

王尧, 田衍, 封跃鹏, 等. 土壤中总有机碳环境标准样品研制[J]. 岩矿测试, 2021, 40(4): 593 – 602.
WANG Yao, TIAN Kan, FENG Yue – peng, et al. Preparation and Certification of a Soil Total Organic Carbon Reference Material[J].
Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(4): 593 – 602. 【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 202101150009】

土壤中总有机碳环境标准样品研制

王尧, 田衍*, 封跃鹏, 王伟
(生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所, 国家环境保护污染物计量和标准样品研究重点实验室, 北京 100029)

摘要: 土壤环境标准样品是土壤生态环境监测质量控制的重要技术工具。目前, 土壤中总有机碳环境标准样品仍为中国环境标准样品体系的空缺, 特别是配套燃烧氧化 – 非分散红外法的土壤标准样品一直未曾问世。本文以有机碳含量较高的农用地土壤为原材料, 经干燥、研磨、混匀、装瓶、灭菌等加工步骤, 制备获得土壤中总有机碳环境标准样品。分层随机抽取 10 瓶样品进行均匀性检验, 经评价统计量 F 小于临界值 $F_{0.05}(9, 10)$, 瓶间均匀性相对不确定度(u_{bb})为 1.5%, 样品均匀性良好。在室温避光保存条件下, 对样品进行了 18 个月的稳定性检验, 稳定性相对不确定度(u_{ls})为 1.2%, 样品具有良好稳定性。由中国 11 家实验室采用燃烧氧化 – 非分散红外法和重铬酸钾容量法进行协作定值, 通过对检测结果的数理统计分析, 样品量值评定结果为 (25.2 ± 1.4) mg/g。该标准样品为采用燃烧氧化 – 非分散红外法参与定值的土壤中总有机碳环境标准样品, 可作为土壤中总有机碳测定标准方法配套的实物标准, 满足土壤生态环境监测及相关研究需求, 且与国外同类样品具有可比性。

关键词: 土壤; 总有机碳; 环境标准样品; 标准值; 燃烧氧化 – 非分散红外法

要点:

- (1) 采用燃烧氧化 – 非分散红外法研制土壤中总有机碳环境标准样品。
- (2) 标准样品不确定度水平达到土壤生态环境监测质量控制要求。
- (3) 该批标准样品可作为《土壤有机碳的测定燃烧氧化 – 非分散红外法》配套的实物标准。
- (4) 样品量值浓度与国际同类标准样品具有可比性。

中图分类号: TQ421. 31 文献标识码: A

土壤中总有机碳(TOC)是指土壤中与有机质相关的碳元素总称, 是土壤理化性质重要指标之一, 主要用于指示土壤中有机质含量。研究发现, 土壤中有机碳不仅在全球碳平衡中发挥着至关重要的作用, 其含量与土壤全氮、阳离子交换量、pH 值等土壤理化性质之间也具有相关性, 而且还对有机污染物特别是多环芳烃(PAHs)在土壤中的迁移和吸附有重要影响^[1-5]。土壤中总有机碳被认为是既能定量又能定性反映土壤信息的综合性参数, 因此被广泛应用于土壤状况的测定与评估^[3, 6]。而土壤中总有

机碳标准样品作为配套土壤中总有机碳测定标准方法的实物标准, 可有效保证土壤总有机碳监测数据的质量, 对于客观评价土壤健康水平、优化土壤质量管理等工作具有重要意义^[7-8]。

表 1 列出了国内外主要的土壤中有有机碳标准样品研究机构, 以及所开发样品的主要信息。国外对土壤中有有机碳的研究始于 20 世纪 60 年代。为满足对土壤有机碳存量等相关研究的需要, 欧盟标准样品和测量研究所(IRMM)、美国 RTC 公司等国际标准样品研究机构分别针对黏土、砂土等不同质地的

收稿日期: 2021 – 01 – 15; 修回日期: 2021 – 04 – 05; 接受日期: 2021 – 05 – 04
基金项目: 国家环境保护标准制修订项目(2017 – 33)
第一作者: 王尧, 博士, 高级工程师, 主要从事环境标准样品研制。E – mail: wang. yao@ ierm. com. cn。
通信作者: 田衍, 博士, 正高级工程师, 主要从事环境标准样品研制。E – mail: tian. kan@ ierm. com. cn。

土壤,陆续开发出指标为总碳(TC)或总有机碳(TOC)的土壤标准样品。这些国外土壤标准样品中总有机碳的含量范围介于4.00~60.0mg/g之间(表1)。多年来中国学者在土壤有机碳储量、存在形态、空间分布特征等领域的研究取得了十分丰硕的成果,但对土壤中有机碳标准样品的研究方面关注程度较为有限^[9-13]。中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所(IGGE)研制的土壤中元素成分分析标准样品提供了土壤中总碳及有机碳的量值信息,可用于土壤肥力或土壤营养成分的评价等工作,但中国一直未曾推出专门用于土壤中有机碳分析检测的环境标准样品。2021年初,国家地质实验测试中心(NRCG)发布了土壤碳形态系列标准样品(GBW07974~GBW07977),量值指标包括总碳、有机碳以及重组有机碳。而上述中国土壤样品进行量值评定时,主要是使用传统的重铬酸钾容量法作为测定土壤中有机碳的分析方法,暂未采用当前国际上使用较多的燃烧氧化-非分散红外法。

本文在梳理土壤中有机碳检测技术发展趋势的基础上,选择近些年逐渐流行的燃烧氧化-非分散红外法,以中国有机碳含量较高的农用地土壤为原材料,研制了土壤中总有机碳标准样品,并对样品量值及不确定度评定方法等进行了研究和讨论,为同类指标环境基体标准样品的研制提供参考。

1 实验部分

1.1 分析仪器

总有机碳分析仪(Aurora 1030C + 1030S,美国OI Analytical公司);X射线荧光光谱仪(Axios PW4400,荷兰Malvern Panalytical公司);精密电子天平(AE240,瑞士Mettler Toledo公司)。

表1 国内外主要土壤标准样品中涉及总有机碳的信息

Table 1 Information of TOC in major soil reference materials at home and abroad

土壤标准样品 研制机构	土壤标准样品编号	碳含量范围(mg/g)		土壤标准样品具体类型
		总碳(TC)	总有机碳(TOC)	
欧盟标准样品和 测量研究所	IRMM-443-1~IRMM-443-7	14.5~108.1	13.1~59.6	欧洲土壤
美国RTC公司	RTC-CCRM090~RTC-CCRM092 RTC-SQC014	- -	4.13~5.72 6.51	黏土、砂壤土、砂土
国家地质实验 测试中心	GBW07974~GBW07977 GBW07913~GBW07942	8.1~56.8 6.2~79.0	6.9~51.5 3.7~47.3	土壤 农用地土壤
中国地质科学院 地球物理地球化学 勘查研究所	GBW07401~GBW07408	5.5~21.1	4.9~18.0	暗棕壤、栗钙土、黄棕壤、红壤等
	GBW07423~GBW07430	9.3~19.0	6.2~13.5	主要平原土壤
	GBW07446~GBW07457	10.3~19.4	2.5~11.5	盐碱土、棕漠土、灰钙土、滩涂沉积物等
	GBW07536~GBW07573	2.8~38.1	1.7~27.5	土壤

1.2 样品和主要试剂

葡萄糖基准试剂(CAS:50-99-7,美国Sigma-Aldrich公司);土壤TOC质量控制样品[SQC014-100G,(5210±2280)mg/kg,美国Sigma-Aldrich公司];土壤成分分析标准样品(GBW07430,0.97%±0.12%);盐酸(MOS级,北京化学试剂研究所)。

1.3 候选物的采集与制备

考虑到土地功能、管理模式等人为因素对土壤中有机碳的巨大影响,选择受人为活动影响较少的农用地土壤作为土壤标准样品的候选物^[14-16]。鉴于中国土壤标准样品中有机碳含量普遍偏低,在对中国土壤资源分布调研的基础上,确定以腐植质层深厚且钙积层较深的黑钙土为研究目标,并选定因山地气温低导致腐植质积累偏高的新疆地区为样品采集地。在新疆维吾尔自治区某牧场采集pH值为8.4的土壤原料样品,采样深度为0~20cm,共采集土壤样品约100kg。

除掉土壤中杂物等非土壤部分,在80℃低温条件下烘干样品,使样品水分含量低于1%。用陶瓷球磨机研磨样品,研磨后的样品过100目(150μm)不锈钢筛^[17],样品粒度能够满足《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)对制样粒度的要求。收集筛下样品转移至混匀机中混匀8h,并采用X射线荧光光谱法(XRF)对混匀后样品进行均匀性初检。通过均匀性初检的土壤样品分装于40mL棕色玻璃瓶中,每瓶样品质量为30g,共计分装成品900瓶。以放射线⁶⁰Co辐照灭菌,使土壤样品的菌落总数低于10CFU/g^[18]。样品于室温下避光储存。

1.4 样品分析测试

1.4.1 仪器分析条件

检测模式为固体-总碳(Solids-TC),样品注

射量 0.200mL,系统压力 20psi,排空时间 15s,反应时间 4min,检测时间 3min,反应温度 900℃,检测温度 680℃,样品杯预处理时间 1.5min,测量方式为标准曲线法。

1.4.2 检测样品的制备

在镂空底石英样品杯中填充少量石英棉,准确称取干燥后的待测土壤样品 0.1g(精确到 0.0001g)于石英样品杯中,缓慢滴加 50% 的盐酸约 300μL,覆盖样品杯内全部样品。石英样品杯放入烘箱中 120℃ 烘干 2h,去除总无机碳(TIC)。样品妥善放置,待测。

2 结果与讨论

2.1 测量方法的选择

土壤中总碳(TC)由总无机碳(TIC)和总有机碳(TOC)组成。土壤中总有机碳的测定原理是通过氧化的方式,将土壤中各种类型的有机碳(OC)转化为可以定量测定的化合物,利用碳元素之间的对应关系计算样品中有机碳含量。近年来,关于土壤有机碳测定方法的研究较多,按照测定过程来看,可分为土壤有机碳的氧化和氧化产物的测定两个步骤。几种常见的土壤中总有机碳的测定方法归纳于图 1。

根据土壤有机碳氧化方式的不同,可将氧化方法大致分为以下两种类型:一是使用强氧化剂作为氧化手段的化学氧化法,即湿法氧化法;二是使用干式燃烧作为氧化手段的高温氧化法,即燃烧法^[3,6,10,19]。湿法氧化法是指在土壤样品中加入过量的氧化剂,将样品中的有机碳全部氧化为二氧化碳,然后对氧化产物进行测定,进而换算出有机碳的含量。常用的湿法氧化法有重铬酸盐氧化法、过硫

酸盐氧化法、过氧化物氧化法等^[20-23]。燃烧法是将土壤样品置于燃烧炉中,使样品在高温下(通常超过 900℃)的氧气流中燃烧,将样品中的碳元素全部氧化为二氧化碳。燃烧法既可先测定样品中总碳以及总无机碳,然后通过差减法间接计算出总有机碳含量;也可通过测定加酸并烘干去除总无机碳后的样品,直接获得样品中的总有机碳含量^[21-22]。

对样品氧化后的产物(如:重铬酸根、二氧化碳等)进行测定,可采用滴定法、比色法、重量法、容量法、光度法、气相色谱法等多种不同技术^[21-23]。手动滴定法是通过滴定过量的重铬酸根,然后换算出结果。比色法是测定溶液中反应产生的三价铬的吸光度,再间接确定指标含量。重量法是根据吸附装置在吸收二氧化碳后其质量发生的变化,从而换算出结果。容量法是通过滴定吸收二氧化碳后过量的氢氧化钡,进一步计算出有机碳含量。光度法是采用非色散红外(NDIR)检测器测定反应生成的二氧化碳的量,进而计算碳的含量。气相色谱法是使用配有热导检测器(TCD)的气相色谱仪测定二氧化碳的量,或将二氧化碳转化为甲烷后再用氢火焰离子化检测器(FID)进行测定^[3,6,21-22]。

目前,测定土壤中有机碳含量最常用方法是重铬酸钾-外加热氧化法(湿法氧化)和总有机碳分析仪法(高温燃烧氧化法),两种氧化方法各有优缺点、适用范围及局限性^[3,10,24]。重铬酸钾-外加热氧化法为测定土壤有机碳的传统方法,国际上采用该技术的标准方法为重铬酸钾氧化比色法《Soil quality—Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation》(ISO 14235—1998),中国常用的标准方法为《区域地球化学样品分析方法

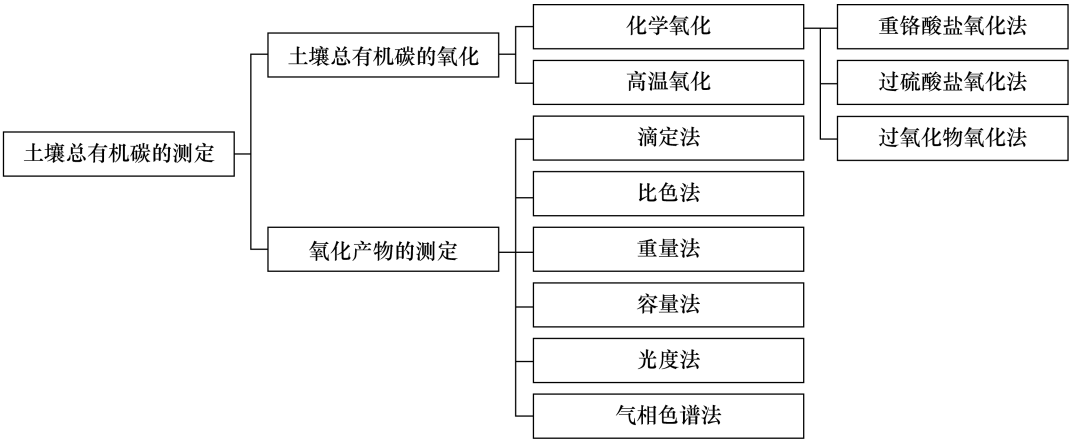


图1 土壤中总有机碳的测定方法

Fig.1 Analytical methods of TOC in soil

第 27 部分: 有机碳量测定 重铬酸钾容量法》(DZ/T 0279. 27—2016)。上述方法对于仪器设备要求少,成本较低,灵敏度高,不受土壤中碳酸盐的影响,用于碱性土壤的测定具有一定优势^[3,25-26]。但是,重铬酸钾-外加热氧化法存在氧化不完全的缺点,在测定高含量氯离子、亚铁离子、锰化合物的土壤时,测定结果会受到影响^[27]。而且,该方法在实验中会消耗大量硫酸和重铬酸钾,产生大量废液,对环境不够友好^[28-29]。相比之下,采用高温燃烧氧化法的有机碳分析仪具有更好的稳定性,对土壤中以各种形式存在的碳元素的氧化更彻底,实验测定结果的回收率较高,样品前处理工作量小,且不对环境产生污染。虽然燃烧氧化-非分散红外法的仪器昂贵且维护费用较高,但综合考虑其优势,以该方法检测土壤中有有机碳的实验室越来越多^[24,28-29]。采用燃烧法的国际标准方法为《Soil quality—Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)》(ISO 10694—1995)和《Total organic carbon (TOC) in soil》(USEPA SW-846 Test Method 9060A)。中国的同类方法为《土壤有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外法》(HJ 695—2014)。多篇文献曾报道关于燃烧氧化-非分散红外法与重铬酸钾容量法测定结果之间关系的研究,并对两种方法的特点进行了探讨,两种检测方法的优缺点汇总于表 2^[3,17,25-26]。

鉴于中国尚未开发以燃烧氧化-非分散红外法用于定值的标准样品,且仪器法通常具有更好的稳定性,本研究采用燃烧氧化-非分散红外法(即总有机碳分析法)作为土壤中总有机碳标准样品均匀性检验、稳定性检验等分析测定的方法,采用重铬酸钾容量法和燃烧氧化-非分散红外法两种方法共

同进行标准样品中总有机碳的协作定值。

2.2 均匀性检验

均匀性用来描述标准样品的空间分布特征,是表征样品量值指标一致性的重要参数。影响土壤样品均匀性的主要因素有:加工制备过程的混匀程度、研磨后粒径的均匀程度,以及分装过程中的潜在影响因素等。由于土壤样品为粉末颗粒,相比液体样品其流动性和分散性较差,因此对样品开展均匀性检验显得十分重要。

根据《标准样品工作导则(3) 标准样品定值的一般原则和统计方法》(GB/T 15000. 3—2008)中的方法,采用分层随机抽样法,在土壤样品分装过程中的前、中、后期随机抽取 10 瓶样品,以燃烧氧化-非分散红外法检测标准样品中总有机碳指标的均匀性,每瓶样品平行测定 2 次。土壤中总有机碳标准样品均匀性检验数据详见表 3。由表中结果可见,样品均匀性实验的总均值为 23. 2 mg/g,相对标准偏差(RSD)为 1. 4%。以单因素方差分析法对检测数据进行统计和评价^[30]。统计量 F 的计算公式如下:

$$F_{\text{cal}} = MS_b / MS_w = \frac{SS_b / v_b}{SS_w / v_w} \tag{1}$$

式(1)中: MS_b 为瓶间均方; MS_w 为瓶内均方; SS_b 为瓶间平方和; v_b 为瓶间自由度; SS_w 为瓶内平方和; v_w 为瓶内自由度。

$F_{\text{统计量}} = 0. 38 < F_{0. 05}(9, 10) = 3. 02$,说明在 95% 的置信区间内,样品瓶间及瓶内的有机碳含量无显著性差异,样品具有良好的均匀性。结合均匀性检验取样量以及测定所使用检测方法的情况,最终确定不影响本标准样品中总有机碳指标测量重复性的最小取样量为 0. 1 g。

表 2 土壤中总有机碳测定常用方法的比较

Table 2 Comparison of common methods for determination of TOC in soil

对比项目	燃烧氧化-非分散红外法	重铬酸钾容量法
优点	碳元素氧化完全,稳定性高,测定结果回收率高,样品前处理快捷,污染排放低	灵敏度高,操作简单,仪器设备费用低,使用成本低,更适合分析碱性土壤
缺点	仪器费用昂贵,使用维护费较高,长期使用仪器背景值易升高	存在氧化不完全的情况,易受氯离子、亚铁离子、锰化合物干扰,废液产生量大,不适合用于大量样品的快速测定
相应标准方法	《土壤有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外法》(HJ 695—2014)	《区域地球化学样品分析方法 第 27 部分:有机碳量测定 重铬酸钾容量法》(DZ/T 0279. 27—2016)

表 3 土壤中总有机碳标准样品的均匀性检验结果

Table 3 Homogeneity assessment results of TOC in soil reference material

样品编号	总有机碳均匀性测定结果(mg/g)				RSD (%)
	平行测定 1	平行测定 2	均值	总均值	
1	24.4	22.9	23.7	23.2	1.4
2	24.0	22.6	23.3		
3	23.2	23.2	23.2		
4	24.5	22.6	23.6		
5	24.2	23.2	23.7		
6	22.5	23.5	23.0		
7	23.0	23.2	23.1		
8	22.2	23.3	22.8		
9	22.9	22.8	22.9		
10	23.4	22.9	23.2		

2.3 稳定性检验

稳定性是指在规定的時間间隔和环境条件下,标准样品的特性量值保持在規定范围内的性质^[31]。在 18 个月稳定性检验期间,按照前密后疏的原则进行 6 次抽样及检测。每次随机抽取室温避光保存的土壤标准样品 3 瓶,采用燃烧氧化-非分散红外法进行测定。每瓶样品平行测定 2 次,以 3 瓶样品测定值的总平均值作为该时间点稳定性检验的检测值。土壤中总有机碳标准样品稳定性检验的研究结果详见表 4。由结果计算出样品稳定性实验测定的总有机碳总均值为 23.4mg/g。

表 4 土壤中总有机碳标准样品的稳定性检验结果

Table 4 Stability assessment results of TOC in soil reference material

时间间隔 (月)	总有机碳测定 结果(mg/g)	时间间隔 (月)	总有机碳测定 结果(mg/g)
0	23.2	6	23.2
1	23.5	12	23.4
3	23.2	18	24.1

检测数据采用《标准样品工作导则(3) 标准样品 定值的一般原则和统计方法》(GB/T 15000.3—2008)推荐的一元线性拟合模型进行统计检验,即假定特性量值变化与储存时间之间存在线性关系,通过考察斜率(b_1)的显著性来评价样品的稳定性^[32]。斜率 b_1 的计算公式如下:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (2)$$

斜率的标准偏差 $s(b_1)$ 的计算公式如下:

$$s(b_1) = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n - 2}}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} \quad (3)$$

式(3)中: b_0 为截距,计算公式为 $b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X}$; n 为稳定性检测次数。

采用以上公式计算, b_1 和 $s(b_1)$ 的结果分别为 0.039 和 0.016。经查表 $t_{(0.95,n-2)} = 2.78$,斜率 $|b_1|$ 小于 $t_{(1-\alpha,n-2)} \times s(b_1)$,表明在 18 个月的检测期内,在室温避光条件下,样品中有机碳含量随时间没有发生明显变化,即标准样品的稳定性良好。

2.4 定值分析与不确定度评定

2.4.1 定值方法

采用多家实验室协作定值的方式进行共同测定^[18,33-34]。邀请了中国在土壤样品检测方面能力较强的 11 家实验室,分别为:生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所、天津市生态环境监测中心、国家地质实验测试中心、广西壮族自治区地质矿产测试研究中心、陕西省地质矿产实验研究有限公司、河南省岩石矿物测试中心、沈阳矿产资源监督检测中心、长春矿产资源监督检测中心、成都矿产资源监督检测中心、武汉矿产资源监督检测中心、中国科学院新疆生态与地理研究所。分别向参加协作定值的每家实验室提供土壤样品 6 瓶,每家实验室反馈 6 个独立数据结果。参加定值的 11 家协作实验室共采用了 2 种分析方法:采用燃烧氧化-非分散红外法的实验室为 5 家,采用重铬酸钾容量法的实验室为 7 家,其中 1 家实验室同时采用了以上两种测量方法。各家实验室所采用的分析方法及测定结果汇总于表 5。

2.4.2 数据统计处理

在全部测定数据中,每家协作实验室提供的每个测定结果均满足溯源性要求。采用燃烧氧化-非分散红外法的 5 组数据的总均值为 23.7mg/g,均值标准偏差为 1.9mg/g;而采用重铬酸钾容量法的 7 组数据的总均值为 26.2mg/g,均值标准偏差为 0.9mg/g。上述两种方法检测结果的不确定度分量之间具有一致性,并且对样品特性值不确定度的贡献程度均较小。国内外多个课题组就燃烧氧化-非分散红外法与重铬酸钾容量法测定结果之间的关系进行了研究,所获得的结论是,在一定的含量范围内,上述两种方法的测定结果之间具有相关性^[3,25-26]。考虑到对于环境基体样品,单一分析方

表 5 协作实验室所用分析方法和测定数据
Table 5 Analysis methods and measurement data of the collaborative laboratories

实验室 代号	总有机碳分析方法	总有机碳协作测定数据(mg/g)							RSD (%)
		S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	均值	
Lab-1	燃烧氧化-非分散红外法	23.7	23.3	23.2	23.6	23.7	23.0	23.4	1.3
Lab-2	燃烧氧化-非分散红外法	23.4	22.8	22.8	23.8	22.9	22.4	23.0	2.2
Lab-3	重铬酸钾容量法	26.7	26.4	26.4	26.3	26.5	26.4	26.5	0.6
Lab-4a	重铬酸钾容量法	25.4	25.6	26.1	26.0	26.0	25.4	25.8	1.3
Lab-4b	燃烧氧化-非分散红外法	25.9	25.9	25.5	25.7	25.7	26.1	25.8	0.9
Lab-5	重铬酸钾容量法	26.3	24.7	25.1	27.8	26.7	27.3	26.3	4.7
Lab-6	重铬酸钾容量法	25.8	26.3	26.5	25.9	26.3	26.0	26.1	1.1
Lab-7	重铬酸钾容量法	25.2	25.3	25.4	25.3	25.2	25.0	25.2	0.6
Lab-8	燃烧氧化-非分散红外法	21.1	21.1	21.5	21.1	21.3	21.3	21.2	0.8
Lab-9	重铬酸钾容量法	27.1	27.1	28.1	28.4	28.2	28.2	27.9	2.2
Lab-10	重铬酸钾容量法	26.1	26.0	25.4	26.3	24.9	26.0	25.8	2.1
Lab-11	燃烧氧化-非分散红外法	24.9	24.8	25.4	25.4	25.1	25.7	25.2	1.4

法可能存在基体影响或基体干扰的风险,两种方法测定结果的中位值将是更加稳健的统计量,用于评估标准样品的特性量值会更合适。

据此,将全部数据合并为一个总体进行技术审查,以 Grubbs 准则检验每家实验室内平行数据的一致性,以 Dixon 准则检验实验室间数据平均值的一致性,以 Cochran 准则检验实验室间标准偏差的一致性,最后采用偏态系数和峰态系数检验全部有效数据的正态分布^[18,33]。收回的 12 组 72 个检测结果全部通过统计检验,数据采用率为 100%。当数据分布为正态分布或近似正态分布时,计算协作测定的总均值($\bar{X}$)、总均值标准偏差(s)。经统计分析,标准样品协作测定的总均值为 25.2mg/g,均值标准偏差为 1.8mg/g。采用燃烧氧化-非分散红外法定值的进口标准样品 SQC014 中 TOC 的标准值为 (5.21 ± 2.28) mg/g,实测值为 4.45mg/g。采用重铬酸钾氧化-还原容量法定值的中国标准样品 GBW07430 中 TOC 的标准值为 (9.7 ± 1.2) mg/g,实测值为 10.9mg/g,质控样品实测值均在不确定度范围内。

2.4.3 标准值的认定和不确定度评估

经过对全部测定结果的统计处理,最终以多家实验室协作测定统计结果的总均值作为土壤总有机碳标准样品的标准值,该标准值为 25.2mg/g。

本文土壤总有机碳标准样品的不确定度(u_{CRM})由测定不确定度分量(u_{char})、瓶间均匀性不确定度分量(u_{bb})和长期稳定性不确定度分量(u_{ls})组成。

测定不确定度分量(u_{char})计算方法如下:

$$u_{char}=s/\sqrt{p}$$

(4)

式(4)中: s 为总均值标准偏差; p 为检测数据的组数。

经计算,测定不确定度(u_{char})结果为 0.52 mg/g,相对测定不确定度为 2.1%。

标准样品瓶间均匀性不确定度(u_{bb})是表征土壤样品均匀性的定量指标。而检测方法的重复性水平是评定瓶间均匀性不确定度的重要影响因素。当样品检测方法的重复性很好时,能够反映出瓶间很小的不均匀性,出现瓶间均方(MS_b)明显大于瓶内均方(MS_w)的情况,可用瓶间均匀性标准偏差来评估样品的瓶间均匀性不确定度,计算公式为:

$$u_{bb}=\sqrt{\frac{MS_b-MS_w}{n}}$$

(5)

当样品检测方法的重复性欠佳时,出现瓶间均方(MS_b)接近或小于瓶内均方(MS_w)的情况,采用检测方法的重复性标准偏差对瓶间均匀性标准偏差的贡献来评估样品的瓶间均匀性不确定度,计算公式为:

$$u_{bb}=\sqrt{\frac{MS_w}{n}}\times\sqrt{\frac{2}{v_w}}$$

(6)

根据方差检验结果,以公式(6)计算本标准样品的瓶间均匀性不确定度(u_{bb}),其结果为 0.36 mg/g,相对瓶间均匀性不确定度为 1.5%。

根据稳定性统计结果,计算标准样品的长期稳定性不确定度(u_{ls})。对于没有显著稳定性变化趋势的标准样品,其长期稳定性不确定度计算公式为:

$$u_{ls}=s(b_1)\times t$$

(7)

式(7)中: $s(b_1)$ 为斜率的标准偏差; t 为稳定性检验的总时间(月)。

土壤总有机碳标准样品的稳定性检测共进行了6次,总时间累计18个月,即 $n=6$,且 $t=18$ 。经计算,长期稳定性不确定度(u_{ls})为 0.29mg/g ,相对长期稳定性不确定度为 1.2% 。

土壤总有机碳标准样品的不确定度(u_{CRM})的计算公式为:

$$u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{ls}}^2} \quad (8)$$

本文土壤总有机碳标准样品的不确定度(u_{CRM})为 0.7mg/g ,相对不确定度为 2.8% 。不确定度采用扩展不确定度(U_{CRM})表示,取包含因子 $k=2$,并按照“只进不舍”原则对结果进行保留^[18,35]。则样品的扩展不确定度(U_{CRM})为 1.4mg/g ,相对扩展不确定度为 5.6% 。即土壤总有机碳标准样品的标准值和扩展不确定度为 $(25.2 \pm 1.4)\text{mg/g}$ 。

2.4.4 标准值的溯源性

为保证样品标准值的质量,尽可能减小误差,本标准样品的研制主要采取了以下6项具体措施保证溯源性。①制作标准曲线的试剂均由基准试剂配制,可溯源至SI测量国际单位。②用于样品分析检测的方法均为国家或行业标准分析方法,且经实践证明是成熟、准确、可靠的方法,方法的准确度、精密度及检出限均满足标准样品分析要求。③实验所用计量器具、天平、测量仪器等均通过国家计量部门检定或校准,量值准确可靠,并可溯源至国家标准。④分析过程中,确保分析试剂的纯度,每次分析时均进行空白试验,扣减空白并进行背景校正。⑤参加本项目协作定值的实验室通过国家级计量认证认可,具备参与标准样品定值的能力、经验及质量保证体系。⑥各实验室均采用国家有证标准样品对测定全过程进行质量控制,确保分析结果准确可靠。

3 结论

采集新疆农用地环境土壤作为原材料,经除杂、干燥、研磨混匀、分装灭菌等加工步骤,制备成土壤中总有机碳标准样品。采用燃烧氧化-非分散红外法分析测试并对数据结果进行统计检验,在最小取样量为 0.1g 时,该标准样品中总有机碳均匀性良好,在室温避光条件下的稳定性良好。组织多家具能力和资质的实验室以燃烧氧化-非分散红外法和重铬酸钾容量法两种方法进行协作测定,在对检测结果进行量值评定后,确定了土壤中总有机碳标准样品的标准值和不确定度为 $(25.2 \pm 1.4)\text{mg/g}$ 。该标准样品的研制程序完全符合GB/T 15000系列

和HJ 173—2017等标准规范的要求。

研制的土壤中总有机碳标准样品为采用燃烧氧化-非分散红外法进行分析的标准样品。该样品中有机碳含量水平和不确定度范围等技术指标,能够满足中国土壤生态环境监测工作质量的要求,进一步完善了中国土壤环境标准样品体系,可广泛应用于土壤环境监测和土壤有机碳相关研究的质量控制、土壤有机碳分析仪的校准、土壤有机碳检测方法的评价,以及相关检测能力的考核等方面的工作。

4 参考文献

- [1] Lefèvre C, Rekik F, Alcantara V. Soil organic carbon: The hidden potential [M]. Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2017.
- [2] Ramesh T, Bolan N S, Kirkham M B, et al. Soil organic carbon dynamics: Impact of land use changes and management practices: A review [J]. Advances in Agronomy, 2019, 156: 1–107.
- [3] Avramidis P, Nikolaou K, Bekiari V. Total organic carbon and total nitrogen in sediments and soils: A comparison of the wet oxidation-titration method with the combustion-infrared method [J]. Agriculture and Agricultural Science Procedia, 2015, 4: 425–430.
- [4] 冯锦, 崔东, 孙国军, 等. 新疆土壤有机碳与土壤理化性质的相关性[J]. 草业科学, 2017, 34(4): 692–697. Feng J, Cui D, Sun G J, et al. Soil organic carbon in relation to soil physicochemical properties in Xinjiang [J]. Pratacultural Science, 2017, 34(4): 692–697.
- [5] 蔡婷, 张枝焕, 王新伟, 等. 有机碳含量对土壤剖面中多环芳烃纵向迁移的影响[J]. 环境科学学报, 2019, 39(3): 880–890. Cai T, Zhang Z H, Wang X W, et al. Effects of total content of organic carbon (TOC) on the vertical migration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil profiles [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(3): 880–890.
- [6] 邱灵佳, 黄国林, 苏玉, 等. 总有机碳测定方法研究进展[J]. 广东化工, 2015, 42(9): 107–108. Qiu L J, Huang G L, Su Y, et al. An overview on current measurement methods of total organic carbon [J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(9): 107–108.
- [7] 骆永明, 李广贺, 李发生, 等. 中国土壤环境管理支撑技术体系研究[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 70–75. Luo Y M, Li G H, Li F S, et al. Research on supporting technology system of soil environment management in China [M]. Beijing: Science Press, 2015: 70–75.
- [8] 田洪海, 邢小茹, 宁远英, 等. 我国环境标准样品发展

- 及应用[J]. 中国环境监测, 2019, 35(5): 12–17.
- Tian H H, Xing X R, Ning Y Y, et al. A review on the development and application of environmental reference materials[J]. Environmental Monitoring in China, 2019, 35(5): 12–17.
- [9] 李括, 彭敏, 赵传冬, 等. 全国土地质量地球化学调查二十年[J]. 地学前缘, 2019, 26(6): 128–158.
- Li K, Peng M, Zhao C D, et al. Vicennial implementation of geochemical survey of land quality in China[J]. Earth Science Frontiers, 2019, 26(6): 128–158.
- [10] 陈宗定, 许春雪, 安子怡, 等. 土壤碳赋存形态及分析方法研究进展[J]. 岩矿测试, 2019, 38(2): 233–244.
- Chen Z D, Xu C X, An Z Y, et al. Research progress on fraction and analysis methods of soil carbon[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(2): 233–244.
- [11] 夏龙龙, 颜晓元, 蔡祖聪. 我国农田土壤温室气体减排和有机碳固定的研究进展及展望[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(4): 834–841.
- Xia L L, Yan X Y, Cai Z C. Research progress and prospect of greenhouse gas mitigation and soil carbon sequestration in croplands of China[J]. Journal of Agro – Environment Science, 2020, 39(4): 834–841.
- [12] 张秀, 赵永存, 谢恩泽, 等. 土壤有机碳时空变化研究进展与展望[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(4): 673–679.
- Zhang X, Zhao Y C, Xie E Z, et al. Spatio – temporal change of soil organic carbon, progress and prospects [J]. Journal of Agro – Environment Science, 2020, 39(4): 673–679.
- [13] 李雄, 张旭博, 孙楠, 等. 不同土地利用方式对土壤有机碳比例的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2018, 24(6): 1508–1519.
- Li X, Zhang X B, Sun N, et al. Impact of land uses on the ratio of soil organic and inorganic carbon[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizers, 2018, 24(6): 1508–1519.
- [14] Zhang H L, Rattan L, Zhao X, et al. Opportunities and challenges of soil carbon sequestration by conservation agriculture in China[J]. Advances in Agronomy, 2014, 124: 1–36.
- [15] 蒋腊梅, 杨晓东, 杨建军, 等. 不同管理模式对干旱区草地土壤有机碳氮库的影响及其影响因素探究[J]. 草业学报, 2018, 27(12): 22–33.
- Jiang L M, Yang X D, Yang J J, et al. Effects of different management strategies on soil organic carbon and nitrogen pools in arid areas and their influencing factors [J]. Acta Prataculturae Sinica, 2018, 27(12): 22–33.
- [16] 周李磊, 朱华忠, 钟华平, 等. 新疆伊犁地区草地土壤全碳含量空间格局分析[J]. 草业科学, 2016, 33(10): 1963–1974.
- Zhou L L, Zhu H Z, Zhong H P, et al. Spatial analysis of the soil total carbon in Ili, Xinjiang Uygur Autonomous Region, China[J]. Pratacultural Science, 2016, 33(10): 1963–1974.
- [17] 李朝英, 郑路. 土壤颗粒粒径及进样量对 TOC 含量测定精度的影响[J]. 上海农业学报, 2018, 34(5): 8–13.
- Li Z Y, Zheng L. Effects of soil particle size and sample size on the determination accuracy of TOC content[J]. Acta Agriculturae Shanghai, 2018, 34(5): 8–13.
- [18] 田衍, 杨珺, 孙自杰, 等. 矿区污染场地土壤重金属元素分析标准样品的研制[J]. 岩矿测试, 2017, 36(1): 82–88.
- Tian K, Yang J, Sun Z J, et al. Preparation of soil certified reference materials for heavy metals in contaminated sites [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1): 82–88.
- [19] 生态环境部. 土壤环境监测分析方法[M]. 北京: 中国环境出版集团, 2019: 141–149.
- Ministry of Ecology and Environment. Soil environment monitoring and analysis method [M]. Beijing: China Environment Publishing Group, 2019: 141–149.
- [20] Wang J P, Wang X J, Zhang J. Evaluating loss – on – ignition method for determinations of soil organic and inorganic carbon in arid soils of northwestern China[J]. Pedosphere, 2013, 23(5): 593–599.
- [21] 李国傲, 陈雪, 孙建伶, 等. 土壤有机碳含量测定方法评述及最新研究进展[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(5): 22–26.
- Li G A, Chen X, Sun J L, et al. A review and the latest research progress of soil organic carbon content determination methods [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2017, 45(5): 22–26.
- [22] 吴才武, 夏建新, 段峥嵘. 土壤有机质测定方法述评与展望[J]. 土壤, 2015, 47(3): 453–460.
- Wu C W, Xia J X, Duan Z R. Review on detection methods of soil organic matter (SOM) [J]. Soils, 2015, 47(3): 453–460.
- [23] 田云飞, 安俊芳, 陶士敏. 重铬酸钾氧化 – 分光光度法测定土壤有机碳含量的研究[J]. 现代化工, 2020, 40(4): 231–235.
- Tian Y F, An J F, Tao S M. Determination of organic carbon content in soil by potassium dichromate oxidation – spectrophotometry [J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(4): 231–235.
- [24] 杨丹, 潘建明. 总有机碳分析技术的研究现状及进展

[J]. 浙江师范大学学报(自然科学版),2008,31(4): 441-444.

Yang D, Pan J M. Progress and study on analytical approach of total organic carbon[J]. Journal of Zhejiang Normal University (Natural Science Edition), 2008, 31(4):441-444.

[25] 谢娟,张心昱,王秋凤,等. 燃烧法与化学氧化法测定不同pH土壤有机碳之比较[J]. 土壤通报,2013,44(2):333-337.

Xie J, Zhang X Y, Wang Q F, et al. Comparative determination of soil organic carbon with different pH using combustion method and chemical oxidation method [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2013, 44 (2): 333-337.

[26] 于艳梅,刘小粉,王艳丹,等. 酸性土壤有机碳两种测定方法的比较[J]. 中国土壤与肥料,2017(5): 152-156.

Yu Y M, Liu X F, Wang Y D, et al. Comparison of two methods for determining soil organic carbon in acid soil [J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2017(5): 152-156.

[27] 唐伟祥,孟凡乔,张煜,等. 不同土壤有机碳测定方法的比较[J]. 土壤,2018,50(3):552-557.

Tang W X, Meng F Q, Zhang Y, et al. Method comparison for determining soil organic carbon[J]. Soils, 2018, 50(3):552-557.

[28] 何海龙,君珊,张学宽. 总有机碳(TOC)分析仪测定土壤中TOC的研究[J]. 分析仪器,2014(5):59-61.

He H L, Jun S, Zhang X K. Analysis of total organic carbon in soil by TOC analyzer [J]. Analytical Instrumentation, 2014(5):59-61.

[29] 李小涵,王朝辉. 两种测定土壤有机碳方法的比较[J]. 分析仪器,2009(5):78-80.

Li X H, Wang Z H. Comparison of two soil organic carbon determination methods [J]. Analytical Instrumentation, 2009(5):78-80.

[30] Linsinger T P J, Pauwels J, van der Veen A M H, et al. Homogeneity and stability of reference materials [J]. Accreditation and Quality Assurance, 2001, 6(1):20-25.

[31] 吴庆标,王效科,郭然. 土壤有机碳稳定性及其影响因素[J]. 土壤通报,2005,36(5):743-747.

Wu Q B, Wang X K, Guo R. Soil organic carbon stability and influencing factors [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2005, 36(5):743-747.

[32] 田衍,周裕敏,邢秀才,等. 土壤类标准样品的稳定性研究方法探讨[J]. 理化检验(化学分册),2017,53(2):201-204.

Tian K, Zhou Y M, Xing S C, et al. Discussion on the stability research methods of soil reference materials[J]. Physical and Chemical Test (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(2):201-204.

[33] 田衍,王尧,房丽萍,等. 土壤中重金属可提取态(氯化钙法)分析质量控制样品的研制[J]. 中国环境监测,2019,35(6):110-117.

Tian K, Wang Y, Fang L P, et al. Preparation and certification of quality control sample for CaCl_2 - extractable heavy metals in agricultural soil [J]. Environmental Monitoring in China, 2019, 35 (6): 110-117.

[34] 田宗平,彭君,王干珍,等. 石煤钒矿成分分析标准物质的研制[J]. 岩矿测试,2021,40(1):111-120.

Tian Z P, Peng J, Wang G Z, et al. Preparation of standard materials for composition analysis of stone coal vanadium ore[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(1):111-120.

[35] 黄梓宸,周瑾艳,黄彦捷,等. 水中总有机碳溶液标准物质的研制[J]. 食品安全质量检测学报,2019,10(11):3530-3535.

Huang Z C, Zhou J Y, Huang Y J, et al. Development of total organic carbon reference materials in water solution [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(11): 3530-3535.

Preparation and Certification of a Soil Total Organic Carbon Reference Material

WANG Yao, TIAN Kan^{*}, FENG Yue – peng, WANG Wei

(Institute of Environmental Reference Materials, Ministry of Ecology and Environment; State Environmental Protection Key Laboratory of Pollutant Metrology and Reference Materials, Beijing 100029, China)

HIGHLIGHTS

- (1) A soil TOC reference material was developed using combustion oxidation – NDIR absorption method.
- (2) The uncertainty range met the quality control requirements of soil environmental monitoring.
- (3) The reference material supported the standard method “Soil—Determination of Organic Carbon—Combustion Oxidation Nondispersive Infrared Absorption Method ”(HJ 695—2014)
- (4) The certified value was comparable to that of the overseas TOC reference materials.

ABSTRACT

BACKGROUND: Soil environmental reference materials are important technical tools for the quality control of soil environmental monitoring. However, there is no self – developed environmental matrix reference material with total organic carbon (TOC). In particular, a soil standard sample supporting the combustion oxidation – non – dispersive infrared method has not been developed yet.

OBJECTIVES: To develop a soil TOC reference material that can support standard methods for the determination of TOC in soil.

METHODS: Agricultural land soil with a high organic carbon content was selected as the raw material. The soil TOC reference materials were prepared after drying, grinding, mixing, bottling, and sterilization. Ten bottles of the reference materials were randomly sampled in layers, and their homogeneities were determined using combustion oxidation – non – dispersive infrared (NDIR) absorption method. The data were assessed using a single element analysis of variance. The reference material was stored at room temperature, and its stability was determined for 18 months. The test results were assessed using a linear fitting model. Eleven laboratories were organized as the cooperation to determine the TOC content of the prepared reference material using combustion oxidation – NDIR absorption method and potassium dichromate volumetric method. All measurement data were statistically analyzed to obtain the certified value and uncertainty of the reference material.

RESULTS: The soil TOC reference material exhibited good homogeneity and stability. After evaluation, the F value was determined to be less than the critical value of $F_{0.05}(9, 10)$. Additionally, the relative uncertainty (u_{bb}) of the uniformity between bottles was 1.5%, and the sample exhibited good uniformity. The stability uncertainty was 1.2%, which indicated good stability. The certified value of the soil TOC reference material was determined to be (25.2 ± 1.4) mg/g, using the grand mean of the collaborative determination results from multiple laboratories.

CONCLUSIONS: A soil TOC reference material was developed using combustion oxidation – NDIR absorption method. This reference material can be used to support the standard determination methods of TOC in soil and meets the requirements of the studies on TOC content in soil. Moreover, it is comparable with similar foreign samples.

KEY WORDS: soil; total organic carbon; environmental reference material; certified value; combustion oxidation non – dispersive infrared