

农业行业标准《土壤全硫含量测定 燃烧-红外吸收法》

编制说明

起草单位：中国农业科学院农业资源与农业区划研究所/国家化肥质量检验检测中心（北京）

负责人：汪洪

联系电话：010-82106196；010-82108648

E-mail：wanghong01@caas.cn

一、工作简况，包括任务来源、协作单位、主要工作过程、标准主要起草人及其所做的工作等

（一）目的和意义

硫是植物生长发育的必需营养元素，其吸收量仅次于氮磷钾，也被称为第四大营养元素，对农作物的产量、品质有着重要影响。随着作物产量提高，作物从土壤带走的硫增加；且随着含硫化学肥料（如硫酸铵、过磷酸钙等）施用量减少，空气环境质量改善，大气沉降硫下降，了土壤和作物缺硫渐已成为农业生产的重要问题。有研究表明，我国土壤缺硫面积逐年扩大，约有 400 万 hm^2 的耕地缺硫，超过耕地面积的 30%，潜在缺硫的面积也达到 400 万 hm^2 。

土壤硫以有机硫和无机硫的状态存在。有机硫是指与有机物有机结构相结合的硫，结构复杂，存在形式主要有硫醇、硫醚、双硫醚以及呈杂环状态的硫醚和噻吩等。无机硫主要来自矿物质中各种含硫化合物，主要有硫化物、硫酸盐、元素硫。硫单质俗称硫磺，淡黄色晶体，难溶于水、密度比水大，将其加入水中将形成白色悬浊液，微溶于酒精，易溶于二硫化碳（ CS_2 ），单质 S 的化合价为 0。

经文献查阅和方法调研，我国现有《LY/T 1255-1999 森林土壤全硫测定》中燃烧碘量法和 EDTA 间接滴定法，以及《土壤分析技术规范第二版 16·9》中硝酸镁氧化-硫酸钡比浊法等针对土壤全硫含量测定的方法。燃烧碘量法存在重现性差，反应终点不好控制高，容易导致测定结果偏低等缺点；EDTA 间接滴定法和比浊法存在分析步骤繁琐，对分析人员技术要求较高，难以满足大批量样品分析需求等缺点。目前国内外已有多种仪器设备可直接固体样品进样燃烧后测定

无机或有机样品中的硫元素，可省略化学前处理步骤，大大缩短分析时间。基于此本项目提出制定使用此类仪器快速测定土壤中全硫含量的标准方法，对于检测机构实现大批量样品分析，管理部门有效开展产品质量监督，农业生产环节合理施硫等都具有重要意义。

（二）任务来源

根据农业农村部《关于下达 2024 年农业国家和行业标准制修订项目计划的通知 农质标函〔2024〕71 号》，由中国农业科学院农业资源与农业区划研究所/国家化肥质量检验检测中心（北京）主持承担《土壤全硫含量测定 燃烧-红外吸收法》农业行业标准的制定工作。

（三）主要工作过程

中国农业科学院农业资源与农业区划研究所/国家化肥质量检验检测中心（北京）联合多个具有相关仪器的分析测试中心等单位技术力量，制定了具体的工作方案，包括资料收集、文本编写、试验比对、征求意见等工作。

标准任务下达后，根据通知要求及标准化工作程序，成立标准起草工作小组，制定了详细的工作方案，明确任务分工。

进行资料收集、调研，形成标准草案，制定试验验证方案。

开展标准征求意见，广泛向行业、专家及生产企业等单位征求意见。

编制作业指导书，开展行业内实验室间比对。可行数据分析，针对试验结果和反馈意见进行修改完善，形成标准文本第二次草案。再次修改完善，形成标准送审稿。提交标准审定，进行上报审批。

（四）标准主要起草人及其所做的工作

项目主持单位中国农业科学院农业资源与农业区划研究所，汪洪研究员总体负责，开展了项目调研、方案设计、数据汇总、文稿统筹、文本编辑与审改、征求意见等工作。以研究所土壤肥料测试中心暨国家化肥质量检验检测中心（北京）为申请标准制定实施单位，承担标准试验、数据统计分析、意见征集、标准文稿编制等工作。联合农业农村部耕地质量监测保护中心等教学科研单位，开展广泛的意见征集和数据比对，并与仪器生产企业等多家单位合作，开展仪器设备工作条件优化研究。

二、标准编制原则和确定标准主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）的论据（包括试验、统计数据），修订标准时，应增列新旧标准水平的对比

（一）编制原则

标准编制遵循“实用性、统一性、规范性”的原则，注重标准的通用性和适用性，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》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

（二）主要技术内容说明

1、范围

本文件规定了土壤中全硫含量的测定方法。

2、全硫含量的测定

（1）试样制备

参照 NY/T 395《农田土壤环境质量监测技术规范》要求，土壤样品于干净通风的室内自然风干，研磨过 0.149 mm（100 目）土壤筛，装入样品瓶中，待测。

（2）测定方法

根据分析仪的分析程序和标准工作曲线的线性范围，称取适量的土壤试样（精确到 0.01mg 或 0.001 mg），样品置于分析仪相匹配的专用样品舟或坩埚，或放入锡箔纸或无硫纸中包好，待测。

将准备好的样品放入仪器进样盘，选择最佳条件进行试样测定。仪器加热燃烧管温度不能低于 1250 C。

为了检查分析仪的性能，每个试验批次定期加入标准物质或基准试剂、对照样品，开展空白试验，实施质量控制，数量和频率取决于分析仪的校准方法及校准工作曲线的稳定性。

该方法无需样品前处理，仪器自动进样，具有准确、快速、简单、灵敏等优点。通过实验确定该方法的检出限为 0.0015%。

3、试验数据处理

土壤全硫含量以质量分数 ω 表示，单位以 mg/kg 表示。结果保留到小数点后 1 位；若以烘干基计算。水分含量的测定按 NY/T 52 的规定执行。

4、质量保证/质量控制

每批样品应至少做 5% 的平行样品测定。样品数不足 10 个时，每批样品应至少做一个平行样品测定。平行结果绝对偏差允许范围：测定值 $>500\text{mg/kg}$ ，绝对偏差 $\leq 5.0\text{ mg/kg}$ ；测定值 $500\sim 50\text{ mg/kg}$ ，绝对偏差 $\leq 2.5\text{mg/kg}$ ；测定值 $<50\text{ mg/kg}$ ，绝对偏差 $\leq 1.0\text{ mg/kg}$ 。校准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。每批样品测 每批样品应测定一个校准工作曲线中间浓度的校核样品，校核样品测定值与校准工作曲线相对应点浓度的相对误差应不超过 10%。

三、主要试验（或验证）的分析、综合报告，技术经济论证，预期的经济效果

1、仪器的选择

对比现有的硫分析仪，不同仪器主要在燃烧方式（燃烧炉类型）、燃烧温度和检测器三个参数上存在差异。

（1）燃烧方式

现有硫分析仪的燃烧方式有燃烧管燃烧和高频感应燃烧两种方式。燃烧管燃烧测定的原理为：含硫样品进入石英燃烧管中，在超高温下用三氧化钨催化使其充分燃烧分解，样品中的硫元素与氧气反应转化为二氧化硫（ SO_2 ）和少部分的三氧化硫（ SO_3 ）。氧化物在氦气载气的带动下通过以高温铜粉为还原剂的还原管， SO_3 转化为 SO_2 ，最后通过 L 型干燥管后进入检测器。高频感应燃烧的原理为：根据法拉第电磁感应定律，将金属置于高频振荡电路中金属导体会产生感应电动势，当感应电动势能在金属内部生成涡流时，根据焦耳定律金属自身会发热。当高频电流（涡流）趋向导体表面流通（趋肤效应），有效导电面积减少，电阻增大。交变频率越高，趋肤效应越严重，电阻越大，导体发热越大。在纯氧氛围中金属和添加了助熔剂的非金属均可以剧烈燃烧，硫元素以 SO_2 的形式释放出来。

已有研究表明，使用燃烧管燃烧方式时由于 SO_3 在还原管中易与水蒸气形成具有强氧化性的酸雾（ H_2SO_4 ），使还原管中还原生成的 SO_2 重新氧化，会导致该方法的测定结果相比于燃烧后直接测定的结果偏低。此外，因燃烧原理不同，燃烧管燃烧仪器单样品测定时长约为 10 分钟，高频感应燃烧仪器单样品测定时

长约为 2~4 分钟。相比于燃烧管燃烧，高频感应燃烧分析过程干扰少、分析样品速度快，更适合快速分析大批量样品。

(2) 燃烧温度

温度影响应从两方面考虑，一是土壤中硫化物能否分解完全。常规的燃烧碘量法是将土壤样品置于 1250°C 的管式电炉中燃烧，使样品中的有机硫或硫酸盐中的硫形成 SO₂ 溢出，大部分硫分析仪的燃烧温度也设置在 1250°C 左右。然而，土壤中硫主要以硫酸盐的形式存在，常见硫酸盐中硫酸钡 (BaSO₄) 的分解温度最高为 1580°C，可见若保证土壤中硫化物完全分解，燃烧温度至少应达到 1580°C。二是 SO₂ 与 SO₃ 的转化反应。该转化反应的转化率随温度的升高而降低，因此温度越高 SO₃ 干扰越小，测定结果越准确。

因燃烧原理和燃烧炉材质不同，燃烧管燃烧仪器最高燃烧温度设定上限一般为 1400°C，高频感应燃烧仪器最高燃烧温度可达 2000°C，可见高频感应燃烧仪器更适合全硫含量的测定。

(3) 检测器

土壤全硫含量相比于合金、矿石等较低，在 0.01~0.10% 之间，这也对仪器的检出限提出了更高要求。硫分析仪主要配备热导检测器 (TCD) 和红外检测器两种检测器，TCD 的工作原理是基于不同气体具有不同的热导率，红外检测器原理为 SO₂ 在 7.35 μm 波长处有最强特征红外吸收峰。表 1 中列出了两种检测器的理论方法检出限。

表 1 不同检测器的理论方法检出限

检测器	检测器理论检测范围	称样量范围	理论方法检出限
TCD	0.2~6 mg	20~200 mg	0.10%
红外	0.001~20 mg	50~200 mg	0.0005%

可以看出，TCD 检测器的灵敏度远低于红外检测器，且其理论方法检出限 (0.10%) 无法满足土壤全硫含量 (0.01~0.10%) 测定需求。此外，TCD 检测器使用时必须配备硫吸附柱，吸附柱在低温下吸附富集 SO₂，高温解析后再释放出 SO₂ 进入检测器，吸附-解吸过程对硫含量测定的准确度影响较大且过程中水蒸气极易与 SO₂ 和 SO₃ 再次反应。显然，红外检测器更适合全硫含量的测定。

标准规定高频红外碳硫仪为全硫含量测定的推荐仪器。仪器参数见下表 2。

表 2 高频红外碳硫仪仪器参数

参数	指标	参数	指标
高频功率	2.2 kw	氧气流量	2.8 L/min
输入电源电压	220 V	吹氧时间	15 s
输入电流	20 A	加热时间	20 s
分析氧气压力	0.08 MPa	分析时间	40 s

2、内部验证试验

验证内容包括方法线性范围、检出限、精密度。

(1) 方法线性范围

针对不同硫含量，高频红外碳硫仪分为了高硫检测池和低硫检测池两个检测池。低硫检测池的硫绝对质量检测线性范围为：0.001~6 mg；高硫检测池的硫绝对质量检测线性范围为：6~20 mg。固定称样量为 100 mg，则低硫检测池检测线性范围完全可以覆盖土壤样品中硫的绝对质量（0.01~0.1 mg）。

(2) 方法检出限

取经预处理灼烧过的空白坩埚 12 个，加入纯铁、纯钨助熔剂后测定空白，按测定值的 3 倍标准偏差计算方法检出限。

表 3 高频红外碳硫仪的方法检出限

实验次数	硫含量 (%)
1	0.0023
2	0.0035
3	0.0027
4	0.0029
5	0.0034
6	0.0036
7	0.0029
8	0.0037
9	0.0032
10	0.0031
11	0.0022
12	0.0029
标准偏差/s	0.0005

检出限 (3s)

0.0015

由表 3 可知, 高频红外碳硫仪分析方法的检出限为 0.0015%, 表明该方法检出限满足土壤样品的分析质量要求。

(3) 准确度和精密度实验

使用高频红外碳硫仪分别测定土壤成分分析标准物质 GBW07405a、GBW07406a 和 GBW07408a, 每个样品平行测定 6 次, 计算相对误差和相对标准偏差 (见表 4)。

表 4 方法准确度和精密度

标准物质编号	GBW07405a	GBW07406a	GBW07408a
硫含量 ($\mu\text{g/g}$)	813.51	502.67	215.96
	820.81	526.73	220.81
	874.37	530.06	220.2
	862.03	524.76	210.31
	852.55	503.74	210.38
	817.95	517.31	210.63
平均值 ($\mu\text{g/g}$)	840.20	517.55	189.72
真实值 ($\mu\text{g/g}$)	839	534	187
相对误差 (%)	0.14	-3.08	1.45
相对标准偏差 (%)	3.09	2.29	2.62

由表 4 可知, 样品测定结果的相对误差的绝对值和相对标准偏差 (RSD) 均小于 5%, 说明方法具有较高的准确度和精密度。

3、外部验证试验

为了验证标准 (征求意见稿) 试验方法的测定可行性, 对标准文本有关内容征求行业人员意见和建议, 特邀请本中心 (中心) 在内的 10 家实验室 (编号 1-10) 进行了比对试验。选择土壤成分分析标准物质和典型样品共 8 个, 全硫含量范围为 0.0100%~0.1000%, 分别编号为 S1、S2、S4、S4、S5、S6、S7 和 S8。样品由中国农业科学院农业资源与农业区划研究所土壤肥料测试中心暨国家化肥质量检验检测中心 (北京) 按制样规则, 统一制样、缩分和发放。

(1) 实验室间比对原始数据

选择 10 家具有硫分析仪的行业间实验室进行比对测试, 测定原始数据结果列于图 1-8。

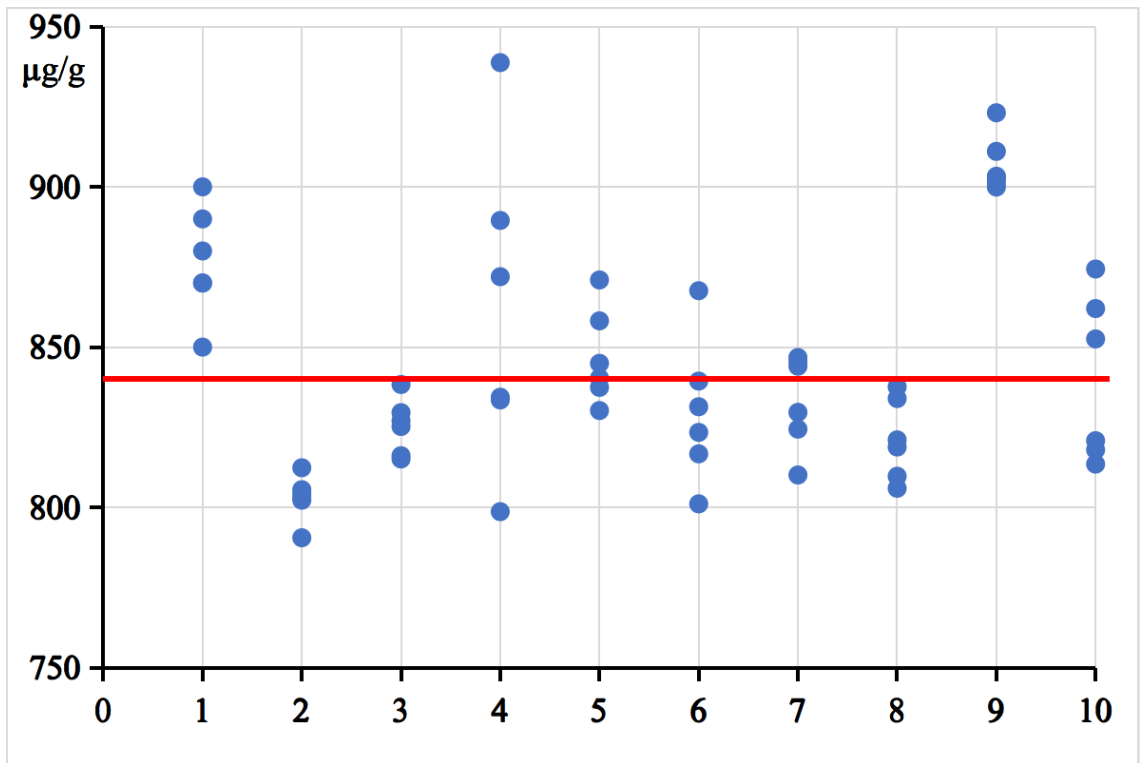


图1 样品 S1 中全硫含量

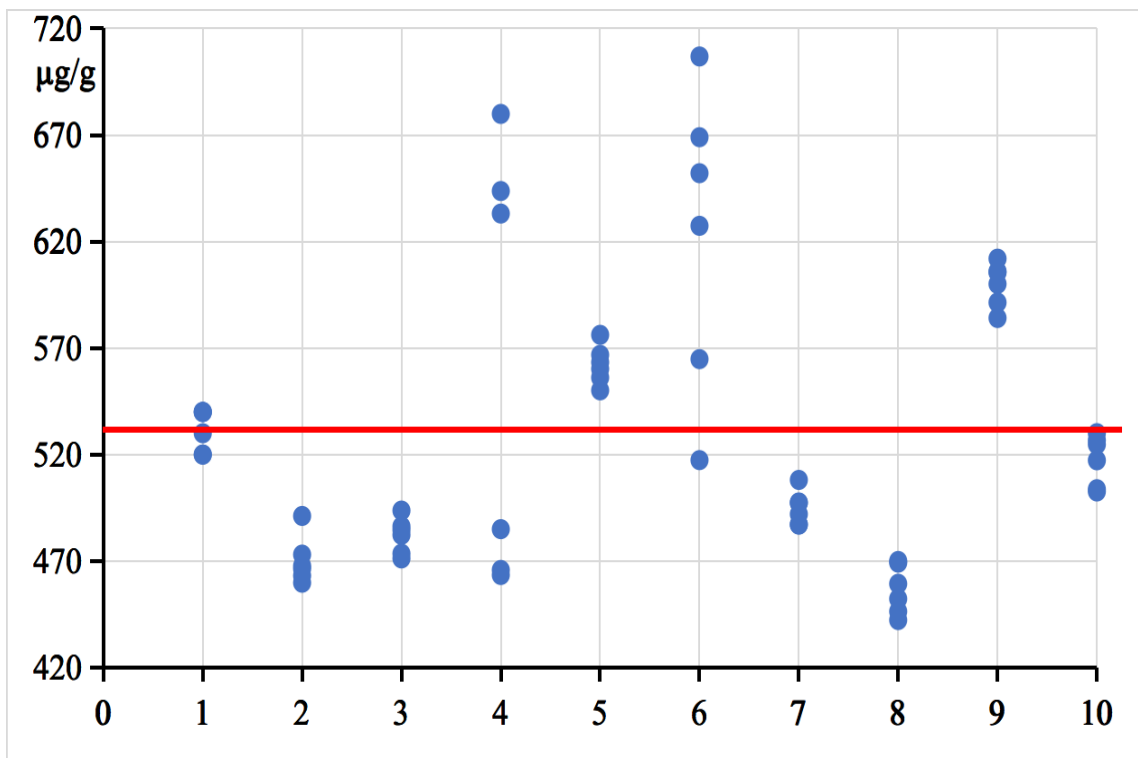


图2 样品 S2 中全硫含量

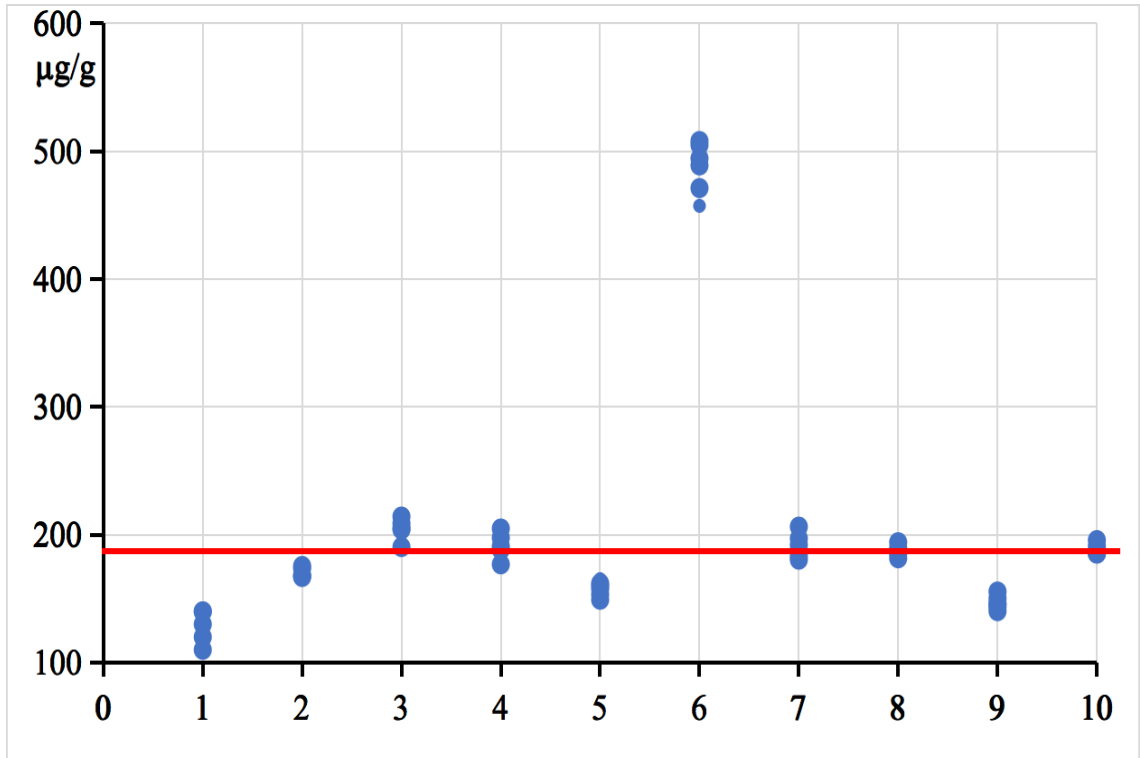


图3 样品 S3 中全硫含量

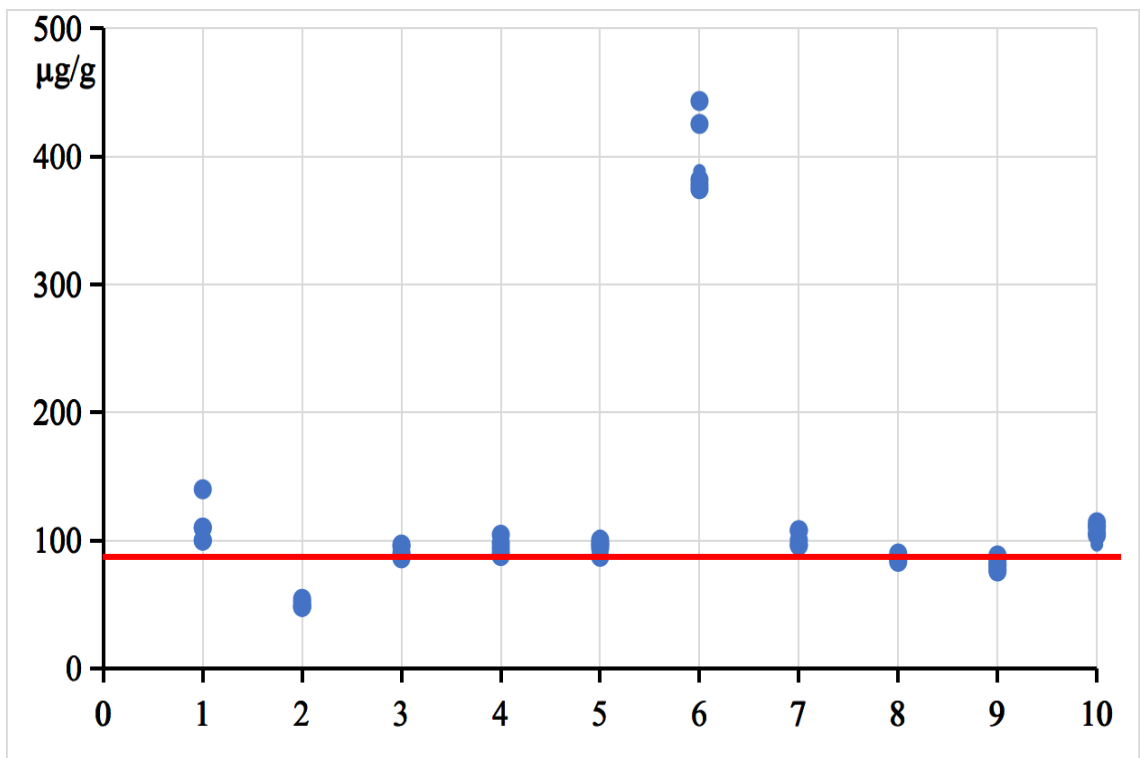


图4 样品 S4 中全硫含量

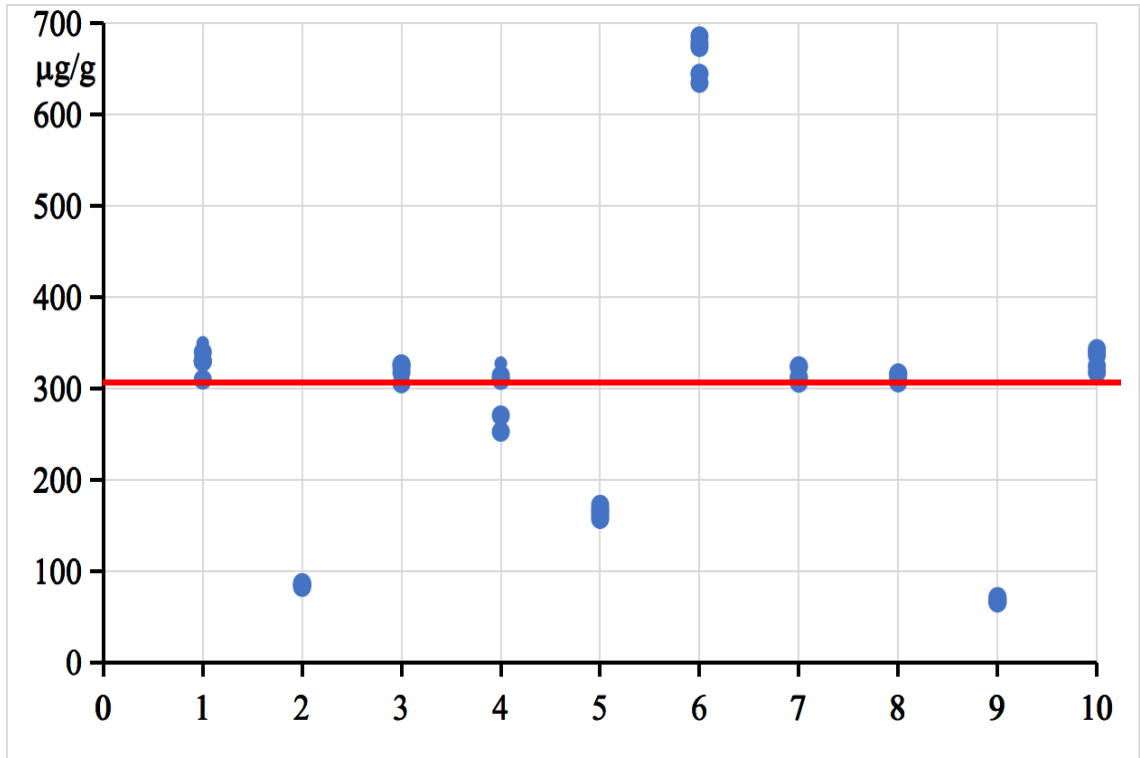


图 5 样品 S5 中全硫含量

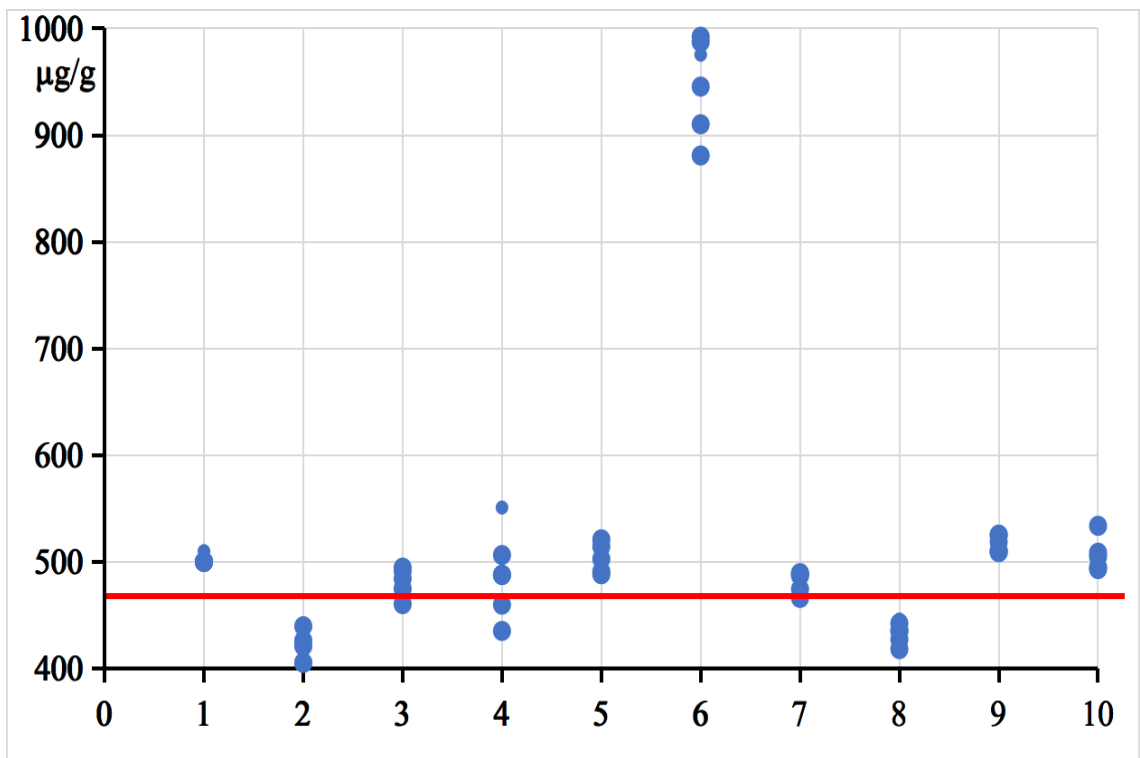


图 6 样品 S6 中全硫含量

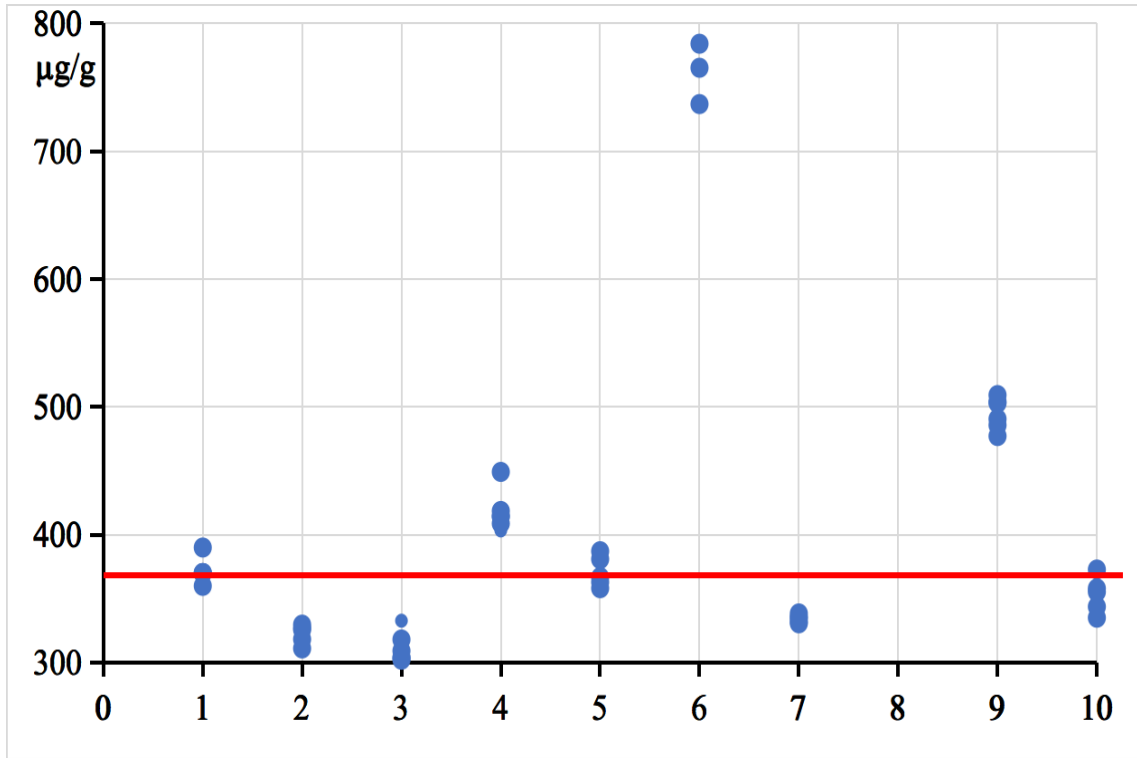


图 7 样品 S7 中全硫含量

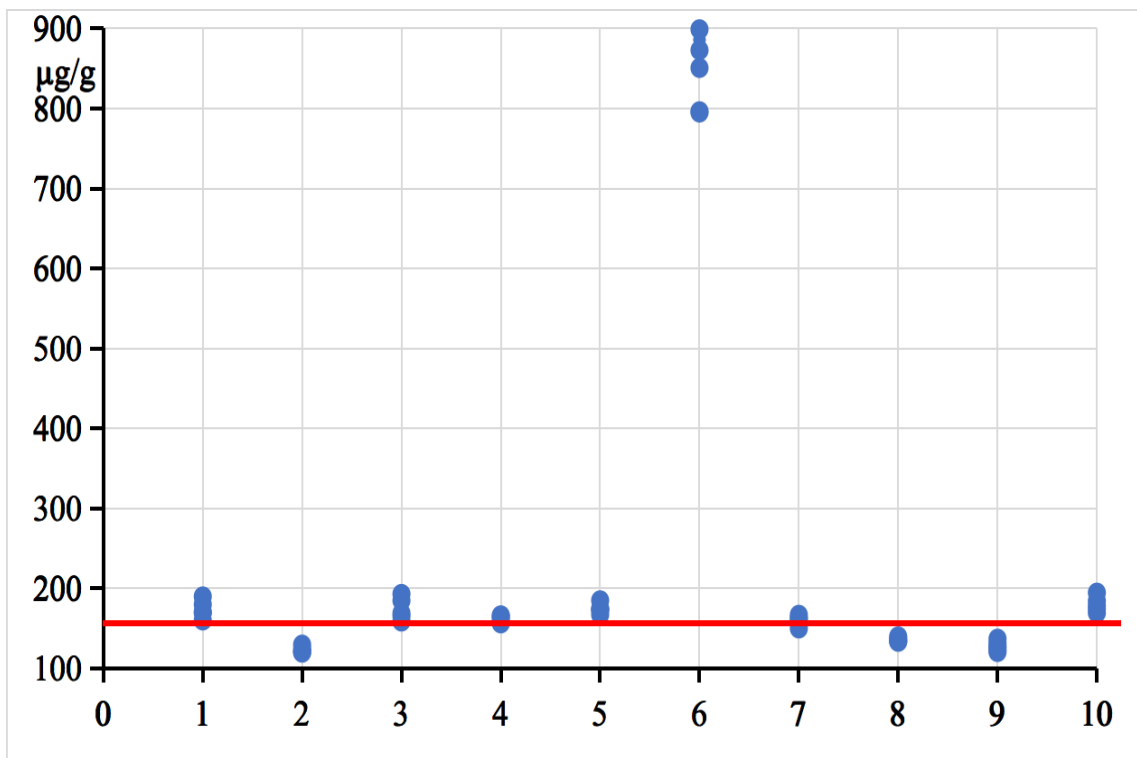


图 8 样品 S8 中全硫含量

(2) 各实验室单元平均值

各实验室测定全硫含量的单元平均值列于表 6 中，以 mg/kg 表示表示。

表 6 土壤全硫含量测定的单元平均值

实验室 <i>i</i>	水平 <i>j</i>							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	876.7	531.7	130.0	110.0**	330.0	501.7	371.7	173.3
2	803.0	470.2	171.1	49.6*	84.7	420.1	320.4	124.1
3	825.2	481.9	202.7	91.9	318.6	483.0	311.7	176.0*
4	861.1**	561.8**	193.1	94.8	297.6**	487.9**	418.2	160.8
5	847.0	562.1	157.9	96.5	163.1	501.7	372.4	174.3
6	829.9**	622.9**	487.6**	398.6**	670.5**	948.7**	812.8**	850.1**
7	833.4	494.9	193.1	101.4	315.5	478.9	334.9	160.9
8	821.2	456.6	186.1	86.7	312.9	434.0	276.8	136.2
9	907.0	599.8	146.8	81.5	68.3	516.4	495.0	127.7
10	840.2	517.5	189.7	107.1	334.4	507.3	351.3	177.6

备注：*看作歧离值；**看作统计离群值

(3) 各实验室单元内标准偏差

各实验室测定全硫含量的单元内标准偏差列于表 7 中，以 mg/kg 表示表示。

表 7 土壤全硫含量测定的单元内标准偏差

实验室 <i>i</i>	水平 <i>j</i>							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	17.5	9.8	12.6	15.5**	11.0	4.1	9.8	10.3
2	7.1	11.2	3.9	3.0*	1.9	13.1	8.4	4.1
3	8.7	8.4	9.1	4.4	8.5	13.3	11.8	13.6*
4	49.6**	100.5**	10.0	5.9	29.0**	39.7**	16.1	5.1
5	15.0	9.0	5.9	5.5	6.9	13.5	11.4	5.9
6	22.6**	70.1**	19.8**	28.7**	25.9**	45.2**	59.7**	45.0**
7	14.7	7.9	9.9	5.3	7.3	10.7	3.1	6.8
8	12.7	11.6	5.3	2.3	4.4	10.1	9.9	2.5
9	8.8	10.4	5.4	4.7	2.2	7.8	12.4	6.1
10	26.0	11.9	5.0	6.3	10.6	14.6	13.5	10.9

备注：*看作歧离值；**看作统计离群值

(4) 一致性和离群值的检查

用曼德尔的 h 统计量和 k 统计量检验一致性的图方法：

对每个实验室的每个水平，计算实验室间的一致性统计量 h 和每个实验室内的一致性统计量 k ，对各实验室每个单元的 h 和 k 值进行描点作图，得到曼德尔 h 图（图 9）和 k 图（图 10），水平虚线分别表示 1% 和 5% 时曼德尔 h 和 k 统计量的临界值。

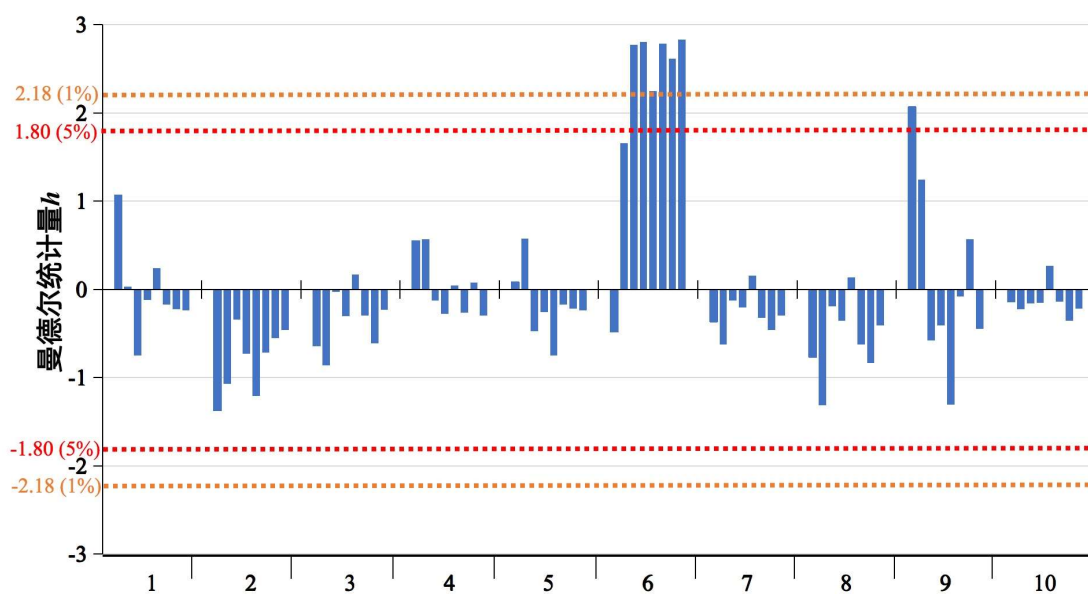


图 9 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

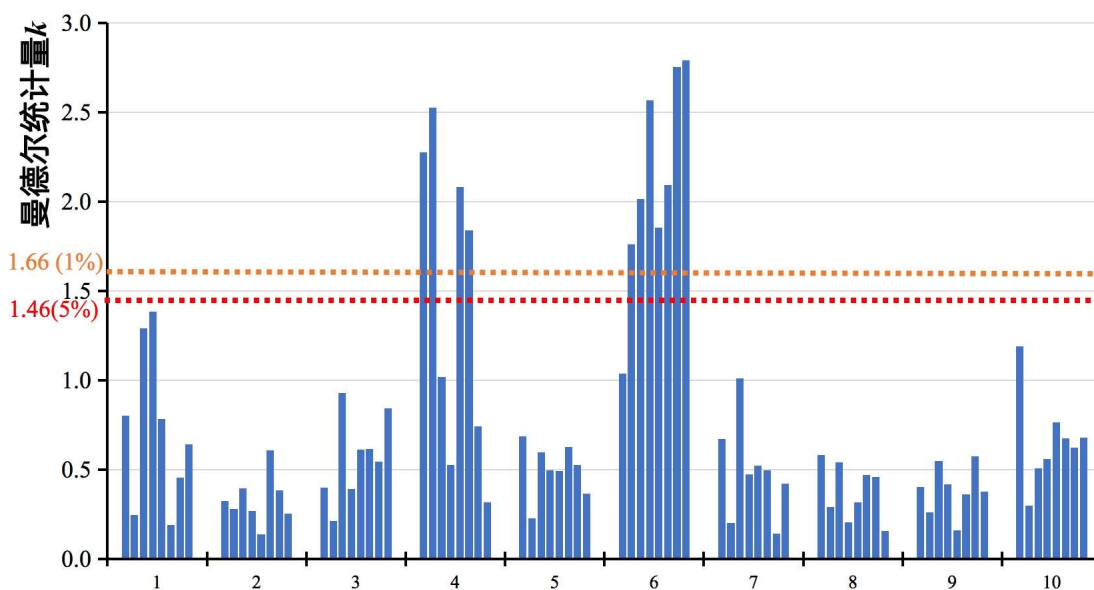


图 10 按实验室分组的实验室内一致性曼德尔统计量 k

实验室间一致性统计 h 图表明,实验室 6 的大部分 h 值超出了曼德尔临界值,该实验室在大部分水平下的试验结果要比其他实验室相应水平的试验结果高; 9 号实验室在水平一出现了离群值。

实验室内一致性统计 k 图显示,实验室 6 的大部分 k 值超出了曼德尔临界值,该实验室的重复测定结果之间有相当大的变异; 实验室 4 在水平一、二、五、六上的重复性测试结果均有非常大的变异。

检验离群值的柯克伦检验法:

柯克伦检验是针对实验室内变异的检验, 计算得到的检验统计量 C 的值列于表 8 中。

表 8 柯克伦检验统计量 C 值

检验类型	水平 j	1	2	3	4	5	6	7	8
检验统计量	C	0.518	0.638	0.405	0.658	0.433	0.438	0.758	0.778
检验临界值	歧离值 ($n=6, p=10,$ 显著性为 5%)	0.303							
	离群值 ($n=6, p=10,$ 显著性为 1%)	0.357							

如果检验统计量大于 5%显著水平下的临界值但小于或等于 1%显著水平下的临界值, 则被检验的项目为歧离值; 如果检验统计量大于 1%显著水平下的临界值, 则被检验的项目为离群值。

柯克伦检验表明, 根据实验室 4 在水平一上最大单元内标准偏差 (49.658) 计算得到的检验统计量为 0.518; 根据实验室 4 在水平二上最大单元内标准偏差 (100.541) 计算得到的检验统计量为 0.638; 根据实验室 6 在水平三上最大单元内标准偏差 (19.750) 计算得到的检验统计量为 0.405; 根据实验室 6 在水平四上最大单元内标准偏差 (28.694) 计算得到的检验统计量为 0.658; 根据实验室 4 在水平五上最大单元内标准偏差 (29.048) 计算得到的检验统计量为 0.433; 根据实验室 6 在水平六上最大单元内标准偏差 (45.168) 计算得到的检验统计量为 0.438; 根据实验室 6 在水平七上最大单元内标准偏差 (59.696) 计算得到的检验统计量为 0.758; 根据实验室 6 在水平八上最大单元内标准偏差 (44.949) 计算得到的检验统计量为 0.778; 在 $n=6, p=10$ 条件下, 柯克伦检验在 1%显著性水平下的临界值为 0.357, 表明上述测定结果均为离群值。这与曼德尔实验室内一

致性统计量 k 图统计结果保持一致。

将上述离群值剔除后再次进行柯克伦检验，计算得到的检验统计量 C 的值列于表 9 中。

表 9 柯克伦检验统计量 C 值

检验类型	水平 j	1	2	3	4	5	6	7	8	
检验统计量	C	0.294	0.857	0.279	0.562	0.606	0.603	0.228	0.319	
检验临界值	歧离值($n=6, p=10$, 显著性为 5%)					0.303				
	离群值($n=6, p=10$, 显著性为 1%)					0.357				

注：剔除第一次离群值后

此次离群值剔除后，根据实验室 6 在水平二上最大单元内标准偏差 (70.086) 计算得到的检验统计量为 0.857；根据实验室 1 在水平四上最大单元内标准偏差 (15.492) 计算得到的检验统计量为 0.562；根据实验室 6 在水平五上最大单元内标准偏差 (25.870) 计算得到的检验统计量为 0.606；根据实验室 4 在水平六上最大单元内标准偏差 (39.699) 计算得到的检验统计量为 0.603。上述 4 个检验统计量均大于柯克伦检验在 1% 显著性水平下的临界值 (0.357)，说明对应的四个单元是离群值。根据 3 号实验室在水平八上最大单元内标准偏差 (10.328) 计算得到的检验统计量为 0.319，该统计量大于柯克伦检验在 5% 显著水平下的临界值 (0.303) 但小于在 1% 显著水平下的临界值 (0.357)，说明对应单元为歧离值。

将第二次的离群值剔除后再次对水平二、水平四、水平五和水平六进行柯克伦检验，计算得到的检验统计量 C 的值列于表 10 中。

表 10 柯克伦检验统计量 C 值

检验类型	水平 j	2	4	5	6	
检验统计量	C	0.172	0.209	0.276	0.204	
检验临界值	歧离值($n=6, p=10$, 显著性为 5%)				0.303	
	离群值($n=6, p=10$, 显著性为 1%)				0.357	

注：剔除第二次离群值后

此次统计结果的检验统计量均小于柯克伦检验在 5% 显著性水平下的临界值 (0.303)，说明已无歧离值和离群值。

综合上述柯克伦检验结果，实验室 6 在不同水平下发现多个统计离群值，说明实验室 6 的室内方差非常高。结合曼德尔统计量结果，实验室 6 的全部数据都应被拒绝。对于其他歧离值和统计离群值，剔除统计离群值，保留歧离值。

检验离群值的格拉布斯检验法：

格拉布斯检验是针对实验室间变异的检验，将格拉布斯检验应用于通过柯克伦检验后的单元平均值，计算得到的检验统计量 G 的值列于表 11 中。

表 11 格拉布斯检验统计量 G 值

检验类型	水平 j ; P	单个低值	单个高值	两个低值	两个高值
格拉布斯 检验统计 量	1; 8	1.242	1.889	0.622	0.158
	2; 8	1.185	1.755	0.578	0.245
	3; 9	1.801	1.142	0.286	0.702
	4; 8	2.208	1.040	0.117	0.698
	5; 8	1.492	0.808	0.229	0.763
	6; 8	1.708	1.020	0.120	0.692
	7; 9	1.309	2.068	0.635	0.214
	8; 9	1.506	0.961	0.346	0.725
格拉布斯 检验临界 值	歧离值(1%)				
	$p=8$	2.274	2.274	0.0563	0.0563
	$p=9$	2.387	2.387	0.0851	0.0851
	离群值(5%)				
	$p=8$	2.126	2.126	0.1101	0.1101
	$p=9$	2.215	2.215	0.1492	0.1492

对一个离群观察值的格拉布斯检验，如果检验统计量大于 1% 临界值，则被检验项目为离群值；如果检验统计量大于 5% 临界值，但小于或等于 1% 临界值，则被检验项目为歧离值。对两个离群观察值的格拉布斯检验，如果检验统计量小于 1% 临界值，则被检验项目为离群值；如果检验统计量小于 5% 临界值，但大于或等于 1% 临界值，则被检验项目为歧离值。

格拉布斯检验结果显示水平四的单个低值检验统计量为 2.208，大于 5% 临界值 (2.126)，小于 1% 临界值 (2.274)，说明水平四的最小单元平均值为歧离值。其他水平无单个的歧离值或离群值。双高检验结果表明没有歧离值和离群值。

(5) 总平均值与标准差的计算

以水平 1 为例：

实验室数 $p=8$ ，重复次数 $n=6$

$$T_1 = \sum n_i \bar{y}_i = 40521.950$$

$$T_2 = \sum n_i = 48$$

$$\hat{m}_j = \frac{T_1}{T_2} = 844.207$$

$$T_3 = \sum (n_i - 1) S_i^2 = 8934.050$$

$$T_4 = \sum (n_i - 1) = 40$$

$$S_r^2 = \frac{T_3}{T_4} = 223.351$$

$$S_r = 14.945$$

$$S_d^2 = \frac{1}{p-1} [\sum n_i (\bar{y}_i)^2 - (\bar{y}_i)^2 \sum n_i] = 5515.306$$

$$S_L^2 = \frac{S_d^2 - S_r^2}{n} = 881.993$$

$$S_R^2 = S_r^2 + S_L^2 = 1105.344$$

$$S_R = 33.247$$

类似的可对其他水平进行计算，结果列于表 8 中。这些值在计算过程中剔除了实验室 6 的测试结果和其他实验室的 5 个离群值。

表 12 总平均值与标准差的计算值

水平	实验室数	总平均值	重复性标准差	再现性标准差
j	p_j	\hat{m}_j	S_{rj}	S_{Rj}
1	8	844.207	14.945	33.247
2	8	514.353	10.120	45.429
3	9	174.509	7.976	23.707
4	8	88.698	4.836	16.743
5	8	240.925	7.374	105.838
6	8	480.372	11.391	33.863
7	9	361.356	11.256	59.898
8	9	156.771	8.006	21.082

(6) 精密度与总平均值的关系

对表 12 中的数据进行检查，没有发现任意两者之间有明显的依赖关系。因此这些量的平均值可以作为重复性和再现性标准差的最终值。

(7) 结论

测量方法精密度可引述如下：

重复性标准差： $S_r = 9.488$ ；

再现性标准差： $S_R = 42.476$ 。

这些值的适当范围为：91.82~852.39 mg/kg。这些值是通过有 10 个实验室参与的一致水平实验获得的，所测硫含量的值在上述范围内，分析过程中剔除一个离群实验室，除离群实验室外，共检测到 5 个统计离群值和 2 个歧离值，统计离群值在分析中舍去，歧离值予以保留。

最终精密度结果表明此项研究的试验方法是可信的，并显示了所有参与实验室测试值之间的一致性。

4、预期经济社会效应

土壤样品的全硫含量测定在土壤研究中探讨土壤肥力、土壤污染状况等方面非常重要。随着大量土壤调查项目的开展，土壤样品量越来越大，常规的硫测定方法分析步骤繁琐、过程冗长，不能满足大批量样品的分析。本标准的制定将大大提高测定土壤样品中全硫含量的效率，促进检测机构技术升级，经济环境效益明显。

四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

无。

五、与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系

截止目前，我国指定的关于土壤全硫测定的国家标准或行业标准中，仅有森林土壤中全硫测定的林业行业标准方法，即LY/T 1255-1999《森林土壤全硫的测定》。但由于土壤类型存在差异，森林土壤的有机碳、养分含量等不同于一般的农业或其他类型土壤，方法不具有普适性。此外，方法中规定的燃烧碘量法和EDTA间接滴定法操作过程繁琐，重复性差，不利于大批量样品的分析。

目前尚无土壤中全硫快速测定的行业或国家标准，本标准作为基础技术文件，填补了该项测定技术空白，与现行有关法律、法规和强制性标准无冲突。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

标准制定过程中无重大分歧意见。具体见标准征求意见汇总处理表。

七、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议作为推荐性农业行业标准发布实施。

八、贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容

建议自标准颁布后实施执行。

九、废止现行有关标准的建议

无。

十、其他应予说明的事项

无。

主要参考文献

- [1] 王凡,朱云集等.土壤中的硫素及其转化研究综述. 中国农学通报: 2007(05):249-253.
- [2] 王庆仁,崔岩山等.不同轮作制对农田生态系统中土壤硫攫取与归还途径的研究. 应用生态学报: 2003(6):935-940.
- [3] 侯继人.燃烧碘量法测定硫滴定终点判断新方法. 辽宁科技大学学报: 2005(2):102-104.
- [4] 杨旭龙.高频红外碳硫仪测定土壤中硫的方法优化. 化学工程师: 2021(03):76-82.
- [5] 覃卫星. 元素分析仪法测定生活垃圾中硫元素的实验研究. 科学与技术: 2020(30).