法验证。各验证单位根据验证方案开展验证工作。

由扬州市环境监测中心站承担本标准的制定任务。参加本标准方法验证的 6 家单位分别为苏州市环境监测中心站、泰州市环境监测中心站、仪征市环境监测站、扬州大学化学化工学院、苏州市华测检测技术有限公司、苏州国环环境检测有限公司。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组

2009 年 6 月，扬州市环境监测中心站接到原国家环境保护总局编制《土壤 阳离子交换量的测定 乙酸铵法和氯化钡法》任务，于 2009 年 10 月成立标准编制小组，并根据需要对组内成员进行分工。小组成员为从事多年环境监测的高级工程师及工程师，具有从事土壤分析的相关工作经验及完成该课题的能力。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，对现有各种方法和监测工作需求开展广泛而深入的调查研究，对比、筛选后初步提出工作方案和标准研究技术路线，编写开题论证报告，同时参考 ISO 标准方法(ISO14254:2001(E))《Soil quality - Determination of exchangeable acidity of barium chloride extracts》结合我国的实验室仪器水平和分析研究试验条件等，初步编写标准草案。

（3）开题论证，确定标准制修订的技术路线

2010 年 7 月 30 日，由环境保护部科技标准司在北京组织召开了本标准的开题论证会，

与会专家通过质询、讨论，认为本标准定位准确，适用范围合理，主要内容及编制标准的技术路线可行，同时提出具体修改意见。

论证意见和建议主要有：

①按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10 号）开展实验、验证和标准草案的编制工作；

②本标准适用范围确定为酸性、中性和碱性土壤中有效态阳离子交换量的测定；

③完善标准开题报告，补充国内外标准方法的适用范围、方法特性参数等的比较内容；

④实验室内验证选择多种类型的土壤，实验室间验证选择统一样品。

（4）开展实验研究工作，组织方法验证

标准编制组根据开题论证会确定的技术方案和论证意见，开展课题实验研究工作。选取 3 种有代表性土壤进行分析，对方法各项技术参数和条件进行优化实验，确定具体的技术内容及检出限、测定下限、实验室内的精密度等方法特性指标，在此基础上编写方法标准草案和编制说明。组织 6 家有资质的实验室对方法进行方法验证，编写方法验证报告。

（5）方法研讨会

2015 年 7 月 16 日，环境保护部科技标准司组织召开了标准研讨会。会议纪要主要有：

①、标准名称改为《土壤 有效态阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法》。
②、在编制说明中补充相关环保工作的需求、国内外相关分析方法的概要和主要性能指标，以及不同分析方法的适用范围和局限性；本标准与其他相关标准的关系；增加方法比对内容。
③、标准文本中补充干扰和消除，完善试样浸提条件。④、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本进行编辑性修改。

（6）编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

标准编制组于 2015 年 8 月编制完成并提交标准征求意见稿、编制说明及方法验证报告，待公开征求意见。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 土壤有效态阳离子交换量的研究意义

2.1.1 土壤有效态阳离子交换量

土壤是人类赖以生存的基本自然资源之一。土壤作为独立的表生自然体，被定义为“位于地球陆地的、具有肥力的、能够生长植物的疏松表层”。土壤具有为作物营养提供水分和养分的能力，是土壤各种基本性质的综合表现，是土壤区别于成土母质和其他自然体的最本质的特征，也是土壤作为农业生产资料的物质基础。

土壤胶体颗粒的巨大比表面积及其表面电荷使得土壤具有较高的表面活性和许多独特

的化学性质。土壤吸附和交换使得土壤具有一定的离子储存和缓冲能力。离子交换则是指固体颗粒所吸附的一种离子被溶液中的另一种反离子所取代的过程，它是指两种离子之间的相互作用，主要表现为离子的交换自由能。土壤中的胶体大多数带负电荷，因此，土壤中阳离子交换吸附作用非常普遍。它是土壤中可溶性有效阳离子的主要保存形式。当阳离子吸附在胶体上时，表示阳离子养分的暂时保蓄，即保肥过程；当阳离子解离至土壤溶液中时，表示养分的释放，即供肥过程。土壤中凡能被植物吸收利用的部分称为有效态值。

土壤胶体上吸附一些可交换的阳离子，用一定浓度的浸提剂，在一定条件下提取土壤胶体上吸附的阳离子进入土壤溶液，交换下来的阳离子可以被植物吸收利用。这些被提取出的可交换的阳离子称之为土壤有效态阳离子交换量，其数值一般以厘摩尔每千克 (cmol^+/kg) 表示。

影响土壤有效态阳离子交换量的因素：

a、土壤胶体种类。胶体不同，有效态阳离子交换量也不同。不同类型的土壤胶体其有效态阳离子交换量差异较大，例如，有机胶体>蒙脱石>水化云母>高岭石>含水氧化铁、铝。

b、土壤质地。土壤越细，其有效态阳离子交换量越高。土壤质地越粘，土壤有效态阳离子交换量越大，粘土>壤土>沙土。一般地说，粘土交换量大于壤土和砂土，粘土的保肥力也较高。

c、土壤酸碱度。土壤溶液 pH 值不同，有效态阳离子交换量数值不同。因为土壤胶体微粒表面的羟基 (OH) 的解离受介质 pH 值的影响，当介质 pH 值降低时，土壤胶体微粒表面所负电荷也减少，其有效态阳离子交换量也降低；反之就增大。

d、土壤腐殖质含量。土壤殖质含有大量 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 等功能团，当它们解离出 H^+ 时，使胶体带有大量负电荷，而且腐殖质分散度大，具有很大的吸收表面。所以腐殖质的有效态阳离子交换量远远大于无机胶体。因此，施用有机肥料，增加土壤腐殖质，可以提高有效态阳离子交换量，增强土壤保肥力。

2.1.2 研究意义

土壤有效态阳离子交换量是指土壤胶体所能吸附的，可被浸提剂交换下来的各种阳离子总量。土壤胶体可交换的各种有效态阳离子，是土壤缓冲性能的主要来源，是调节土壤溶液离子浓度，保持土壤溶液营养成分的重要因子。

随着社会经济的高速发展，土壤环境问题呈现多样化、复杂化和区域性的发展态势。我国土壤环境容量在自然因素，更多的是人为因素的影响下，部分地区土壤生态系统的组成、结构和生态功能受到破坏，土壤退化，污染加重。

研究土壤有效态阳离子交换量，对土壤环境管理和土壤生态保护具有重要的意义：

(1) 是土壤环境管理的需求

测定土壤有效态阳离子交换量，可以了解土壤受自然和人为污染状况，了解土壤生态系统功能、生产潜力和环境质量的等级或状况下降情况，可以为环保部门开展土壤区域环境质

量评价、开展土壤环境管理提供基础数据。

(2) 是土壤生态保护的需求

测定土壤有效态阳离子交换量, 可以了解土壤退化程度, 为开展土壤污染态势预测预报、开展土壤环境生态规划和生态环境保护提供技术支撑。

(3) 是调节土壤营养状况的依据

土壤有效态阳离子交换量是土壤缓冲性能的主要来源, 是了解土壤溶液生理平衡状况、了解植物营养的重要依据。计算土壤中有效态阳离子交换量, 即计算土壤交换性养分离子的含量, 为调节土壤的物理状况、合理施肥、改良土壤提供科学的技术支撑。

(4) 是《农用土壤环境质量标准》的指示性指标

在最近征求意见的《农用土壤环境质量标准》中, 重金属和总砷的标准值根据土壤阳离子交换量的不同而执行不同的标准值。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国内、外相关分析方法研究

土壤中阳离子交换作用, 早在 19 世纪 50 年代已为土壤科学家所认识。当土壤用一种盐溶液 (例如醋酸铵) 淋洗时, 土壤具有吸附溶液中阳离子的能力, 同时释放出等量的其它阳离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 、 NH_4^{+} 、 H^{+} 、 Al^{3+} 等。称为交换性阳离子。在交换中还可能少量的金属微量元素和铁、铝。 Fe^{3+} (Fe^{2+}) 一般不作为交换性阳离子, 因为它们的盐类容易水解生成难溶性的氢氧化物或氧化物。

最早测定有效态阳离子交换量的方法是用饱和 NH_4Cl 反复浸提, 然后从浸出液中 NH_4^{+} 的减少量计算出有效态阳离子交换量。该方法在酸性非盐土中包括了交换性 Al^{3+} , 即后来所称的酸性土壤的实际交换量 (Q^{+} , E)。后来改用 1mol/L NH_4Cl 淋洗, 然后用水、乙醇除去土壤中过多的 NH_4Cl , 再测定土壤中吸附的 NH_4^{+} (Kelly and Brown, 1924)。

目前国内、外方法主要有:

1) Kelly and Brown, 1924: NH_4Cl 淋洗, 然后用水、乙醇除去土壤中过多的 NH_4Cl , 再测定土壤中吸附的 NH_4^{+} 。

Kelly, 1948; Schollenberger and Simons, 1945: 用缓冲盐溶液如乙酸铵 ($\text{pH}7.0$) 淋洗。

因为 $\text{pH}7.0$ 的缓冲盐体系提高了土壤的 pH , 使土壤胶体负电荷增强。对于酸性土特别是高度风化的强酸性土壤, 测定结果值偏高, 同时, 对于碱性土壤则测定结果偏低 (Kelly, 1948)。

2) 联合国粮农组织规定用经典的中性乙酸铵法或乙酸钠法测定。但由于 CaCO_3 的存在, 部分 CaCO_3 的溶解使石灰性土壤交换量测定结果大大偏高。对于含有石膏的土壤也存在同样的问题。

3) Mehlich A (1942) 最早提出用BaCl₂—TEA (三乙醇胺) pH8.2 缓冲液来测定石灰性土壤的阳离子交换量。但是由于土壤SO₄²⁻的消耗一部分Ba²⁺使测定结果偏高。

4) 经过Bascomb(1964)改进, 采用强迫交换的原理用MgSO₄有效地交换被土壤吸附的Ba²⁺。经过几次改进, BaCl₂—MgSO₄强迫交换的方法, 能控制土壤溶液的离子强度, 是测定酸性土壤阳离子交换量的良好方法。平衡溶液中离子强度对阳离子交换量的测定有影响, 用相当于土壤溶液中离子强度那样浓度的BaCl₂溶液平衡土壤。

5) EPA 9080: 土壤的阳离子交换容量(乙酸铵法)。

6) EPA 9081: 土壤的阳离子交换容量(乙酸钠法)。

7) IS011260: 氯化钡测定 effective CEC—硫酸镁强迫交换法, 用火焰原子吸收过量镁来测定 CEC。

8) IS013536: pH8.1 氯化钡+三乙醇胺, 测定潜在 CEC (potential) 硫酸镁强迫交换法, 火焰原子吸收过量镁 适合各种类型土壤。

9) IS023470: 氯化钡测定 effective CEC, 适合各类土壤 (光度法和滴定法)。

10) 农业标准 NY/T295-1995《中性土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定》: 乙酸铵浸提 (pH7.0) 滴定法 适合中性或微酸性。

11) 农业标准 NY/T1121.5-2006《土壤检测 第5部分: 石灰性土壤阳离子交换量的测定》。pH8.5的氯化铵—乙醇法—火焰原子吸收, 乙醇抑制碳酸盐和石膏的溶解。

12) 国家林业局《森林土壤阳离子交换量的测定》LY/T1243-1999 : pH7.0 乙酸铵浸提——适合酸性和中性森林土壤、氯化铵—乙酸铵——适合碳酸钙较少的石灰性森林土壤。氯化铵加热分解土壤中的碳酸钙。

13) 农业部《土壤分析技术规范》中, 有乙酸铵交换法、EDTA-乙酸铵盐交换法和乙酸钙交换法。

14) 中国土壤学会《土壤农业化学分析方法》3.2: 乙酸铵法、氯化钡—硫酸镁法、氯化铵—乙酸铵法、乙酸钠法。

15) 浙江地方标准 DB/T966-2015: 用乙二胺四乙酸二钠与乙酸铵混合处理。

3.2 主要监测方法的适用性和局限性

测定土壤阳离子交换量, 土壤方法不同, 浸提液性质不同, 浸提液浓度不同、pH 值控制不同, 测定结果差异较大。

乙酸铵法适合弱酸性及中性土壤阳离子交换量的测定, 对酸性土壤, 测定结果偏高, 碱性土壤测定结果偏低。乙酸铵法需要反复浸提离心后, 将土壤移入蒸馏瓶中进行蒸馏, 方法繁琐, 样品转移过程中, 容易损失, 影响测定结果的平行性。有 EPA 9080、NY/T295-1995《中性土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定》和国家林业局《森林土壤阳离子交换量的测定》LY/T1243-1999 等标准。

氯化钡—硫酸镁强迫交换法, 适用于高度风化的强酸性土壤, 但测定时间长, 1 个样需

要 3 个工作日，方法繁琐，而且田间土壤离子强度不同，平衡溶液的浓度难以把握。有 ISO11260、农业部《土壤分析技术规范》1.2 等方法。

乙酸钠交换法：适用于石灰性土壤阳离子交换的测定，有 EPA 9081、农业部《土壤分析技术规范》乙酸钙交换法等方法。

到目前为止，国内测定土壤 CEC 的方法虽然很多，但分析方法繁琐，针对性不强，而且到目前为止，环境监测体系内尚未有统一的标准，尤其是针对高度风化的酸性土壤、中性土壤和碱性土壤的统一测定标准。

国内现有的方法不同，测定结果就不同，在适用环境质量和评价上就很难适从。哪个方法的值是最准确的，很难说。

国际上方法很多，部分方法年代较久，方法繁琐，如 EPA 方法；有最新的测定方法，如 1994 年的方法：ISO11260；1995 年的方法：ISO13536；2007 年的最新方法：ISO23470。最新 ISO 方法划分比较明确，有 ISO 11260 测定有效阳离子交换量，ISO 13536 测定潜在阳离子交换量的，ISO23470 测定有效态阳离子交换量，分类比较细。而且最新的 2007 年的 ISO23470 方法简单，省时省力省耗材，大大节约了监测成本。

本方法拟借鉴 ISO23470 监测方法，进行方法指标研究和适用性研究。

3.3 用三氯化六氨合钴作浸提剂的原因

1) 交换能力强：

三氯化六氨合钴配合物电荷高，3 价离子，离子半径大（0.2 nm），具有较强的离子交换能力。

2) 性质稳定：

配离子 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 在宽的 pH 范围（pH1~14）很稳定，常温时遇强酸和强碱也基本不分解。

3) 国际新方法：2007 年最新的 ISO 23470 标准方法就是采用三氯化六氨合钴的方法。

4) 方法简单，省时省力省耗材：直接光度法测定，比其他方法简便很多；2 个小时可以完成 1 批样，而其他样品需要 1-3 天时间。

5) 方法比对：采用不同类型的标准土壤，多次试验，计算方法的精密度指标，满足各类土壤中阳离子交换量分析方法的特性指标要求。对酸性土壤，和氯化钡法比对结果较好、选中性土壤，用乙酸铵法的比对结果较好。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准制修订依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》要求，以国内外相关标准和相关文献为基础编制。

（1）本标准浸提过程主要参考 ISO 23470，采用三氯化六氨合钴作为浸提剂提取土壤，然后直接分光光度法。

(2) 制定后的标准方法分析条件简单可控，操作简单，耗材少，分析时间短，分析结果平行性好。

(3) 制定后的标准方法准确可靠，满足相关土壤环境标准和环保工作的需求。

三氯化六氨合钴配合物电荷高，离子半径大（0.2 nm），配离子 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 在宽的pH范围（pH1~14）很稳定，常温时遇强酸和强碱也基本不分解，具有较强的离子交换能力。多次测定，计算方法的精密度指标，满足各类土壤中有效态阳离子交换量分析方法的特性指标要求。

(4) 方法具有普遍适用性，易于推广使用

该方法浸提后直接比色，方法简便，容易操作。试验验证该方法对各类土壤中有效态阳离子交换量测定的普遍适用性，同时易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

(1) 根据标准制定要求，成立标准编制组，研究了本标准制修订的技术路线。参考国际标准和国内外分析标准，初步确定分析步骤，研究干扰及如何去除干扰，确定具体的技术路线。课题组根据技术路线开展任务分工和相关研究工作。

(2) 标准制订具体技术路线见图 1。

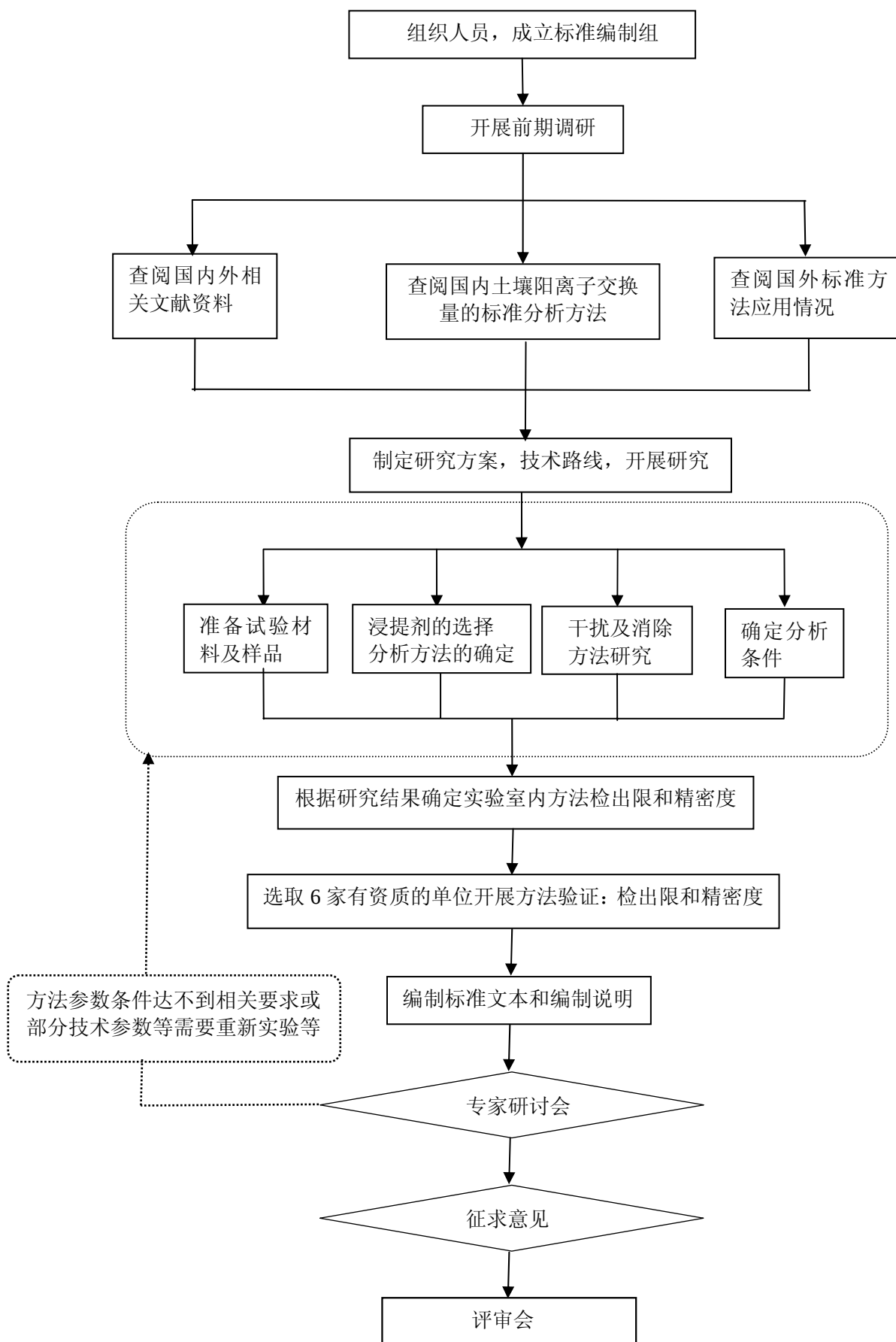


图 1 本标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

选用不同浸提剂，对不同类型土壤进行实验，选择适用于各种类型土壤的浸提剂，要求实验方法简便，可操作性强，适用性广。

通过本标准方法的制定，使本方法的检出限、测定下限、精密度等满足相关土壤环境标准的需求。

5.2 方法原理及浸提剂的选择

5.2.1 土壤阳离子交换特点

1)、反应可逆。任何一方的反应都不能完全进行到底，如果条件变化，反应会向相反方向进行；

2)、按等摩尔进行，如 20 克钙离子可以和 39.1 克钾离子交换；

3)、受温度影响较小，而与交换点位置直接相关：外表面上的交换可瞬时发生，一小时内达到平衡；内表面上的交换需要很长时间才能达到平衡，因为离子在到达交换点前需要在晶层间隙中运动，受离子扩散规律制约，所以往往需要很长时间才能达到平衡。

5.2.2 影响土壤阳离子量测定的因素

1)、粘土矿物的种类和数量、有机质含量。

2)、固定电荷与可变电荷。

3)、交换剂的性质，如交换剂电荷数越高，交换能力越强；交换剂离子半径越大，交换能力越强，而水合半径越小，交换能力越强；交换剂性质要稳定。

4)、盐溶液的浓度。

5)、pH 值。因为土壤胶体微粒表面的羟基（OH）的解离受介质 pH 值的影响，当介质 pH 值降低时，土壤胶体微粒表面所负电荷也减少，其有效态阳离子交换量也降低；随着土壤 pH 值的升高，土壤胶体的可变负电荷量增加，有效态阳离子交换量增加。

6)、其他因素，如测定方法和操作方法等。

5.2.3 浸提剂选择

三氯化六氨合钴的化学式为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ，是一种典型的维尔纳配合物。该配合物是由一个 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 阳离子和三个 Cl^- 组成的，电荷高，离子半径大（0.2nm）。配离子 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 在宽的 pH 范围（pH1~14）很稳定，常温时遇强酸和强碱也基本不分解。但强碱条件下煮沸时分解放出氨。

ISO 23470 用三氯化六氨合钴作浸提剂，且该方法适用于各种类型的风干土壤中的有效态阳离子交换量的测定。

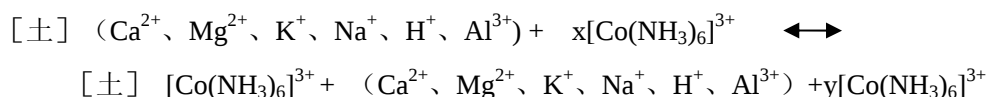
本方法选用三氯化六氨合钴为浸提剂测定土壤中有效态阳离子交换量。

5.2.4 浸提原理

土壤胶体吸附的所有可交换的阳离子之和称为有效态阳离子交换量，缩写为 CEC。

移取一定浓度的三氯化六氨合钴溶液到土壤试样中，混匀，振荡，使得土壤胶体中可交换的阳离子被交换下来。用分光光度计直接比色，测定浸提前后溶液中六氨基合钴离子的浓度差值，计算可得土壤有效态阳离子交换量。

其交换过程用下式表示：



5.3 试剂和材料

本标准所用试剂，除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水满足 GB/T 6682 中的三级标准。

5.4 仪器和设备

实验中用到的仪器和设备主要包括：

- 1、分光光度计：配备光程为 10 mm 比色皿。
- 2、 往复式恒温振荡器。
- 3、 离心机：转速可达 4000 r/min，配备 100 ml 圆底离心管（具塞、密封）。
- 4、 分析天平：精确到 0.0001 g。
- 5 、土壤筛：孔径 2mm 或 10 目尼龙筛。
- 6、 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集和保存。

5.5.2 试样的制备

按照 HJ/T 166 的要求制备试样。将风干样品过孔径 2 mm 土壤筛，充分搅拌混匀，采用四分法取其两份，一份交样品库保存，一份备用。

5.5.3 干物质含量的测定

按照 HJ 613 的规定，测定土壤样品中的干物质含量。

5.6 试料的制备

试料制备过程较为复杂，为提高试料制备的可操作性和适用性，对试料制备过程的振荡时间、土壤浸提液 pH 值、浸提次数等的条件进行优化试验。为使实验样品具有代表性，选取 3 个不同浓度样品开展试验，分别取江西红壤、四川紫土、东北黑土 3 种典型土壤样品。每份样品平行测定 3 次，取其平均值进行统计。

5.6.1 振荡时间影响

固定提取过程中其他条件不变，改变振荡时间进行测定。振荡时间分别为 1 小时、2 小

时、8 小时、12 小时和 24 小时。测定结果表明，振荡时间长短和测定结果无显著性差异。具体测定值见表 1。

由表 1 可知，振荡时间 1 小时就达到浸提效果了。参考国际标准 ISO23470，本标准选择水土比为 20，即称取 2.50g 土壤样品，用提取液提取到 50ml。

表 1 不同振荡时间土壤有效态阳离子交换量测定值 单位：cmol⁺/kg

振荡时间 (h)	1	2	8	12	24	平均值	相对标准 偏差%
江西红壤	5.36	5.25	5.47	5.27	5.19	5.31	2.06
四川紫土	16.1	16.7	16.9	17.6	16.1	16.68	3.75
东北黑土	30.5	31.0	29.3	30.3	29.8	30.18	2.17

5.6.2 浸提次数影响

固定测定过程中其他条件不变，样品提取 1 次、2 次、3 次、4 次时测定土壤有效态阳离子交换量。由表 2 可知，浸提次数的多少，对结果没有太大影响。参考 ISO23470，土壤浸提 1 次基本达到分析要求。

表 2 不同浸提次数有效态阳离子交换量变化情况

浸提次数（次）	1	2	3	4	平均值	相对标准 偏差%
测定值（cmol ⁺ /kg）	17.1	16.5	17.8	17.3	17.3	3.11

5.6.2 干扰及消除

干扰：当提取过程中溶解出的有机质较多时，在 475nm 处有吸收，会影响 CEC 测定值。

消除：可溶性有机质干扰可以通过在 475nm 处的一次测量与在 380nm 处的二次测量进行校正。

校正：对纯六氨合钴溶液在 475nm 和 380nm 处分别测量吸光度（A），比值为 R₁：
 $R_1 = [A(475) / A(380)] = 8.13$ 。

对含有可溶性有机质溶液在这两个波长测量所得的吸光度比值为：
 $R_2 = [A(475) / A(380)] = 0.2$

假如 X₁ 和 X₂ 分别为样品溶液在 475nm 和 380nm 处测量所得的吸光度，六氨合钴在 475nm 处的特征吸光度为：A = (X₁ - R₂X₂) R₁ / (R₁ - R₂)。

注：R₂ 比值是在 0.05mol/L 氯化铵溶液存在时对含有可变有机质含量的土壤进行提取后估算出来的。

5.7 分析步骤

本标准技术内容主要参照 ISO 标准方法（ISO23470）《Soil quality - Determination of effective cation exchange capacity (CEC) and exchangeable cations using a hexaminecobalt

trichloride solution》。本标准中试料的制备主要参照 ISO11260，样品采集、试料制备以及质量保证和质量控制内容主要参照 HJ/T166 中相关内容。

分析步骤如下：

(1) 试料的制备

称取 2.50g 试样，置于 100 ml 具塞离心管中，加入 50.0 ml 三氯化六氨合钴提浸提，塞紧，置于振荡器上，振荡 60 ± 5 min，立即用离心机以 4000 r/min 的转速离心 10 min，收集上清液，24 小时内完成测定。

注 1：可用磁力搅拌代替振荡。在装有浸提液的离心管中，加入几粒玻璃珠和磁力搅拌子，置于磁力搅拌器上低速搅拌。

(2) 分光光度法

校准曲线：分别量取 0，2.00，4.00，6.00，8.00，10.00 ml 三氯化六氨合钴溶液于 6 个 10 ml 比色管中，分别用水稀释至 10 ml，用 10 mm 比色皿在波长 475 nm 处，以水为参比，分别测量吸光度。以吸光度为纵坐标，对应的三氯化六氨合钴溶液浓度 (mol/L) 为横坐标，绘制标准曲线。

测定：移取试料，在波长 475 nm 处进行比色，根据试料吸光度，计算试料中三氯化六氨合钴浓度值 (C)。

注 2：离心液中若有悬浮杂质，可用慢速滤纸过滤后测定。

(3) 实验室空白试验

不加土壤试样，按照上述相同操作步骤进行显色，计算三氯化六氨合钴浓度值 (C_0)。

5.8 检出限的确定

测试检出限按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 中，附录 A.1.2 分光光度法进行测试。在没有前处理的情况下，以扣除空白值后的与 0.01 吸光度相对应的浓度值为检出限。用以下两种方法计算：

① 当不考虑测量精度时，可以简单地用下式计算：

$$MDL = 0.01/b$$

式中：b——回归直线斜率

② 因测量值是一些大小不一的数据，因而存在着随机误差，若把这个因素考虑进去，引进了置信度的概念，则检出限的计算公式为：

$$MDL = (0.01/b) \times (t \times S / \sqrt{n})$$

式中：S——重复测定标准偏差；

b——回归直线斜率；

n——重复测定次数；

t——自由度为 n-1 时的单侧 t 值。

方法检出限：按照测试检查限结果，结合所取土壤样品质量，计算方法检查限。

方法检出限=测试检出限/土壤质量。

最终检出限取各验证实验室所得数据的最高值。

方法测定下限：以 4 倍方法检出限作为测定下限。

表 3 检出限和测定下限

项目 \ 实验室	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
标准曲线	y=54.9x+0.001	y=57.0x+0.003	y=55.6x+0.002	y=57.3x-0.004	y=56.8x	y=56.8x+0.002
计算公式	MDL=0.01/b					
b	54.9	57.0	55.6	57.3	56.8	56.8
检出限 (mol/L)	0.000182	0.000175	0.000180	0.000175	0.000176	0.000176
取样量 (g)	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
方法检出限 (cmol ⁺ /kg)	0.44	0.42	0.43	0.42	0.42	0.42
测定下限 (cmol ⁺ /kg)	1.76	1.68	1.72	1.68	1.68	1.68
注：最终方法检出限取验证单位中方法检出限最高值						

注：若取样量为 2.5g，该方法检出限 (cmol⁺/kg) = 检出限 × 300 × 50 ÷ 2.5 = 检出限 × 6000

结论：若样品取 2.5g，浸提液取 50ml，方法检出限为 0.44 cmol⁺/kg，测定下限为 1.76 cmol⁺/kg。

5.9 精密度和可靠性

(1) 精密度

实验室内相对标准测定：对某一水平浓度的样品在第 i 个实验室内进行 n 次平行测定，实验室内相对标准偏差按如下公式进行计算：

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n} \quad (2)$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

x_k ——第 i 个实验室内对某一浓度水平样品进行的第 k 次测试结果；

$\bar{x}_i$ ——第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i ——第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD_i ——第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

取 3 个不同浓度样品开展实验室间精密度测试，每个样品平行测定 6 次。

(2) 可靠性

由于土壤胶体所吸附的阳离子和土壤溶液中阳离子交换与吸附是一个动态的过程,采用不同提取能力的浸提剂测定结果不同、采用不同浓度的浸提剂测定结果也不同,同时,目前国内有土壤阳离子交换量的有证标准物质,但所采用的浸提剂和浓度与本方法中浸提剂和浸提浓度均不同,采用的方法也不是标准方法,采用的是《土壤分析技术规范》书中的章节。

介于以上原因,本方法难以用加标回收率的方法来验证本方法的准确度。根据 HJ168,本项目采用比对方式来说明方法的可靠性。

方法 1: 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法;

方法 2: 氯化钡-硫酸镁法。方法参考中国土壤学会《土壤农业化学分析方法》3.2.3;

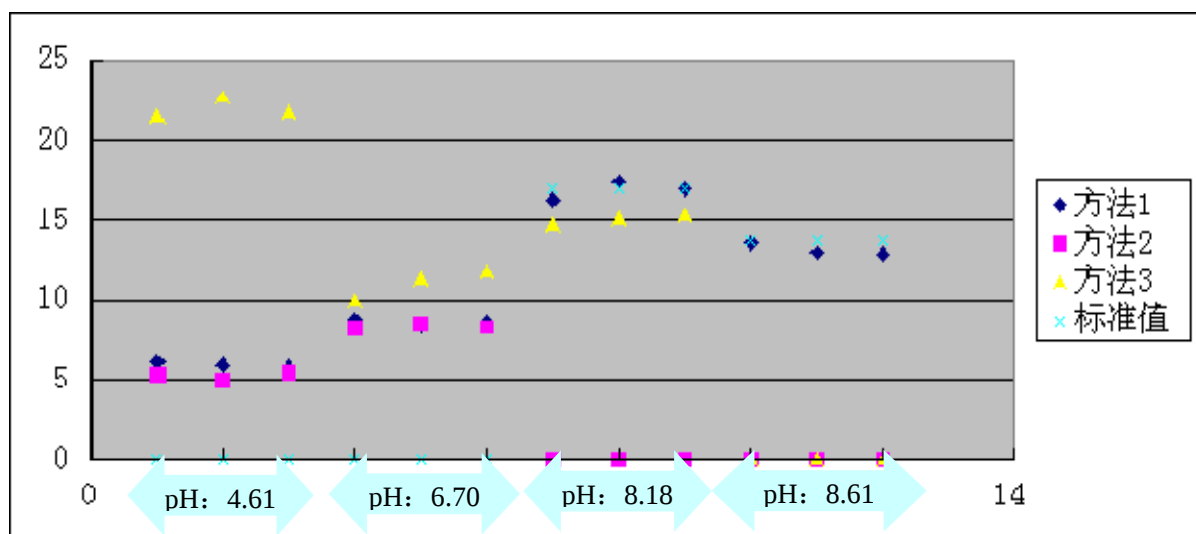
方法 3: 乙酸铵法。方法采用农业标准 NY/T295-1995《中性土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定》: 乙酸铵浸提 (pH7.0) 滴定法。

标准值: 标准值定值方法为《土壤分析技术规范》12 章。

样品: 选用江西红壤 (pH4.61)、江苏黄壤 (pH6.70)、四川紫土 (pH8.18, 有证标准物质, 方法为《土壤分析技术规范》章节) 和新疆灰钙土 (pH8.61, 有证标准物质, 方法为《土壤分析技术规范》章节) 进行测定。

表 4 不同方法不同样品测定结果比对表

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
方法 1	6.19	5.97	5.87	8.78	8.37	8.68	16.3	17.4	17.0	13.6	13.0	12.9
方法 2	5.35	5.02	5.49	8.30	8.50	8.33	-	-	-	-	-	-
方法 3	21.5	22.7	21.8	9.97	11.3	11.8	14.7	15.1	15.3	-	-	-
标准值	-	-	-	-	-	-	17	17	17	13.8	13.8	13.8



根据上图显示，比对结论如下：

对酸性红壤，方法 1 和方法 2 测定结果相近，2 个方法有很好的可比性。方法 3 测定结果明显偏大，因为土壤 pH 值缓冲的作用；

对中性黄壤，方法 1、方法 2 和方法 3 测定结果平行性较好测定值相近，有很好的可比性，但方法 3 略有偏高；

对偏碱性紫土，方法 1、方法 3 和标准值较接近，方法 1 更加接近标准值，有很好的可比性。

对碱性灰钙土，方法 1 测定结果和标准值接近，有很好的可比性。

5.10 结果计算与表示

土壤样品中有效态阳离子交换量 CEC (cmol⁺/kg)，按照下式进行计算。

$$\text{有效态阳离子交换量 } CEC \text{ (cmol}^+/\text{kg)} = \frac{300 \times (c_0 - c) \times V}{m \times w_{dm}} \quad (1)$$

式中：CEC——土壤样品中有效态阳离子交换量，cmol⁺/kg；

C_0 ——空白浓度，mol/L；

C ——样品浓度，mol/L；

V ——浸提液体积，ml；

m ——称取试样的质量，g；

w_{dm} ——土壤样品中的干物质含量，%。

结果表示：测定结果小数位数与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

5.11 质量保证和质量控制

5.11.1 每批样品应做 2 个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

5.11.2 每批样品应至少测定 10% 平行双样，小于 10 个样品时，应至少测定 1 个平行双样。

5.11.3 每批样品需做校准曲线，相关系数应大于等于 0.999。

5.11.4 当测定值 ≤ 5.0 cmol⁺/kg，最大允许相对偏差为 $\pm 20\%$ ；测定值在 $5.00 \sim 40.0$ cmol⁺/kg，最大允许相对偏差为 $\pm 10\%$ ；测定值 ≥ 40.0 cmol⁺/kg，最大允许相对偏差为 $\pm 5\%$ 。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

(1) 验证单位及人员情况

选取有资质的 6 家单位开展方法验证，参与验证单位有苏州市环境监测中心站、泰州市环境监测中心站、仪征市环境监测站、扬州大学化学化工学院、苏州市华测检测技术有限公司

司、苏州国环环境检测有限公司。参加验证的人员均经过我单位项目负责人培训，具有操作本方法的技术能力，其中3名高级工程师、5名工程师、3名助理。

(2) 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》的规定，组织6家有资质的实验室进行验证。制定验证方案主要包括人员的确定、分析方法内容的培训、实验样品和试验耗材的选择、结果数据的统计、检出限、精密度计算。

6.2 方法验证过程

(1) 联系验证单位。按照方法验证方案联系验证单位和参加验证人员，确保验证单位具备本试验需要的各项条件，确定6家验证单位。

(2) 开展方法验证前的技术培训。在方法验证前，对参加验证的操作人员进行简单的技术培训，提出方法验证的要求，确保方法验证的质量。

(3) 进行方法验证。选用统一的土壤样品送交各验证单位，进行方法的检出限及精密度试验。对有争议的问题，和分析人员进行技术讨论，解决疑惑，便于方法验证的顺利进行。

(4) 整理数据。对验证数据进行分析、统计，报出验证结果。

(5) 完成验证报告。协助验证单位填写《方法验证报告》中的“原始测试数据表”等表格。

标准编制组对各实验室验证的数据进行汇总统计分析，计算实验室间的相对标准偏差、所重复性限 r 和再现性 R 。最终的方法检出限为各验证实验室得数据的最高值。

《方法验证报告》，见附件一。

方法精密度统计结果能满足方法特性指标要求。

7 与开题报告的差异说明

(1) 去掉乙酸铵和氯化钡2种测定方法，改为用三氯化六氨合钴法测定土壤有效态阳离子交换量；

(2) 土壤阳离子交换容量的测定改为土壤有效态阳离子交换量的测定；

(3) 方法名称定为《土壤 有效态阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法》。

8 参考文献

- [1] Larssen T, Carmichael G R. Acid rain and acidification in China: The importance of base cation deposition. *Environ Pollut*, 2000, 110(1): 89-102
- [2] 胡秀荣, 吕光烈, 杨芸. 六氨合钴阳离子交换法测定粘土中有效态阳离子交换量[J]. *分析化学*, 2000, 28(11): 1402-1405
- [3] 陈怀满等编. 土壤中化学物质的行为与环境质量(第一版), 北京: 科学出版社, 2002: 194-214
- [4] Mulder J, Stein A. Solubility of aluminum in acidic forest soils: long-term changes due to acid deposition. *Geochim, Cosmochim. Acta*, 1994, 58(1): 85-94
- [5] 郭景横, 张晓山等. 酸沉降对地表生态系统的影响: 土壤中铝的活化与迁移[J]. 土

壤,2003,35(2):89-93

- [6] 张辉.土壤环境学[M].北京:化学工业出版社,2006
- [7] 李志洪,赵兰坡,窦森.土壤学[M].北京:化学工业出版社,2005
- [8] 于天仁.土壤化学原理[M].北京:科学出版社,1987
- [9] 李学垣主编.土壤化学[M].北京:高等教育出版社,2003
- [10] 李法虎.土壤物理化学[M].北京:化学工业出版社,2006
- [11] 南京农业大学主编.土壤农化分析[M].2 版.北京:农业出版社,1996
- [12] 杨景辉主编.土壤污染与防治[M].北京:科学出版社,1995
- [13] 张辉.土壤环境学[M].北京:化学工业出版社,2006
- [14] 赵其国.中国东部红壤地区土壤退化的时空变化、机理及调控[M].北京:科学出版社,2002:70-80
- [15] 赵其国.红壤物质循环及其调控[M].北京:科学出版社,2002,7-39,413-422
- [16] Clarkson DJ.The effect of alum and some other trivalent metal Cations on cell division in the root apices of *Allium cepa* [J].Annu.Rev.Plant physiol,1980,31:239-238
- [17] Talor G J.The physiology of aluminum phytotoxicity.In:H Sigel,Asigel,des.Meta Ions in Biological Systems[M].1988,Vol24 Marcel Dekker,New York.123-163
- [18] 周启星,宋玉芳,等.污染土壤修复原理与方法[M].北京:科学出版社,2004
- [19] Rengel Z D.Mechanism of aluminum inhibition of net $^{45}\text{Ca}^{2+}$ uptake by *Amaranthus* protoplasts[J].Plant Physiol,1992,98:632-638
- [20] Pteffer P E.In Vivo ^{32}p NMR studies of corn root tissue and its uptake of toxic metal[J].Plant Physiol,1986,80:77-84
- [21] Bowen H J W.Environmental Chemistry of the Elements[M].Academic Press,1979
- [22] Hinrich L,Bohn et al.Soil Chemistry,2nd ed.John Wiley & Sons,1985
- [23] A.L.佩奇,R.H.米勒等着,闵九康,郝心仁,等译.土壤分析法[M].北京:中国农业科技出版社,1991
- [24] 刘凤枝,刘潇威.土壤和固体废弃物监测分析技术[M].北京:化学工业出版社,2007
- [25] 于天仁,季国亮,丁昌朴等.可变电荷土壤的电化学[M].北京:科学出版社,1996
- [26] 黄昌勇主编.土壤学[M].北京:中国农业出版社,2000
- [27] 李天杰等.土壤环境学[M].北京:高等教育出版社,1995
- [28] 牟树森,青长乐.环境土壤学[M].北京:农业出版社,1993
- [29] 李学垣主编.土壤化学及实验指导[M].北京:中国农业出版社,1997
- [30] 方肇伦.仪器分析在土壤学和生物学中的应用[M].北京:科学出版社,1983
- [31] 中国环境监测总站.土壤元素的近代分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1992
- [32] 王振龙,高建峰.实用土壤墒情监测预报技术[M].北京:中国水利水电出版社,2006
- [33] 国家环境保护总局.土壤环境监测技术规范
- [34] 唐克丽.中国土壤侵蚀与水土保持的特点及展望[J].水土保持研究,1999,6(2):2-7
- [35] Hudson N H0 土壤保持.窦葆璋译.北京:科学工业出版社,1971
- [36] 史德明.土壤侵蚀与人类生存环境恶化[J].土壤侵蚀与水土保持学报,1995,1(1):26-33
- [37] 朱祖祥等.中国农业百科全书,土壤卷,北京:中国农业出版社,1996
- [38] 蔡炳新.基础物理化学(上册).北京:科学出版社,2001
- [39] 蒋以超,张一平.土壤化学过程的物理化学.北京:中国科学技术出版社,1993
- [40] 袁可能.土壤化学[M].北京:农业出版社,1987
- [41] 王晓蓉.环境化学[M].南京:南京大学出版社,1993
- [42] 黄盘铭.土壤化学[M].北京:科学出版社,1991
- [43] 熊毅,李庆逵主编.中国土壤[M].第2版.北京:科学出版社,1987
- [44] 李法虎,郭锦蓉.土壤水蚀中关于化学因素的研究现状和展望[J].农业工程学报,2004,20(5):32-37
- [45] 王荫槐.土壤肥料学[M].北京:农业出版社,1992
- [46] 陆欣主编.土壤肥料学[M].北京:中国农业大学出版社,2002
- [47] 夏荣基,王富钧,段孟联等译.土壤有机质研究[M].北京:科学出版社,1982

附件一：

方法验证报告

方法名称：土壤 有效态阳离子交换量的测定 三氯化六氨
合钴浸提-分光光度法

项目承担单位：扬州市环境监测中心站

方法验证单位：苏州市环境监测中心站、泰州市环境监测中心站、仪
征市环境监测站、扬州大学化学化工学院、苏州市华测检测技术有限
公司、苏州国环环境检测有限公司

项目负责人及职称：童桂凤 研究员级高级工程师

通讯地址：扬州市扬子江北路 446 号

电

话：13852708388 0514-80988055

报告编写人及职称：童桂凤 研究员级高级工程师

报告日期：2015 年 6 月 29 日

1、原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 1-1 参加验证的人员情况

序号	验证实验室名称	参加验证人员		
		姓名	职称	分析工作年限
1	苏州市环境监测中心站	沈莹	工程师	7
2	苏州市环境监测中心站	蒋思丝	工程师	3
3	泰州市环境监测中心站	杨文武	高级工程师	15
4	泰州市环境监测中心站	毛慧	工程师	5
5	泰州市环境监测中心站	阮爱文	助理工程师	10
6	仪征市环境监测站	惠学香	高级工程师	15
7	仪征市环境监测站	卢霞	助工	11
8	扬州大学化学化工学院	徐琴	副教授	15
9	扬州大学化学化工学院	蔡丽娟	硕士研究生	1
10	苏州市华测检测技术有限公司	刘燕	工程师	4
11	苏州市华测检测技术有限公司	刑鸿宽	助工	2
12	苏州国环环境检测有限公司	赵昌平	工程师	5
13	苏州国环环境检测有限公司	陈海燕	助工	3

附表 1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况
苏州市环境监测中心站	分光光度计	DR5000	良好
泰州市环境监测中心站	723 分光光度计	723N	良好
仪征市环境监测站	紫外可见分光光度计	TU1901	良好
扬州大学化学化工学院	721 分光光度计	721	良好
苏州市华测检测技术有限公司	紫外可见分光光度计	UV-7504	良好
苏州国环环境检测有限公司	紫外可见分光光度计	TU1810	良好

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证实验室	名称	规格型号	生产厂家
苏州市环境监测中心站	三氯化六氨合钴	分析纯	东京化成工业株式会社
泰州市环境监测中心站	三氯化六氨合钴	分析纯	东京化成工业株式会社
仪征市环境监测站	三氯化六氨合钴	分析纯	东京化成工业株式会社
扬州大学化学化工学院	三氯化六氨合钴	分析纯	梯爱希（上海）化学工业发展有限公司
苏州市华测检测技术有限公司	三氯化六氨合钴	分析纯	梯爱希（上海）化学工业发展有限公司
苏州国环环境检测有限公司	三氯化六氨合钴	分析纯	梯爱希（上海）化学工业发展有限公司

2、方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

附表 2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期: 2015.6.

项目 \ 实验室	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
标准曲线	$y=54.916x+0.001$	$y=57.048x+0.003$	$y=55.568x+0.002$	$y=57.298x-0.004$	$y=56.753x$	$y=56.767x+0.002$
计算公式	$MDL=0.01/b$					
b	54.916	57.048	55.568	57.298	56.753	56.767
检出限 (mol/L)	0.000182	0.000175	0.000180	0.000175	0.000176	0.000176
取样量 (g)	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
方法检出限 (cmol ⁺ /kg)	0.44	0.42	0.43	0.42	0.42	0.42
测定下限 (cmol ⁺ /kg)	1.76	1.68	1.72	1.68	1.68	1.68
注: 最终方法检出限取验证单位中方法检出限最高值						

注: 若取样量为 2.5g, 该方法检出限 (cmol⁺/kg) = 检出限 × 300 × 50 / 2.5 = 检出限 × 6000结论: 若样品取 2.5g, 浸提液取 50ml, 方法检出限为 0.44 cmol⁺/kg。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 2-2 精密度测试数据

验证单位: 苏州市环境监测中心站

测试日期: 2015.6

平行号		试 样			备注
		样品 1	样品 2	样品 3	
测定结果 (cmol ⁺ /kg)	1	5.77	16.7	28.9	
	2	5.92	17.2	29.6	
	3	6.2	17.3	31.8	
	4	6.33	16.7	30.4	
	5	5.55	16.4	31.1	
	6	5.97	15.9	30.4	
平均值 $\bar{x}_i$ (cmol ⁺ /kg)		5.96	16.7	30.4	
标准偏差 S_i (cmol ⁺ /kg)		0.28	0.52	1.03	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.8	3.1	3.4	
注: i 为实验室编号。					

附表 2-3 精密度测试数据

验证单位：泰州市环境监测中心站

测试日期：2015.6

平行号		试 样			备注
		样品 1	样品 2	样品 3	
测定结果 (cmol^+/kg)	1	6.17	17.5	30.0	
	2	6.04	18.4	29.4	
	3	6.09	16.8	29.1	
	4	5.59	17.4	28.5	
	5	5.35	17.0	28.3	
	6	6.04	18.9	29.8	
平均值 $\bar{x}_i$ (cmol^+/kg)		5.88	17.7	29.2	
标准偏差 S_i (cmol^+/kg)		0.33	0.82	0.69	
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.6	4.6	2.3	
注： i 为实验室编号。					

附表 2-4 精密度测试数据

验证单位：苏州市华测检测技术有限公司

测试日期：2015.6

平行号		试 样			备注
		样品 1	样品 2	样品 3	
测定结果 (cmol^+/kg)	1	4.92	16.1	28.8	
	2	4.89	17.1	28.2	
	3	5.23	16.9	29.6	
	4	4.78	16.6	28.7	
	5	5.22	17.6	29.3	
	6	5.35	17.2	29.0	
平均值 $\bar{x}_i$ (cmol^+/kg)		5.07	16.9	28.9	
标准偏差 S_i (cmol^+/kg)		0.23	0.52	0.49	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.5	3.1	1.7	
注： i 为实验室编号。					

附表 2-5 精密度测试数据

验证单位：苏州国环

测试日期：2015.6

平行号		试 样			备注
		样品 1	样品 2	样品 3	
测定结果 (cmol^+/kg)	1	5.77	18.9	28.7	
	2	5.65	19.4	29.8	
	3	5.65	18.3	31.1	
	4	5.94	17.9	29.6	
	5	6.17	18.1	29.3	
	6	5.26	17.9	29.9	
平均值 $\bar{x}_i$ (cmol^+/kg)		5.74	18.4	29.7	
标准偏差 S_i (cmol^+/kg)		0.31	0.61	0.80	
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.4	3.3	2.7	
注：i 为实验室编号。					

附表 2-6 精密度测试数据

验证单位：仪征市环境监测站

测试日期：2015.6

平行号		试 样			备注
		样品 1	样品 2	样品 3	
测定结果 (mmol/kg)	1	5.35	19.3	29.8	
	2	5.21	18.5	27.3	
	3	4.66	20.1	29.6	
	4	4.69	18.1	29.9	
	5	4.94	18.0	28.2	
	6	5.11	17.9	29.4	
平均值 $\bar{x}_i$ (cmol^+/kg)		4.99	18.7	29.0	
标准偏差 S_i (cmol^+/kg)		0.28	0.88	1.05	
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.6	4.7	3.6	
注：i 为实验室编号。					

附表 2-7 精密度测试数据

验证单位：扬州大学

测试日期：2015.6

平行号		试 样			备注
		样品 1	样品 2	样品 3	
测定结果 (cmol^+/kg)	1	5.00	19.5	30.3	
	2	5.55	19.3	29.1	
	3	5.36	18.8	29.1	
	4	4.99	18.4	29.5	
	5	5.24	17.0	28	
	6	5.21	17.9	27.4	
平均值 $\bar{x}_i$ (cmol^+/kg)		5.23	18.5	28.9	
标准偏差 S_i (cmol^+/kg)		0.21	0.93	1.04	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.1	5.0	3.6	
注： i 为实验室编号。					

2.3 实验室间精密度数据汇总

附表 2-8 实验室间精密度测试数据汇总

验证单位：6 个验证单位

测试日期：2015.6

平行号		试 样			备注
		样品 1	样品 2	样品 3	
测定结果 (cmol^+/kg)	单位 1	5.96	16.7	30.4	
	单位 2	5.07	16.9	28.9	
	单位 3	5.74	18.4	29.7	
	单位 4	5.88	17.7	29.2	
	单位 5	5.23	18.5	28.9	
	单位 6	4.99	18.7	29.0	
平均值 $\bar{x}_i$ (cmol^+/kg)		5.48	17.8	29.4	
标准偏差 S_i (cmol^+/kg)		0.43	0.85	0.58	
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.9	4.8	2.0	
注： i 为实验室编号。					

3 方法验证数据汇总

3.1 方法检测限、测定下限汇总

附表 3-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样		
	曲线	检出限	测定下限
1	$y=55.916x+0.001$	0.44	1.76
2	$y=57.048x+0.003$	0.42	1.68
3	$y=55.568x+0.002$	0.43	1.72
4	$y=57.298x-0.004$	0.42	1.68
5	$y=56.753x$	0.42	1.68
6	$y=56.767x+0.002$	0.42	1.68

结论：经过 6 家实验室验证，以各验证实验室所得数据的最高值为本分析方法检出限，该方法检出限为 $0.44 \text{ cmol}^{\pm}/\text{kg}$ ，以 4 倍方法检出限作为测定下限，该方法测定下限 $1.76 \text{ cmol}^{\pm}/\text{kg}$ 。

3.2 方法精密度数据汇总

附表 3-2 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	5.96	0.28	4.8	16.7	0.52	3.1	30.4	1.03	3.4
2	5.07	0.23	4.5	16.9	0.52	3.1	28.9	0.49	1.7
3	5.74	0.31	5.4	18.4	0.61	3.3	29.7	0.80	2.7
4	5.88	0.33	5.6	17.7	0.82	4.6	29.2	0.69	2.3
5	5.23	0.21	4.1	18.5	0.93	5.0	28.9	1.04	3.6
6	4.99	0.28	5.6	18.7	0.88	4.7	29.0	1.05	3.6
$\bar{x}$	5.48			17.81			29.36		
S'	0.43			0.85			0.58		
RSD'	7.9			4.8			2.0		
重复性限 r	0.78			2.05			2.45		
再现性限 R	1.40			3.02			2.77		

结论：取 3 个不同浓度不同胶体类型的土壤样品，在 6 个实验室测定土壤有效态阳离子交换量，每个实验室平行测定 6 次。平均值分别为 $5.48 \text{ cmol}^{\pm}/\text{kg}$ 、 $17.8 \text{ cmol}^{\pm}/\text{kg}$ 、 $29.4 \text{ cmol}^{\pm}/\text{kg}$ ；实验室内相对标准偏差分别为 4.1% ~5.6%、3.1% ~5.0%、1.7% ~3.6%；实验室间标准偏差分别为 $0.43 \text{ cmol}^{\pm}/\text{kg}$ 、 $0.85 \text{ cmol}^{\pm}/\text{kg}$ 、 $0.58 \text{ cmol}^{\pm}/\text{kg}$ ；实验室间相对标准偏差分别为 7.9%、4.8%、

2.0%；重复性限 r 分别为 0.78cmol⁺/kg、2.05cmol⁺/kg和 2.45cmol⁺/kg；再现性限 R 分别为 1.40cmol⁺/kg、3.02cmol⁺/kg和 2.77cmol⁺/kg。

方法验证符合要求。

3.3 方法可靠性数据汇总

本项目采用比对试验计算n个验证实验室的相对误差的标准偏差来说明方法的可靠性。
取四川紫土（CEC=17cmol+/kg，pH 8.18，有证标准物质,方法为《土壤分析技术规范》章节中的方法）进行试验，取上述方法中阳离子交换量的标准值作为参考值参与计算。

附表 3-3 准确度测试数据汇总表 cmol+/kg

测试单位	测定值	测定值	测定值	测定值	测定值	测定值	平均值	REi (%)	相对误差的标准偏差
实验室1	16.7	17.2	17.3	16.7	16.4	15.9	16.7	-1.7	7.7
实验室2	17.5	18.4	16.8	17.4	17	18.9	17.7	3.9	
实验室3	16.1	17.1	16.9	16.6	17.6	17.2	16.9	-0.5	
实验室4	18.9	19.4	18.3	17.9	18.1	17.9	18.4	8.3	
实验室5	19.3	18.5	20.1	18.1	18	17.9	18.7	9.7	
实验室6	19.5	19.3	18.8	18.4	17	17.9	18.5	8.7	

经 6 家实验室验证，6 家实验室的相对误差的标准偏差为 7.7，本方法准确可靠。

4 方法验证结论

- (1) 方法检出限为 0.44 cmol⁺/kg，方法测定下限为1.76 cmol⁺/kg。
- (2) 实验室内相对标准偏差分别为 4.1%~5.6%、3.1%~5.0%、1.7%~3.6%，实验室间相对标准偏差分别为 7.9%、4.8%、2.0%。
- (3) 方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。