

《土壤和沉积物 硫化物的测定 碘量法（征求意见稿）》编制说明

《土壤和沉积物 硫化物的测定 碘量法》

标准编制组

二〇二五年五月

项目名称：土壤和沉积物 硫化物的测定 碘量法

项目统一编号：2008-1014

项目承担单位：江苏省环境监测中心

编制组主要成员：李娟、付丹、杨丽莉、孙琦、唐婷、于倩、穆肃

董冰洁、赵敏敏

国家环境分析测试中心技术管理负责人：汤卡、陈春榕

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制订的必要性分析	3
2.1	硫化物对环境的影响	3
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	4
3	国内外相关分析方法研究	5
3.1	国内外分析方法原理	5
3.2	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	5
3.3	国内相关分析方法研究	5
3.4	文献资料研究	6
3.5	与本标准的关系	6
4	标准制订的基本原则和技术路线	7
4.1	标准制订的基本原则	7
4.2	标准制订的技术路线	7
5	方法研究报告	8
5.1	方法研究的目标	8
5.2	方法原理	8
5.3	试剂和材料	9
5.4	仪器和设备	12
5.5	样品	13
5.6	分析步骤	16
5.7	结果计算与表示	39
5.8	质量控制和质量保证	40
6	方法比对	41
6.1	比对方案	41
6.2	比对过程及结论	42
7	方法验证	43
7.1	方法验证方案	45
7.2	方法验证过程	50
7.3	方法验证结论	50
8	与开题报告的差异说明	51
9	标准实施建议	51
10	参考文献	51
	附件	54

《土壤和沉积物 硫化物的测定 碘量法（征求意见稿）》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2021年2月生态环境部下达了《关于开展<空气和废气 乙腈和丙烯腈的测定 气相色谱法>等13项生态环境监测标准制修订工作的通知》（监测函〔2021〕13号），由江苏省环境监测中心承担《土壤 硫化物的测定》的制订工作，项目统一编号为2008-1014。2021年3月签订项目任务书，将本标准的名称明确为《土壤和沉积物 硫化物的测定 碘量法》。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2021年3月，江苏省环境监测中心成立标准编制组，由从事多年硫化物分析技术研究的同志和多位承担过生态环境标准制修订项目的同志组成，开展《土壤和沉积物 硫化物的测定 碘量法》的研究工作。

1.2.2 文献调研，确定技术路线

2021年3月~4月确定本标准的工作方案和技术路线。按照《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）、《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）及《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565—2010）的相关规定，开展了国内外相关文献的收集与整理，了解国内外相关分析方法的研究进展、相关质量标准及排放标准。对目前土壤和沉积物中硫化物测定的分析方法、研究进展以及存在问题进行归纳和总结。在整理借鉴文献调研的基础上，对样品采集、前处理、碘量法等测定过程进行了初步的研究和探讨，拟定标准方法制定的基本原则和技术路线。

1.2.3 方法研究，编写文本草案和开题论证报告

2021年5月~10月，编制组根据制定的技术路线和工作方案，明确土壤和沉积物样品采集和保存条件、对酸化-吹气-吸收和酸化-蒸馏-吸收前处理条件和碘量法测定条件进行优化、研究干扰物质的影响和消除，建立了碘量法测定土壤和沉积物中硫化物的方法条件，对方法的检出限、精密度和正确度等进行实验室内验证，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）等相关要求编写《土壤和沉积物 硫化物的测定 碘量法》标准文本草案和开题论证报告。

1.2.4 开题论证

2021年11月~12月，生态环境部环境标准研究所对文本草案和开题论证报告进行审核，并组织专家函审，编制组根据审核和函审意见修改完善标准草案和开题论证报告。

2022年1月，生态环境部生态环境监测司组织召开标准开题论证会，专家组一致同意本标准通过开题论证，同时提出4条修改意见和建议：1. 进一步优化样品采集和保存条件、硫化氢的吸收方式、标准溶液配制及标定方法；补充高浓度样品测定结果与现行标准的比对实验；2. 详细说明条件优化实验的具体操作过程；3. 明确方法验证实际样品的类型和来源，细化验证实验过程；4. 修改完善标准文本及开题报告中表述，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020），《环境保护标准出版技术指南》（HJ 565—2010）的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

2022年2月~6月，标准编制组根据开题论证会意见和建议，完善了样品采集和保存条件、硫化氢的吸收方式和标准溶液配制及标定方法，开展了本标准与GB17378.4、HJ 833—2017的方法比对，完善了方法验证方案，修改完善了标准文本和编制说明。

1.2.5 组织方法验证，编写征求意见稿及编制说明

2022年7月~2023年6月，根据方法验证方案组织多家实验室开展方法验证，验证本方法的检出限、精密度和正确度。

2023年7月~9月，收集方法验证数据并进行统计，确定本方法的检出限、精密度和正确度等技术指标，编写标准征求意见稿和编制说明。

2023年10月~2024年10月，提交标准征求意见稿及编制说明，根据标准管理部门的反馈意见修改完善标准征求意见稿和编制说明。

2024年11月，在标准管理系统提交标准征求意见稿及编制说明。

2025年1月~3月，根据生态环境部环境标准研究所反馈的专家函审意见修改完善标准征求意见稿和编制说明。

1.2.6 征求意见稿技术审查会

2025年4月，由生态环境部生态环境监测司组织召开标准征求意见稿技术审查会，专家组一致同意本标准通过技术审查，同时提出3条修改意见和建议：1. 编制说明中完善样品保存、干扰消除、吸收容量的限值、空白判定依据、质量控制指标的依据等相关内容，补充两种前处理方式的比对分析以及文审意见的修改情况；2. 文本中明确实验用水以及除氧去离子水的用途，补充部分试剂的保存要求，以及空白测定的相关要求；3. 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后编制组根据专家意见，补充部分实验、修改文本和编制说明，形成《土壤和沉积物 硫化物的测定 碘量法》征求意见稿和编制说明。

2 标准制订的必要性分析

2.1 硫化物对环境的影响

2.1.1 硫化物的基本理化性质

硫是自然界中分布广泛的元素，与人类活动密切相关，硫的多种存在形态在大气圈、水圈及地圈之间发生转化和迁移，在酸沉降过程及有机体代谢中有重要作用。硫化物是电正性较强的金属或非金属与硫形成的化合物，其中碱金属硫化物和硫化铵易溶于水，碱土金属、镧系、锕系元素的硫化物较难溶。大多数不溶于水的硫化物可溶于酸，同时释放出硫化氢，少数极难溶硫化物（如 HgS ）可溶于氧化性酸并析出硫^[1]。

水中的硫化物存在形式包括水溶性硫化物、酸溶性硫化物以及未电离的有机和无机类硫化物。土壤中的硫可分为有机硫和无机硫，有机硫包括碳键硫和酯硫等，无机硫一般以硫化物、硫酸盐和元素硫等形式存在，常见的有 FeS_2 （黄铁矿）、 PbS （方铅矿）和 ZnS （闪锌矿）等。沉积物中硫酸盐是硫的主要存在形式，但其仍可被还原为硫化物或其他低价硫。在一定条件下，土壤和沉积物中的硫可在各形态间相互转化，有机硫可经无氧分解形成无机硫化物，硫酸盐可在缺氧环境及细菌（硫酸盐还原菌）作用下被还原为硫化物^[2]。

2.1.2 硫化物的来源及环境危害

（1）硫化物的来源

硫化物广泛存在于自然界，人类的活动也会导致环境中硫化物的形成。土壤硫化物污染主要源自煤矿、金属矿床在大量开采堆放过程中形成的高浓度酸性废水，特别是硫酸盐废水的直接排放，以及农业含硫肥过度施用和工业活动引起的酸沉降^[3-4]。城市污水处理厂的恶臭污染物主要有硫化氢、氨气、硫醇类、胺类和有机酸类化合物，其中硫化氢广泛存在于污水处理和污泥处理设施中。石油炼制过程中原油中的硫、氮等元素被加氢生成硫化氢、硫醇、氨等恶臭物质，是石油炼制产生恶臭污染的重要原因，其碱渣直接掩埋会导致硫化物污染土壤和地表水环境，即使由污水处理厂处理仍难以将硫化物处理完全，最终进入土壤和沉积物^[5-6]，造成环境污染。有研究表明冶炼厂及石化厂区附近的土壤和地下水中含有较高的硫化物^[7-9]。

沉积物中的硫化物一部分是自生的，地层岩石中含硫的矿物经河流或海水侵蚀溶解，在缺氧条件下被还原为硫化物；另一部分是外源的，陆源的硫污染物进入江河、海洋，积累在沉积物中^[10-12]。于建伟及宋进喜等研究表明^[13-14]，太湖沉积物中硫的释放是产生水异味的主要原因。

（2）硫化物的环境危害

土壤和沉积物中的硫化物在微生物厌氧反应或者酸性条件下会缓慢释放硫化氢（ H_2S ）气体， H_2S 嗅阈值极低^[15]，是恶臭污染物的重要组成成分，还是一种强烈的神经性有毒气体，会对呼吸系统、循环系统、消化系统及神经系统造成不同程度的影响，长期接触 H_2S 还会给人体带来后遗症^[16-17]。

土壤中硫化物可与镉、铅、砷等亲硫元素生成金属硫化物，较难迁移转化。硫化物可抑制植物根系生长，造成农作物枯萎减产，还可转化成硫酸盐加重土壤酸化。

硫化物含量的高低是衡量底质环境优劣的一项重要指标，有研究表明，沉积环境中硫化物含量对耗氧速率产生很大影响，与有机负荷量呈正相关，与生物量呈负相关，硫化物含量达到400 mg/kg~1500 mg/kg 时，耗氧速率达到最大，硫化物含量大于1700 mg/kg 时，生物量低于1 g/m²，沉积环境基本处于无生物状态。日本近年来采用沉积物硫化物浓度法（Sediment Sulfide Concentration）反映沉积环境中的有机负荷量和耗氧速率，规定硫化物含量必须低于耗氧速率最大时对应的硫化物含量，若硫化物含量低于 400 mg/kg，则认为养殖场环境是安全的。

（3）硫化物的污染现状

国内外环境保护机构制定了多种环境介质的分析方法标准^[18-24]，在水质、土壤和沉积物中常被检出^[25-30]，土壤中硫化物普遍含量较低。标准编制组所在地区已开展的调查研究中普通农田土壤和工业土壤中硫化物浓度范围在 0.32 mg/kg~2.11 mg/kg。另有研究表明，红壤、褐土及黑土等土壤中硫化物含量约为 0.4 mg/kg~2.7 mg/kg。

沉积物中硫化物浓度相对较高，近海河口海洋沉积物中硫化物含量更高。标准编制组所在地区已开展的调查研究中河流沉积物硫化物浓度范围在未检出~76.8 mg/kg，海洋沉积物硫化物浓度范围在 16.4 mg/kg~429 mg/kg。在文献研究中，蒋奕雄^[28]等研究江河沉积物中硫化物污染，认为硫化物对沉积物中重金属在水和沉积物之间的分配具有决定性因素，是重金属活性和毒性的重要控制因素，并发现河流表层沉积物硫化物对生态环境的影响远高于下层，福建省各重要河流表层沉积物中硫化物含量在 32.5 mg/kg~110 mg/kg。张建乐^[29]等发现秦皇岛港附近硫化物含量最高达 542 mg/kg，平均含量为 190 mg/kg，分布以河口最高，港池次之，外缘海域最低。

综上所述，我国土壤和沉积物硫化物污染整体呈现土壤较低，沉积物较高的特征，尤其部分近海河口区域海洋沉积物中硫化物浓度更高。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

我国现行的土壤环境质量标准中尚无对硫化物限值规定。《海洋沉积物质量》（GB 18668—2002）中规定硫化物在第一类海洋沉积物（适用于海洋渔业水域，海洋自然保护区，珍稀与濒危生物自然保护区，海水养殖区，海水浴场，人体直接接触沉积物的海上运动或娱乐区，与人类食用直接有关的工业用水区）中的限值为 300 mg/kg，第二类海洋沉积物（适用于一般工业用水区，滨海风景旅游区）中的限值为 500 mg/kg，第三类海洋沉积物（适用于海洋港口水域，特殊用途的海洋开发作业区）硫化物中的限值为 600 mg/kg。

继大气污染防治和水污染防治行动计划出台之后，土壤环境污染成为我国下一步治理的重点，2015 年被称为“土十条”的《土壤环境保护和污染治理行动计划》出台，标志着加强土壤环境监测监管、开展土壤污染治理与修复的工作日益紧迫。随着环境污染状况和土壤本底调查等基础性工作的全面开展，硫化物项目的监测需求逐年增加。《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166—2004）中明确规定了硫化物（选测项目）的监测要求为每 3 年一次；“973”“863”“自然科学基金”在内的我国多项重点科研项目，均涉及土壤和沉积物中硫化物污染的相关研究。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国内外分析方法原理

目前国内外针对不同环境介质中硫化物的监测分析方法^[18-24]，土壤和沉积物样品前处理方法主要包括酸化-吹气-吸收法和酸化-蒸馏-吸收法，水质样品前处理方法主要包括酸化-吹气-吸收法、酸化-蒸馏-吸收法和乙酸锌沉淀-过滤法；土壤和沉积物硫化物的分析方法主要包括亚甲基蓝分光光度法、离子选择电极法和碘量法，水质硫化物的分析方法主要包括亚甲基蓝分光光度法、碘量法、气相分子法、流动注射法。

3.2 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

《Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides: Distillation》（EPA Method 9030B）^[22]：该方法为前处理方法，水和废水、固体废物样品中硫化物经酸化转化为硫化氢，用氮气将硫化氢吹出，进入乙酸锌吸收液生成硫化锌，可采用 EPA Method 9034（碘量法）或 EPA Method 9215（离子选择电极法）对酸溶性硫化物定量测定，对不易溶于酸的硫化物半定量测定。

《Extractable Sulfides》（EPA Method 9031）^[23]：油、固体和液体样品加入硫酸，70℃下生成的硫化氢由氮气带入乙酸锌吸收液生成硫化锌，可采用 EPA Method 9034（碘量法）或 EPA Method 9215（离子选择电极法）测定。

《Titrimetric Procedure for Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides》（EPA Method 9034）^[24]：该方法为碘量法，分析经过 EPA Method 9030B 或 EPA Method 9031 前处理后的样品吸收液，测定硫化物含量，测定范围为 0.2 mg/kg~50 mg/kg。

《Potentiometric Determination of Sulfide in Aqueous Samples and Distillates with Ion-selective Electrode》（EPA Method 9215）：该方法为离子选择电极法，分析经过 EPA Method 9030B 或 EPA Method 9031 前处理后的样品吸收液，测定硫化物含量，检出限为 1.0 mg/L，测定范围为 0.1 mg/L~12000 mg/L。

ISO、ASTM 和 JIS 尚无土壤和沉积物中硫化物的相关分析方法。

3.3 国内相关分析方法研究

我国土壤和沉积物中硫化物的测定方法，主要包括亚甲基蓝分光光度法、离子选择电极法和碘量法，标准方法有《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 833—2017）^[19]、《海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析》（GB 17378.5—2007）^[20]。

《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 833—2017）：适用于土壤和沉积物中酸溶性硫化物的测定，前处理采用酸化-吹气-吸收法和酸化-蒸馏-吸收法，吸收液使用氢氧化钠溶液，亚甲基蓝分光光度法测定，检出限为 0.04 mg/kg。

《海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析》（GB 17378.5—2007）中 17.1 亚甲基蓝分光光度法：适用于海洋、河口、港湾、河流沉积物中酸溶性硫化物的测定，前处理采用微量氮蒸馏仪蒸馏，乙酸锌溶液吸收、亚甲基蓝分光光度法测定，检出限为 0.3 mg/kg。

《海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析》（GB 17378.5—2007）中 17.2 离子选择电

极法：适用于海洋、河口、港湾、河流沉积物中酸溶性硫化物的测定，前处理采用加入抗氧化剂搅拌沉淀后取上清液，离子选择电极法测定，检出限为 0.2 mg/kg。

《海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析》（GB 17378.5—2007）中 17.3 碘量法：适用于海洋、河口、港湾、河流沉积物中酸溶性硫化物的测定，前处理采用半微量定氮蒸馏仪蒸馏，乙酸锌溶液吸收，碘量法测定，检出限为 4.0 mg/kg。

3.4 文献资料研究

文献报道中，李艳荣等^[25]使用酸化-吹气-吸收装置进行前处理，NaOH 溶液吸收，亚甲基蓝分光光度法测定，土壤样品加标回收率为 90.2%~94.2%。傅云娜^[26]认为海洋沉积物中的硫化物，主要是不溶于水的重金属硫化物，按其性质可分碱性硫化物、酸性硫化物和难溶性硫化物，使用吹气预富集-离子选择电极法测定，加标回收率为 96.1%~108%。匡华成等^[3]采用酸化-蒸馏/吹气-吸收-碘量法，研究了不同酸体系对酸溶性硫化物的转化情况，盐酸和二氯化锡体系能够溶解部分酸不溶性金属硫化物，使实际样品回收率高于单独使用硫酸或磷酸体系。李力^[30]等建立了一个扩散法和亚甲基蓝比色法联用的分析方法，使其适用于测定硫化物含量偏低的海洋和湖泊沉积物样品。邱昌莲等^[31]最早使用锌粒与盐酸反应产生氢气，将同时硫化物酸化产生的硫化氢气体从试样中导出。黄久清和李纪云^[32-33]对硫化物保存和预处理方式进行探讨和优化。其他研究认为^[34-35]环境中主要包括酸溶性硫化物和酸不溶性硫化物，沉积物中酸溶性硫化物的含量对控制重金属在沉积物/间隙水中的分配和重金属的生物可利用性方面有重要意义，也是海洋养殖业的重要指标之一。

3.5 与本标准的关系

关于目标化合物，目前生态环境部已发布的 HJ 833—2017 中目标化合物为土壤和沉积物中酸溶性硫化物，GB 17378.5—2007 中 17.1 分光光度法和 17.3 碘量法中目标化合物均为沉积物中的酸溶性硫化物，17.2 电极法中为沉积物中的溶解态硫化物，本标准把目标物定义为土壤和沉积物中的酸溶性硫化物，与已发布标准的目标化合物保持一致。

关于前处理方法，酸化-吹气-吸收法和酸化-蒸馏-吸收法是目前国内外硫化物测定方法的常用前处理方法，如 HJ 833—2017 和 EPA 9030B，前处理设备国产化率和普及率高，因此本标准依旧采用酸化-吹气-吸收法和酸化-蒸馏-吸收法为前处理方法。

关于分析方法，本标准任务书明确检测方法为碘量法，目前现行的 GB 17378.5—2007 中 17.3 和 EPA 9034 均为碘量法。对酸溶性硫化物的测定还有 HJ 833—2017 分光光度法，检出限为 0.04 mg/kg，对高浓度样品采取减少取样量方式测定；本标准参考 GB 17378.5—2007 中 17.3 和 EPA 9034 碘量法，测定较高浓度硫化物样品，与 HJ 833—2017 互补。

综上所述，本标准使用与 HJ 833—2017 一致的前处理方法，碘量法测定，通过优化样品保存、前处理实验条件、测定实验条件、干扰消除等，确定标准方法技术参数，建立《土壤和沉积物 硫化物测定 碘量法》。本标准与相关方法的异同详见表 1。

表 1 本标准与相关方法的异同

	本标准	HJ 833	GB 17378.5	EPA 9030B、EPA9034
硫化物定义	酸溶性硫化物	酸溶性硫化物	酸溶性硫化物 (17.1、17.3) 溶解态硫化物 (17.2)	酸溶性硫化物 (定量)、酸难溶硫化物 (半定量)
前处理	酸化-吹气-吸收、酸化-蒸馏-吸收	酸化-吹气-吸收、酸化-蒸馏-吸收	半微量定氮蒸馏	酸化-吹气-吸收 (EPA 9030B)
分析方法	碘量法	亚甲基蓝分光光度法	亚甲基蓝分光光度法 (17.1) /离子选择电极法 (17.2) /碘量法 (17.3)	碘量法 (EPA9034)
检出限	1 mg/kg	0.04 mg/kg	0.3 mg/kg (17.1) 0.2 mg/kg (17.2) 4.0 mg/kg (17.3)	0.2mg/kg
干扰与消除	SO ₃ ²⁻ 、HSO ₃ ⁻ 、S ₂ O ₃ ²⁻ 用甲醛消除；NO ₂ 用磺胺消除。	NO ₂ ⁻ 高于 12.0 mg/kg 时方法不适用。	未明确	SO ₃ ²⁻ 、HSO ₃ ⁻ 、小于 10 mg/kg，可用甲醛消除。

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

4.1.1 满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求

按照《国家生态环境标准制修订工作规则》和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)的要求，兼顾国内监测分析实际情况，确保本标准的先进性、适用性、可操作性和实用性。

4.1.2 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

选取具有代表性的实际样品验证方法的适用性；组织多家有 CMA 资质的检验检测机构开展方法验证，确保本标准采用的分析技术和规定的技术指标满足要求。

4.1.3 方法具有普遍适用性，易于推广使用

本方法采样和分析所用设备实验室普及性较高、简单易操作，适用我国大部分环境监测实验室，易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

通过文献调研本标准的适用范围：本标准适用于土壤和沉积物中硫化物的测定。本标准使用与《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(HJ 833—2017)一致

的前处理方法，碘量法测定，适用于土壤和沉积物中酸溶性硫化物的测定，与 HJ 833—2017 一致。

通过实验优化前处理方法和分析步骤，完善干扰消除方法，确定方法检出限、精密度、正确度等特性指标，明确质量保证和质量控制要求；通过实验室内方法比对验证方法与已发布标准 HJ 833—2017 及 GB 17378.5—2007（17.3）试验结果的可比性。

通过完善方法验证方案，组织多家实验室进行实验室间方法验证，统计确定方法检出限、精密度和正确度等技术性能指标。本标准的方法技术路线图见图 1。

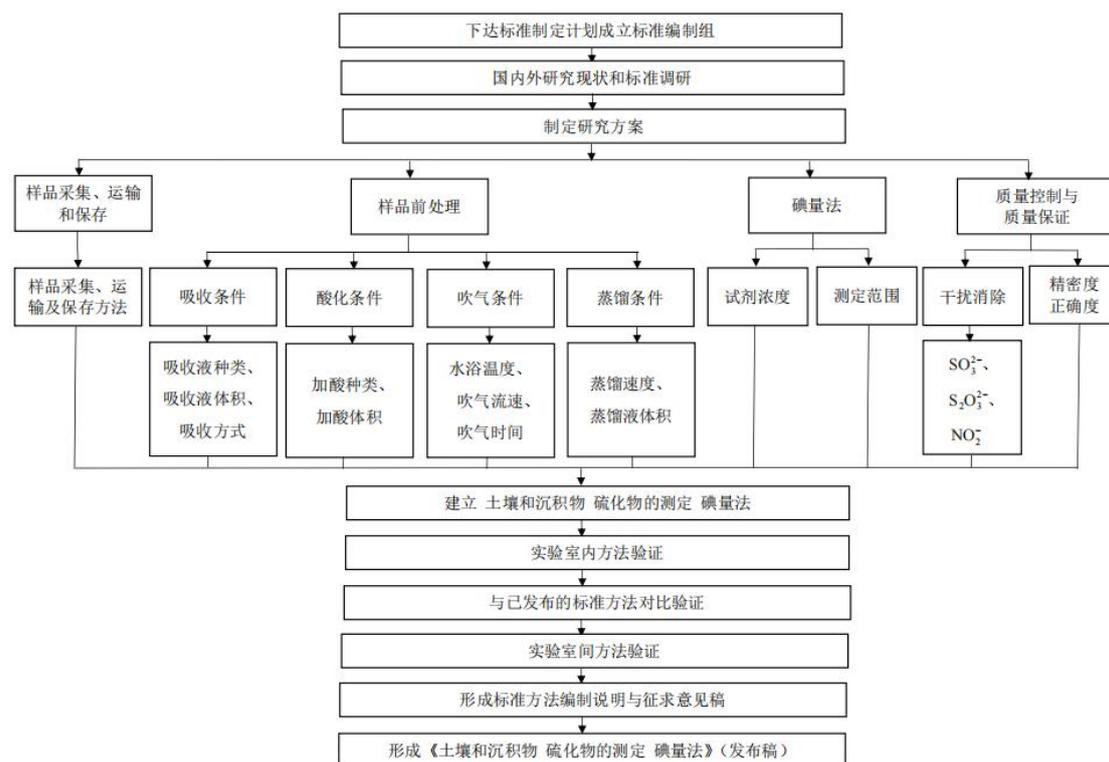


图 1 《土壤和沉积物 硫化物的测定 碘量法》制订技术路线图

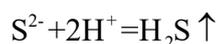
5 方法研究报告

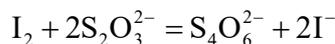
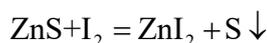
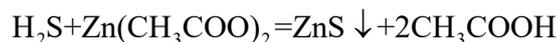
5.1 方法研究的目标

本标准研究的目标为在确定的实验条件下土壤和沉积物中的酸溶性硫化物。HJ 833—2017、GB 17378.5—2007、EPA 9030B 和 EPA9034 测定目标也均为一定条件下的酸溶性硫化物。

5.2 方法原理

土壤和沉积物中的硫化物经酸化、加热氮吹或蒸馏后，产生的硫化氢用乙酸锌溶液吸收，生成的硫化锌在酸性条件下与碘反应，用硫代硫酸钠溶液滴定过量的碘，根据消耗的硫代硫酸钠溶液的量计算硫化物含量，反应方程式如下。





5.3 试剂和材料

在《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 833—2017）、《海洋监测规范 第5部分：沉积物分析》（GB 17378.5—2007 17.1、17.3）使用试剂的基础上进行试验，确定试剂的使用量和测定条件。使用的标准溶液有：硫化物标准溶液、硫代硫酸钠标准溶液、碘标准溶液、重铬酸钾标准溶液，配制方式和保存期参考 HJ 833—2017 和 GB 17378.5—2007（17.1、17.3）相关要求，保证一致的溯源性。

其他使用的分析纯试剂有：盐酸、硫酸、氢氧化钠、乙酸锌、抗坏血酸、乙二胺四乙酸二钠、甲醛、磺胺。实验用水为纯水。试剂配制方式和保存期参考 HJ 833—2017 和 GB 17378.5—2007（17.1、17.3）相关要求，盐酸溶液、硫酸溶液、氢氧化钠溶液的保存期参考 GB/T 601-2016 相关要求。

5.3.1 除氧去离子水：在纯水中以 200 ml/min~300 ml/min 的速度通氮气 20 min，除去水中溶解氧，立即密封存放于玻璃瓶内。临用现制。也可使用超纯水机新制备的超纯水。

5.3.2 盐酸（HCl）： $\rho=1.19 \text{ g/ml}$ ， $w \in [36.0\%, 38.0\%]$ 。

5.3.3 硫酸（H₂SO₄）： $\rho=1.84 \text{ g/ml}$ ， $w \in [95.0\%, 98.0\%]$ 。

5.3.4 氢氧化钠（NaOH）。

5.3.5 乙酸锌[Zn（CH₃COO）₂ · 2H₂O]。

5.3.6 抗坏血酸（C₆H₈O₆）。

5.3.7 乙二胺四乙酸二钠（C₁₀H₁₄O₈N₂Na₂ · 2H₂O）。

5.3.8 甲醛（HCHO）： $w \geq 37\%$ 。

5.3.9 磺胺（C₆H₈N₂O₂S）。

5.3.10 碘（I₂）。

5.3.11 碘化钾（KI）。

5.3.12 硫代硫酸钠（Na₂S₂O₃ · 5H₂O）。

5.3.13 硫化钠（Na₂S · 9H₂O）。

5.3.14 碳酸钠（Na₂CO₃）。

5.3.15 可溶性淀粉[(C₆H₁₀O₅)_n]。

5.3.16 重铬酸钾（K₂Cr₂O₇）：基准试剂。

于 105 °C 干燥 2 h，置于干燥器中冷却，备用。

5.3.17 盐酸溶液。

量取 100 ml 盐酸（5.3.2）缓慢加入 100 ml 水中，冷却后贮存于玻璃试剂瓶中，常温密封可保存 6 个月。

5.3.18 硫酸溶液。

量取 20 ml 硫酸 (5.3.3), 缓慢加入到 100 ml 水中, 冷却后贮存于玻璃试剂瓶中, 常温密封可保存 6 个月。

5.3.19 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=10\text{ g/L}$ 。

称取 10.0 g 氢氧化钠 (5.3.4), 溶于 1000 ml 水中, 冷却后贮存于聚乙烯瓶中, 常温密封可保存 6 个月。

5.3.20 乙酸锌溶液: $\rho[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=84\text{ g/L}$ 。

称取 100.0 g 乙酸锌 (5.3.5), 溶于 1000ml 水中。贮存于玻璃试剂瓶中, 常温保存 6 个月。

乙酸锌溶液的确定见“5.6.1.2.1 吸收液种类的确定”。

5.3.21 抗氧化剂溶液。

称取 2.0 g 抗坏血酸 (5.3.6)、0.1 g 乙二胺四乙酸二钠 (5.3.7) 和 0.5 g 氢氧化钠 (5.3.4) 溶于 100 ml 水中, 贮存于棕色玻璃试剂瓶中。临用现配。

抗氧化剂的确定见“5.6.1.4 抗氧化剂的确定”。

5.3.22 淀粉溶液: $\rho[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n]=10\text{ g/L}$ 。

称取 1.0 g 可溶性淀粉 (5.3.15), 用少量水调成糊状, 慢慢倒入 50 ml 沸水, 继续煮沸至溶液澄清, 稀释至 100 ml, 贮存于玻璃试剂瓶中。临用现配。

5.3.23 重铬酸钾标准溶液: $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.1000\text{ mol/L}$ 。

准确称取 4.9032 g 重铬酸钾 (5.3.16) 溶于 100 ml 水中, 转移至 1000 ml 容量瓶中用水定容, 贮存于棕色玻璃试剂瓶中, 常温下保存一年。

5.3.24 磺胺溶液: $\rho(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S})=40\text{ g/L}$ 。

称取 4.00 g 磺胺 (5.3.9), 加入 50 ml 硫酸溶液 (5.3.18), 溶于 100 ml 水中, 贮存于棕色玻璃试剂瓶中, 临用现配。

磺胺溶液浓度的确定见“5.6.3.3 亚硝酸盐干扰和消除”。

5.3.25 碘标准溶液 I: $c(1/2\text{I}_2)\approx 0.050\text{ mol/L}$ 。

准确称取 6.35 g 碘 (5.3.10) 和 30.0 g 碘化钾 (5.3.11), 溶于 100 ml 水中, 转移至 1000 ml 棕色容量瓶中用水定容, 贮存于棕色玻璃试剂瓶中, 冷藏避光保存 6 个月。也可使用市售有证标准溶液。

碘标准溶液 I 保存时间的确定, 见“5.6.2.2 碘标准溶液保存时间的确定”。

5.3.26 碘标准溶液 II: $c(1/2\text{I}_2)\approx 0.010\text{ mol/L}$ 。

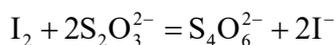
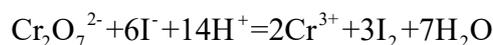
准确移取 50.00 ml 碘标准溶液 I (5.3.25) 于 250 ml 容量瓶中用水定容, 贮存于棕色玻璃试剂瓶中。临用现配。

5.3.27 硫代硫酸钠标准溶液 I: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)\approx 0.050\text{ mol/L}$ 。

称取 12.4 g 硫代硫酸钠 (5.3.12) 溶于 100 ml 除氧去离子水 (5.3.1) 中, 加 0.2 g 碳酸钠 (5.3.14), 全部溶解后转移至 1000 ml 容量瓶, 用除氧去离子水 (5.3.1) 定容, 贮存于棕色玻璃试剂瓶中, 常温避光保存 6 个月。临用现标。如溶液出现浑浊, 则须过滤后标定使用。也可使用市售有证标准溶液。

标定: 称取 1.0 g 碘化钾 (5.3.11), 置于碘量瓶 (5.4.3) 中, 加入 50 ml 除氧去离子水 (5.3.1) 溶解, 再加入 10.00 ml 重铬酸钾标准溶液 (5.3.23) 和 5.0 ml 硫酸溶液

(5.3.18)，立即密塞摇匀，避光放置 5 min。取出后，用硫代硫酸钠标准溶液 I (5.3.27) 滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 ml 淀粉溶液 (5.3.22)，继续滴定至蓝色刚好消失。反应方程式如下。



记录硫代硫酸钠标准溶液 I (5.3.27) 消耗体积 V_1 ，同时取 10.00 ml 除氧去离子水 (5.3.1) 代替重铬酸钾进行空白试验，记录硫代硫酸钠标准溶液 I (5.3.27) 消耗体积 V_0 。硫代硫酸钠标准溶液 I (5.3.27) 的浓度按公式 (1) 计算。

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0.1000 \times 10.00}{V_1 - V_0} \quad (1)$$

式中： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液 I 浓度，mol/L；

0.1000——重铬酸钾标准溶液浓度，mol/L；

10.00——重铬酸钾标准溶液体积，ml；

V_0 ——空白试验滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液 I 的体积，ml；

V_1 ——重铬酸钾标准溶液滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液 I 的体积，ml。

5.3.28 硫代硫酸钠标准溶液 II： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.010 \text{ mol/L}$ 。

准确移取 50.00 ml 新标定的硫代硫酸钠标准溶液 I (5.3.27) 于 250 ml 容量瓶中，用除氧去离子水 (5.3.1) 定容，贮存于棕色玻璃试剂瓶中。临用现配。

5.3.29 硫化物标准贮备液： $\rho(\text{S}) \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

取一定量硫化钠 (5.3.13) 于布氏漏斗中，用水淋洗去除表面杂质，用干滤纸 (5.3.34) 吸去水分后，称取 7.50 g 于 100 ml 除氧去离子水中溶解，经滤纸 (5.3.34) 过滤至已加入 2.0 ml 氢氧化钠溶液 (5.3.19) 的 1000 ml 棕色容量瓶中，用除氧去离子水 (5.3.1) 定容，贮存于棕色玻璃试剂瓶中。临用现标。也可使用市售有证标准溶液。

标定方法：在 250 ml 碘量瓶 (5.4.3) 中，依次加入 10.0 ml 乙酸锌溶液 (5.3.20)、10.00 ml 硫化物标准贮备液 (5.3.29) 和 20.00 ml 碘标准溶液 I (5.3.25)，用除氧去离子水 (5.3.1) 稀释至约 60 ml，加入 5.0 ml 硫酸溶液 (5.3.18)，立即密塞摇匀，避光放置 5 min。取出后，用硫代硫酸钠标准溶液 I (5.3.27) 滴定至溶液呈淡黄色时，加入 1 ml 淀粉溶液 (5.3.22)，继续滴定至蓝色刚好消失，记录滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液 I (5.3.27) 的体积 V_3 。同时用 10.00 ml 除氧去离子水 (5.3.1) 代替硫化物贮备液进行空白试验，记录硫代硫酸钠标准溶液 I (5.3.27) 的体积 V_2 。硫化物标准贮备液的浓度公式按公式 (2) 计算。

$$\rho(\text{S}) = \frac{(V_2 - V_3) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 16.03 \times 1000}{10.00} \quad (2)$$

式中： $\rho(\text{S})$ ——硫化物标准贮备液的浓度，mg/L；

V_2 ——空白试验滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液 I 的体积，ml；

V_3 ——硫化物标准贮备液滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液 I 的体积，ml；

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液 I 的浓度，mol/L；

- 16.03——硫化物（1/2S）的摩尔质量，g/mol；
10.00——待标定的硫化物标准贮备液体积，ml；
1000——单位换算系数，g/kg。

5.3.30 硫化物标准使用液： $\rho(S) \approx 100 \text{ mg/L}$ 。

移取 10.00 ml 硫化物标准贮备液（5.3.29）到 100 ml 棕色容量瓶中，用除氧去离子水（5.3.1）定容，贮存于棕色玻璃试剂瓶中。临用现配。

5.3.31 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.3.32 石英砂：粒径 0.29 mm~0.84 mm（50 目~20 目）。

5.3.33 防暴玻璃珠。

5.3.34 定性滤纸。

5.4 仪器和设备

按已确定的技术路线，土壤和沉积物样品前处理方式采用与《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 833—2017）一致的酸化-吹气-吸收法和酸化-蒸馏-吸收法两种前处理方法，所用设备装置图分别参见图 2 和图 3。

5.4.1 采样瓶：200 ml 棕色具塞玻璃瓶或 40 ml 棕色具塞玻璃瓶。

5.4.2 滴定管：50 ml 棕色滴定管或等效滴定设备。

5.4.3 碘量瓶：250 ml 具塞碘量瓶。

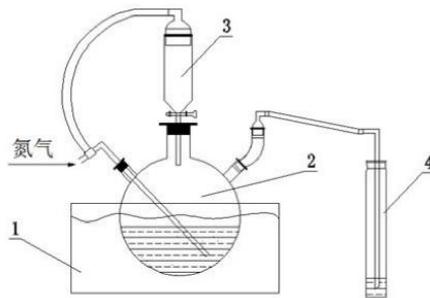
5.4.4 酸化-吹气-吸收装置（图 2）：各连接管均采用硅胶管。

5.4.5 酸化-蒸馏-吸收装置（图 3）。

5.4.6 分析天平：分度值为 0.01 g 和 0.1 mg。

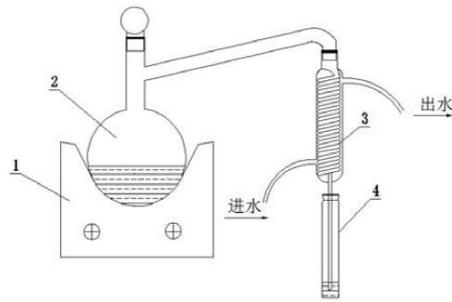
5.4.7 吸收管：100 ml 具塞比色管。

5.4.8 一般实验室常用仪器和设备。



1——水浴；2——反应瓶；3——加酸分液漏斗；4——吸收管。

图 2 硫化物酸化—吹气—吸收装置示意图



1——加热装置；2——蒸馏瓶；3——冷凝管；4——吸收管。

图3 硫化物酸化—蒸馏—吸收装置示意图

5.5 样品

5.5.1 样品采集与保存

5.5.1.1 样品采集

土壤样品按照 HJ/T 166 相关要求采集，沉积物样品按照 GB 17378.3、HJ 442.4 和 HJ 494 的相关要求采集。

《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 833—2017）规定采集后的样品应充满容器，并密封储存于 200 ml 棕色具塞磨口玻璃瓶中。在《海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3—2007）中明确采集硫化物的样品容器是棕色广口玻璃瓶，保证足够的样品量，充氮气冷藏保存。因此本标准初步选择 200 ml 棕色具塞玻璃瓶采集土壤和沉积物样品。或者使用加入一定体积固定剂的 40 ml 棕色具塞玻璃瓶采集土壤和沉积物样品。

5.5.1.2 样品保存

硫化物在空气中易被氧化，在相关标准方法中^[18-24]土壤和沉积物硫化物样品采用了不同的保存措施，详见表 2。

表 2 常见的硫化物样品保存方法

序号	相关标准	保存方法
1	《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 833—2017）	4 °C 冷藏 3 d；10 g/L 氢氧化钠溶液浸润样品 4 d。
2	《海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3—2007）	广口瓶充氮气后塞紧密封，冷藏。未明确具体保存时间。
3	《酸溶性和酸不溶性硫化物 蒸馏法》（EPA 9030B）	2 mol/L 乙酸锌浸润样品；采样容器顶部空间空气抽出后，4 °C 保存。
4	《可萃取硫化物》（EPA 9031）	

5	《酸溶性和酸不溶性硫化物 滴定法》(EPA 9034)	
---	-----------------------------	--

编制组参考上述标准中的保存方式开展以下保存条件试验：选择南京市雨花区农田土壤样品、连云港市近岸海洋沉积物样品，分别不加入固定剂常温保存、4℃冷藏保存、加入84g/L 乙酸锌溶液固定剂保存和加入10 g/L 氢氧化钠溶液固定剂保存，其中加入固定剂的量使土壤样品表面全部浸润、沉积物样品上部形成碱性水封。对以上四种不同保存条件下样品的保存效果进行试验，结果见表3、图4和图5。结果显示，不加固定剂常温保存1 d以内保存效果良好，4℃冷藏保存3 d以内保存效果良好，加入10 g/L 氢氧化钠溶液固定剂和84 g/L 乙酸锌溶液固定剂，均能在4 d内保存效果较好。其中采用10 g/L 氢氧化钠溶液固定剂保存效果更稳定。

表3 不同保存条件下硫化物样品测定结果

固定剂	样品	前处理方法	各保存方式不同时间硫化物含量 (mg/kg)							
			0 h	2 h	6 h	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d
不加固定剂常温保存	土壤 (mg/kg)	蒸馏法	3.56	3.44	3.36	3.18	3.10	2.13	1.89	1.99
				96.6%	94.4%	89.3%	87.1%	59.8%	53.1%	55.9%
		吹气法	3.52	3.58	3.30	3.24	2.90	1.97	1.54	1.19
				102%	93.8%	92.0%	82.4%	56.0%	43.8%	33.8%
	沉积物 (mg/kg)	蒸馏法	186	184	164	152	131	124	98.3	87.6
				98.9%	88.2%	81.7%	70.4%	66.7%	52.8%	47.1%
		吹气法	183	178	152	157	125	119	104	82.0
				97.3%	83.1%	85.8%	68.3%	65.0%	56.8%	44.8%
4℃冷藏	土壤 (mg/kg)	蒸馏法	3.56	3.42	3.42	3.4	3.12	2.86	2.58	2.16
				96.1%	96.1%	95.5%	87.6%	80.3%	72.5%	60.7%
		吹气法	3.52	3.38	3.4	3.32	3.04	2.88	2.46	2.04
				96.0%	96.6%	94.3%	86.4%	81.8%	69.9%	58.0%
	沉积物 (mg/kg)	蒸馏法	186	180	168	166	158	152	146	138
				96.8%	90.3%	89.2%	84.9%	81.7%	78.5%	74.2%
		吹气法	183	185	174	169	157	155	142	140
				101%	95.1%	92.3%	85.8%	84.7%	77.6%	76.5%
84 g/L 乙酸锌溶液	土壤 (mg/kg)	蒸馏法	3.56	3.52	3.36	3.4	3.36	3.06	2.94	2.64
				98.9%	94.4%	95.5%	94.4%	86.0%	82.6%	74.2%
		吹气法	3.52	3.72	3.62	3.46	3.28	3.14	3.01	2.88
				106%	103%	98.3%	93.2%	89.2%	85.5%	81.8%
	沉积物 (mg/kg)	蒸馏法	186	183	183	180	178	150	146	120
				98.4%	98.4%	96.8%	95.7%	80.6%	78.5%	64.5%
		吹气法	183	185	180	177	178	159	141	132
				101%	98.4%	96.7%	97.3%	86.9%	77.0%	72.1%
10 g/L 氢氧化钠溶液	土壤 (mg/kg)	蒸馏法	3.56	3.66	3.52	3.36	3.30	3.17	3.12	2.92
				103%	98.9%	94.4%	92.7%	89.0%	87.6%	82.0%
	吹气法	3.52	3.58	3.68	3.42	3.34	3.24	2.98	2.78	
			102%	105%	97.2%	94.9%	92.0%	84.7%	79.0%	

固定剂	样品	前处理方法	各保存方式不同时间硫化物含量 (mg/kg)							
			0 h	2 h	6 h	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d
	沉积物 (mg/kg)	蒸馏法	186	180	176	179	171	170	156	144
				96.8%	94.6%	96.2%	91.9%	91.4%	83.9%	77.4%
		吹气法	183	183	181	179	175	173	161	152
				100%	98.9%	97.8%	95.6%	94.5%	88.0%	83.1%

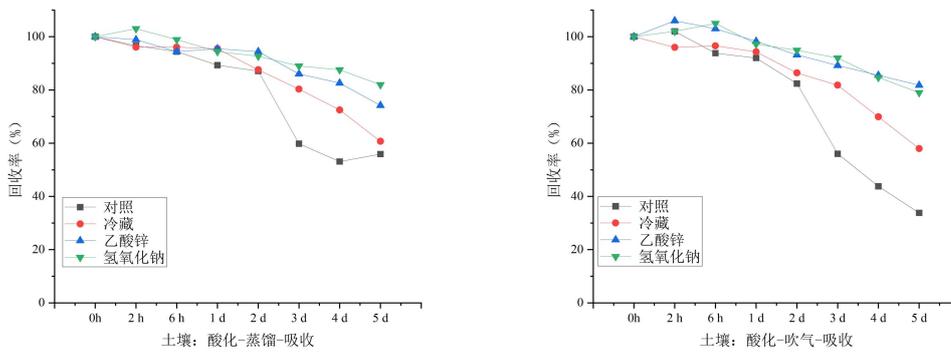


图 4 土壤样品保存时间变化

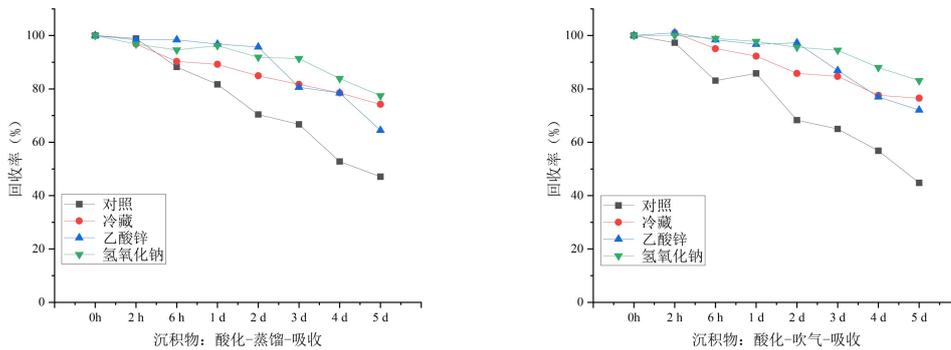


图 5 沉积物样品保存时间变化

综上，本标准样品采集和保存方法确定为：土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集，沉积物样品按照 GB 17378.3、HJ 442.4 和 HJ494 的相关要求采集。

冷藏保存：样品采集后，置于 200 ml 采样瓶（5.4.1）中，充满容器，4 °C 以下冷藏保存，3 d 内测定。

固定剂保存：采样前向 40 ml 采样瓶（5.4.1）中加入 10 ml 氢氧化钠溶液（5.3.19），贴标签并称重（精确到 0.1 g）。采集约 20 g 样品，土壤样品应使表面全部浸润，沉积物样品应保证样品上部形成碱性水封，称重（精确到 0.1 g），4 d 内测定。所有样品均应至少采集 3 份平行样品。同时采集用于土壤干物质含量或沉积物含水率测定的样品。

5.5.2 样品干物质含量和含水率的测定

按照 HJ 613 测定土壤样品干物质含量，按照 GB 17378.5 测定沉积物样品含水率。

5.6 分析步骤

5.6.1 样品前处理

5.6.1.1 前处理方式的确定

酸化-吹气-吸收法和酸化-蒸馏-吸收法是目前国内外硫化物测定方法的常用前处理方法，如 HJ 833—2017 和 EPA 9030B，前处理设备国产化率和普及率高，因此本标准依旧采用酸化-吹气-吸收法和酸化-蒸馏-吸收法为前处理方法。

5.6.1.2 吸收条件的确定

5.6.1.2.1 吸收液种类的确定

酸化-吹气-吸收法和酸化-蒸馏-吸收法都是将硫化物转化成硫化氢再通过吸收液固定的方法。国内外标准方法和文献资料中测定土壤和沉积物硫化物，常见的吸收液有：一是利用酸碱反应原理，如《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 833—2017）和《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ1226—2021）采用 10 g/L 氢氧化钠（NaOH）吸收液；二是利用沉淀原理，如《海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析》（GB 17378.5—2007）采用 84 g/L 乙酸锌（ZnAc₂）吸收液；三是利用沉淀原理，如《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（GB/T 16489—1996）采用 42 g/L 乙酸锌（ZnAc₂）-12.5 g/L 乙酸钠（NaAc）吸收液。标准编制组对上述 3 种吸收液进行吸收效果试验，分别对浓度 10 mg/kg、20.0 mg/kg、50 mg/kg、250 mg/kg、350 mg/kg 和 500 mg/kg 的硫化物空白加标样品，采用酸化-蒸馏-吸收法，对 3 种吸收液的吸收效率进行测试，结果见表 4。结果显示，碘量法测定时，使用 NaOH 吸收液的回收率不稳定，分析原因是碘量法通过滴定反应剩余的碘运算硫化物含量，碘在碱性介质中发生歧化反应，消耗的碘导致测定结果偏高，且样品硫化物浓度越低影响越大，因此 NaOH 溶液不宜作为本标准的吸收液。碘在碱性介质中发生歧化反应方程式如下：



使用 42 g/L ZnAc₂-12.5 g/L NaAc 混合溶液和 84 g/L ZnAc₂ 溶液作为吸收液，回收率结果均良好，直接使用 84 g/L ZnAc₂ 吸收液操作更便捷，因此本标准确定均采用 84 g/L ZnAc₂ 吸收液，与《海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析》（GB 17378.5—2007）一致。

表 4 三种吸收液对不同浓度硫化物空白加标样品测定结果

吸收液种类	测定结果及回收率	硫化物加标样品浓度					
		10 mg/kg	20.0 mg/kg	50.0 mg/kg	250 mg/kg	350 mg/kg	500 mg/kg
10 g/L NaOH	测定结果 (mg/kg)	40.2	48.0	127	320	354	386
	回收率 (%)	402	240	255	128	101	77.2
42 g/L ZnAc ₂ -12.5	测定结果 (mg/kg)	9.13	18.9	40.1	207	294	400

吸收液种类	测定结果及回收率	硫化物加标样品浓度					
		10 mg/kg	20.0 mg/kg	50.0 mg/kg	250 mg/kg	350 mg/kg	500 mg/kg
g/L NaAc	回收率 (%)	91.3	94.5	80.2	82.6	83.9	80.0
84g/L ZnAc ₂	测定结果 (mg/kg)	9.48	19.9	52	225	308	426
	回收率 (%)	94.8	99.4	104	90.1	88.0	85.1

5.6.1.2.2 吸收液体积的确定

国内外标准方法和文献资料中测定土壤和沉积物样品中硫化物，采用的吸收液体积主要有：HJ 833—2017 采用 10ml 的 10 g/L 氢氧化钠吸收液，HJ 1226—2021 采用 20 ml 的 10 g/L 氢氧化钠吸收液，GB 17378.5—2007 采用 10 ml 的 84 g/L 乙酸锌吸收液，GB/T 16489—1996 采用 20 ml 的 42 g/L 乙酸锌-12.5 g/L 乙酸钠吸收液。编制组对 250 mg/kg、500 mg/kg 和 800 mg/kg 三种浓度的空白加标样品采用酸化-蒸馏-吸收法和酸化-吹气-吸收法进行试验，分别用 10 ml、20 ml 和 30 ml 不同体积吸收液考察吸收效果，结果详见表 5。结果表明，3 种不同体积吸收液的吸收效率无明显差异，因吸收液在 100 ml 比色管中吸收，加入 10 ml 吸收液高度较低，操作过程可能出现导气管口露出液面，因此选择本标准的吸收液体积为 20 ml。

表 5 吸收液体积对硫化物回收率的影响

吸收液体积 (ml)	前处理装置	测定结果及回收率	硫化物加标样品浓度		
			250 mg/kg	500 mg/kg	800 mg/kg
10	酸化-吹气-吸收	测定结果 (mg/kg)	210	389	641
		回收率 (%)	84.0	77.8	80.1
	酸化-蒸馏-吸收	测定结果 (mg/kg)	216	412	635
		回收率 (%)	84.4	82.4	79.4
20	酸化-吹气-吸收	测定结果 (mg/kg)	214	391	624
		回收率 (%)	85.6	78.2	78.0
	酸化-蒸馏-吸收	测定结果 (mg/kg)	211	397	594
		回收率 (%)	84.4	79.4	74.3
30	酸化-吹气-吸收	测定结果 (mg/kg)	197	382	578
		回收率 (%)	78.8	76.3	72.3
	酸化-蒸馏-吸收	测定结果 (mg/kg)	203	405	584
		回收率 (%)	81.2	81.0	73.0

5.6.1.2.3 吸收管和吸收方式的确定

常见的气体吸收管主要有多孔玻板吸收管和气泡式吸收管，都是形成细小的气泡进入吸收液，增加气泡与吸收液的接触，提高吸收效率。为了进一步验证本标准 84 g/L ZnAc₂

吸收液对硫化氢的吸收是否需要采用二级吸收，编制组进行了串联吸收效果试验，分别使用多孔玻板吸收管、气泡式吸收管和 100 ml 比色管三种串联二级吸收管，吸收管中均加入 20 ml 乙酸锌吸收液。采用酸化-吹气-吸收装置，对 250 mg/kg、500 mg/kg 和 800 mg/kg 三种浓度硫化物空白加标样品进行试验，结果见表 6。结果显示，二级吸收液中均未检出硫化物，一级吸收液硫化物回收率均大于 80%。同时按 20.0 g 样品进行理论计算，20 ml 的 84 g/LZnAc₂ 吸收液可以吸收最高浓度为 1.5×10⁴ mg/kg 硫化物样品产生的硫化氢，吸收容量足够。综上确定本标准采用 20 ml 84 g/LZnAc₂ 吸收液，无需二级吸收。

同时比较三种吸收管对硫化氢的吸收效率相当，而比色管使用更便捷，因此选择 100 ml 比色管作为硫化物吸收管，使用时要求注意插入吸收液的玻璃导管产生的气泡应均匀细小，保证较好的吸收效果。

表 6 二级吸收装置硫化物测定结果

硫化物加标样品浓度			多孔玻板吸收管	气泡式吸收管	100 ml 比色管
250 mg/kg	一级	测定结果 (mg/kg)	210	221	207
		回收率 (%)	84.0	88.4	82.8
	二级	测定结果 (mg/kg)	ND	ND	ND
		回收率 (%)	0	0	0
500 mg/kg	一级	测定结果 (mg/kg)	411	441	408
		回收率 (%)	82.2	88.2	81.6
	二级	测定结果 (mg/kg)	ND	ND	ND
		回收率 (%)	0	0	0
800 mg/kg	一级	测定结果 (mg/kg)	668	684	641
		回收率 (%)	83.5	85.5	80.1
	二级	测定结果 (mg/kg)	ND	ND	ND
		回收率 (%)	0	0	0

5.6.1.3 酸化条件的确定

5.6.1.3.1 加酸种类的确定

本标准适用范围为测定土壤和沉积物中酸溶性硫化物，生态环境监测现行标准中硫化物样品前处理方法中均选用盐酸 (1+1)，如《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(HJ 833—2017)、《海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析》(GB 17378.5—2007)、《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(HJ 1226—2021) 等，盐酸酸化测定硫化物应用效果成熟。为保证与现行硫化物测定标准的一致性，本标准也采用盐酸 (1+1) 作为酸化用酸。

5.6.1.3.2 加酸体积的确定

对 250 mg/kg、500 mg/kg 和 800 mg/kg 三种浓度的硫化物空白加标样品，分别加入 20 ml、30 ml 和 40 ml 盐酸（1+1），采用酸化-蒸馏-吸收法进行测定，结果见表 7，结果显示，以上不同浓度的硫化物空白加标样品加入 20 ml、30 ml 和 40 ml 盐酸（1+1）均可以满足酸化要求。因此本标准确定盐酸（1+1）酸化加入量为 20 ml，与《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 833—2017）加酸体积一致。

表 7 不同酸化体积对硫化物回收率的影响

盐酸溶液体积 (ml)	硫化物加标浓度 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)	加标回收率 (%)
20	250	237	94.8
	500	425	85.0
	800	714	89.3
30	250	244	97.6
	500	444	88.8
	800	732	91.5
40	250	241	96.4
	500	427	85.4
	800	757	94.6

5.6.1.4 抗氧化剂的确定

硫化物前处理中所用的抗氧化剂一般为抗坏血酸和乙二胺四乙酸二钠的混合溶液，其中抗坏血酸可抑制硫化氢氧化，乙二胺四乙酸二钠络合在金属硫化物酸化过程中释放出的金属离子。《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 833—2017）和《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 1226—2021）使用此抗氧化剂。另外文献资料中，邱昌莲^[31]使用抗坏血酸-醋酸锌-半胱氨酸混合溶液作为抗氧化剂，李纪云等^[33]测定土壤硫化物样品使用抗坏血酸-乙二胺四乙酸二钠-氢氧化钠混合溶液为抗氧化剂。

为保证与标准方法的一致性，标准编制组选择 HJ 833—2017 采用的抗氧化剂（2 g 抗坏血酸、0.1 g 乙二胺四乙酸二钠和 0.5 g NaOH 溶于 100 ml 水），加入量为 5 ml。因本方法相对 HJ 833 适用于更高浓度的硫化物样品测定，为验证加入 5 ml 抗氧化剂的效果，编制组在 10 mg/kg、100 mg/kg、500 mg/kg 和 800 mg/kg 四种浓度的硫化物空白加标样品中加入 5 ml 上述抗氧化剂和不加抗氧化剂对照试验，采用酸化-蒸馏-吸收法，结果见表 8。结果显示加入抗氧化剂有效提升了硫化物的回收率，因此本标准确定选择加入 5 ml 抗坏血酸-乙二胺四乙酸二钠-氢氧化钠混合溶液作为抗氧化剂。

表 8 抗氧化剂对硫化物回收率的影响

平行测定	10 mg/kg	100 mg/kg	500 mg/kg	800 mg/kg
------	----------	-----------	-----------	-----------

		对照	加抗氧化剂	对照	加抗氧化剂	对照	加抗氧化剂	对照	加抗氧化剂
测定结果	1	8.16	8.39	82.1	99.4	412	424	651	732
	2	7.80	8.48	84.5	93.2	434	451	664	724
	3	7.49	8.68	88.3	93.0	423	464	684	713
	4	7.32	9.29	83.2	101	417	471	692	722
	5	7.89	8.94	81.6	94.3	406	445	664	728
	6	7.07	8.32	84.7	94.5	441	467	671	738
平均值 (mg/kg)		7.62	8.68	84.1	95.9	422	454	671	726
回收率 (%)		76.2	86.8	84.1	95.9	84.4	90.7	83.9	90.8

5.6.1.5 “酸化-吹气-吸收法”吹气条件的确定

参考 HJ833—2017 把酸化-吹气-吸收法的初始实验步骤定为：称取样品转移至 500 ml 反应瓶中，加入 100 ml 水，再加入 5.0 ml 抗氧化剂。向加酸分液漏斗中加入盐酸，关闭分液漏斗活塞。量取 20.0 ml 乙酸锌溶液于 100 ml 吸收管中，尖头导气管下端插入吸收液面下。连接好酸化-吹气-吸收装置。开启氮气，调节氮气流速，打开加酸分液漏斗活塞将盐酸缓慢注入反应瓶中，开启水浴加热，持续通氮气，尖头导气管下端应一直处于吸收液面下并保持形成的气泡稳定细密。停止加热，吸收液待测。

其中对酸化-吹气前处理过程的影响因素主要有：水浴加热温度、吹气流速、吹气时间，需进一步试验加以确定。

5.6.1.5.1 水浴温度的确定

对于酸化-吹气-吸收法的水浴温度，各标准和文献中给出的加热温度如下：70℃（EPA9030B 和 EPA9031，酸溶性硫化物）、100℃（EPA9030B 和 EPA9031，酸难溶性硫化物）、60℃~70℃（《水和废水监测分析方法（第四版）》）、60℃~70℃（HJ 1226—2021《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》）、50℃~60℃（GB 17378.5《海洋监测规范 第5部分：沉积物分析》（17.1））和 100℃（GB 17378.5《海洋监测规范 第5部分：沉积物分析》（17.3））。

由于本标准与 HJ 833—2017 在酸化-吹气-吸收前处理方法为相同的原理，因此直接引用 HJ 833—2017 编制说明对水浴温度的试验结果：土壤和沉积物样品试验时，40℃时回收率仅为 60.2%~64.2%；60℃时回收率为 80.3%~85.2%；70℃时回收率为 85.4%~89.5%；沸水浴时回收率为 90.1%~94.6%，按 HJ 833—2017 的验证实验结果，70℃以上回收率大于 85%。

编制组试验了 70℃和 100℃水浴温度下对 100 mg/kg、500 mg/kg 和 800 mg/kg 高浓度硫化物空白加标样品的回收率，结果见表 9，结果显示 70℃和 100℃水浴温度下硫化物回收率均良好，为了兼顾不同海拔地区的水浴温度控制，本标准确定水浴温度条件为沸水浴。

表 9 水浴温度对硫化物回收率的影响

水浴温度	测定结果及回收率	硫化物加标样品浓度		
		100 mg/kg	500 mg/kg	800 mg/kg
100℃	测定结果 (mg/kg)	82.6	439	646
	回收率 (%)	82.6	87.9	80.7
70℃	测定结果 (mg/kg)	89.5	442	688
	回收率 (%)	89.5	88.4	86.0

5.6.1.5.2 吹气流速的确定

氮气主要作用是将反应产生的硫化氢带入吸收液中，流速过慢需要较长的吸收时间，流速过快则可能产生的气泡来不及与吸收液反应而逸出。编制组试验了 50 ml/min、100 ml/min、200 ml/min 和 300 ml/min 四种吹气流速对 10 mg/kg、50 mg/kg、100 mg/kg、250 mg/kg、500 mg/kg 和 800 mg/kg 硫化物空白加标样品回收率的影响，结果见表 10 和图 6，结果显示，吹气流速变化对低浓度样品（10 mg/kg~50 mg/kg）影响不明显，回收率在 80.2%~91.4%之间；高浓度的样品（100 mg/kg~800 mg/kg）在 200 ml/min~300 ml/min 吹气流速时回收率明显降低。为了保证硫化氢的吸收效果，兼顾时间效率，本标准确定选择吹气流速为 100 ml/min。

表 10 吹气流速对硫化物回收率的影响

吹气流速	测定结果及回收率	硫化物加标样品浓度					
		10 mg/kg	50 mg/kg	100 mg/kg	250 mg/kg	500 mg/kg	800 mg/kg
300 ml/min	测定结果 (mg/kg)	8.65	41.2	73.1	151	212	304
	回收率 (%)	86.5	82.4	73.1	60.4	42.4	38.0
200 ml/min	测定结果 (mg/kg)	8.62	42.4	75.1	168	335	424
	回收率 (%)	86.2	84.8	75.1	67.2	67.0	53.0
100 ml/min	测定结果 (mg/kg)	9.14	41.1	79.7	194	379	589
	回收率 (%)	91.4	82.2	79.7	77.6	75.8	73.6
50 ml/min	测定结果 (mg/kg)	9.06	40.1	75.7	187	382	604
	回收率 (%)	90.6	80.2	75.7	74.8	76.4	75.5

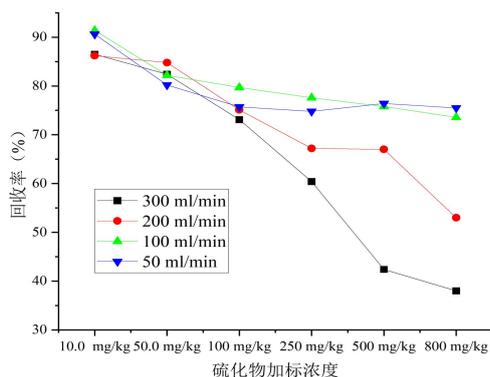


图 6 吹气流速对硫化物回收率的影响

5.6.1.5.3 吹气时间的确定

在吹气流速为 100 ml/min 下，对 100 mg/kg、500 mg/kg 和 800 mg/kg 不同浓度空白加标样品进行不同吹气时间效果试验，吹气时间分别为 10 min、20 min、30 min、45 min 和 60 min，结果见表 11 和图 7，结果表明，吹气时间太短不足以将产生的硫化氢全部带入吸收液，30 min 后硫化物回收率稳定。因此本标准确定吹气时间为 30 min。

表 11 吹气时间对硫化物回收率的影响

硫化物空白加标样品浓度 (mg/kg)	测定结果及回收率	吹气时间				
		10 min	20 min	30 min	45 min	60 min
100	测定结果 (mg/kg)	55.8	76.1	79.3	80.1	79.7
	回收率 (%)	55.8	76.1	79.3	80.1	79.7
500	测定结果 (mg/kg)	254	371	376	377	381
	回收率 (%)	50.8	74.2	75.2	75.4	76.2
800	测定结果 (mg/kg)	349	583	605	609	595
	回收率 (%)	43.6	72.9	75.6	76.1	74.4

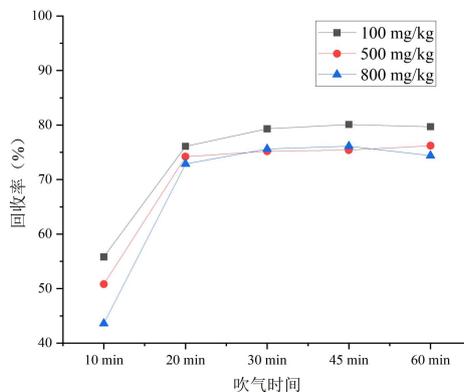


图 7 吹气时间对不同浓度硫化物加标回收率的影响

5.6.1.6 “酸化-蒸馏-吸收法”蒸馏条件的确定

参考 HJ833—2017 把酸化-蒸馏-吸收法的初始实验步骤定为：称取样品，转移至 500 ml 蒸馏瓶中，加入 100 ml 水，再加入 5.0 ml 抗氧化剂溶液，轻轻摇匀。量取 20.0 ml 乙酸锌溶液于 100 ml 吸收管中，馏出液导管下端插入吸收液面下。连接好酸化-蒸馏-吸收装置。向蒸馏瓶中加入盐酸溶液，打开冷凝水，开启加热装置蒸馏，收集吸收液待测。酸化-蒸馏前处理过程的影响因素主要有：蒸馏速度和蒸馏体积，需进一步试验加以确定。

5.6.1.6.1 蒸馏速度的确定

硫化物酸化产生的硫化氢和沸腾产生的水蒸气一起被带入吸收管，蒸馏速度会影响吸收效率。HJ 833 确认的蒸馏速度为 2 ml/min~4 ml/min。编制组试验了 1 ml/min~2 ml/min、2 ml/min~4 ml/min 和 4 ml/min~6 ml/min 三种蒸馏速度对 10 mg/kg、50 mg/kg、100 mg/kg、250 mg/kg、500 mg/kg 和 800 mg/kg 硫化物空白加标样品回收率的影响，结果见表 12 和图 8，结果显示蒸馏速度越快对高浓度样品回收率的影响越大，1 ml/min~2 ml/min 和 2 ml/min~4 ml/min 蒸馏速度对 10 mg/kg~800 mg/kg 浓度范围的空白加标样品回收率均满足要求。兼顾实际效率，本标准选择蒸馏速度为 2 ml/min~4 ml/min，与 HJ 833—2017 一致。

蒸馏速度控制主要在调节加热功率，保持微沸腾又能明显有馏出液，可在使用前调节确认加热功率满足蒸馏速度控制的要求。

表 12 蒸馏速度对硫化物加标回收率的影响

蒸馏速率 (ml/min)	测定结果及 回收率	硫化物加标样品浓度及回收率					
		10 mg/kg	50 mg/kg	100 mg/kg	250 mg/kg	500 mg/kg	800 mg/kg
1~2	测定结果 (mg/kg)	95.5	50.5	94.3	224	417	641
	回收率 (%)	95.5	101	94.3	89.4	83.4	80.1
2~4	测定结果 (mg/kg)	96.6	52.0	93.2	225	426	624
	回收率 (%)	96.6	104	93.2	90.1	85.1	78.0
4~6	测定结果 (mg/kg)	94.7	42.2	86.1	228	382	545
	回收率 (%)	94.7	84.4	86.1	91.3	76.3	68.1

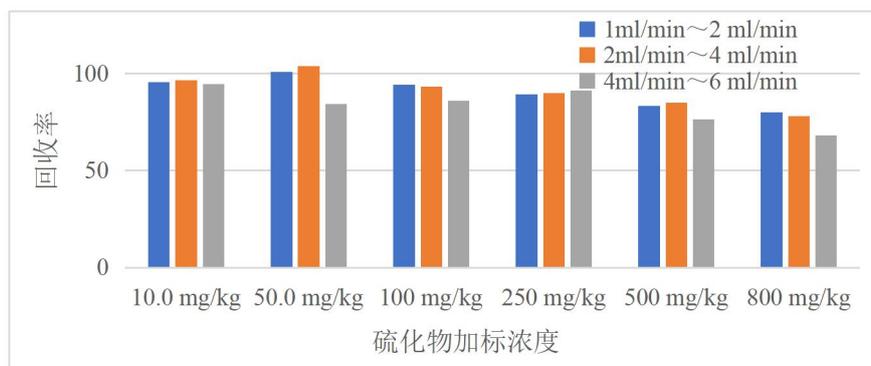


图 8 蒸馏速度对硫化物加标回收率的影响

5.6.1.6.2 蒸馏液体积的确定

酸化蒸馏中产生的硫化氢随水蒸气一起馏出，确定蒸馏速度后，馏出体积越多则越能保证回收率，但同时综合考虑酸化反应非匀速情况、时间效率、不能蒸干等因素，需确认合适的蒸馏液体积。编制组对 100 mg/kg、500 mg/kg 和 800 mg/kg 不同浓度硫化物空白加标样品，蒸馏液体积分别为 40 ml、50 ml、60 ml、70 ml 和 80 ml 的回收率进行试验，结果见表 13 和图 9，结果表明，蒸馏液体积达到 60 ml 后硫化物回收率稳定。因此本标准确定蒸馏液体积为 60 ml，与 HJ 833—2017 一致。

表 13 蒸馏液体积对硫化物加标回收率影响

硫化物空白加标浓度 (mg/kg)	测定结果及回收率	吸收管溶液总体积				
		40 ml	50 ml	60 ml	70 ml	80 ml
100	测定结果 (mg/kg)	40.3	78.8	86.3	87.1	88.7
	回收率 (%)	40.3	78.8	86.3	87.1	88.7
500	测定结果 (mg/kg)	259	383	406	404	407
	回收率 (%)	51.8	76.6	81.1	80.7	81.3
800	测定结果 (mg/kg)	425	583	643	644	642
	回收率 (%)	53.1	72.9	80.4	80.5	80.3

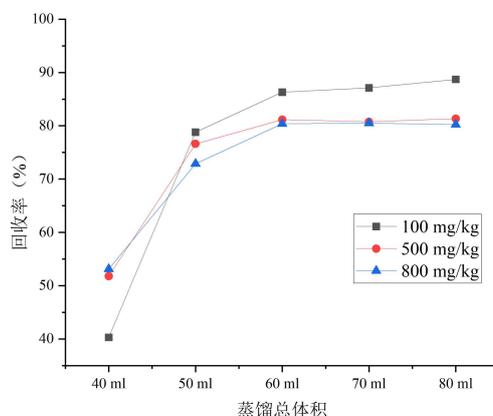
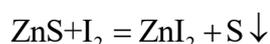


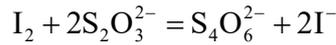
图 9 蒸馏液体积对硫化物加标回收率影响

5.6.2 碘量法试剂的确定

5.6.2.1 碘量法试剂浓度和测定范围的确定

土壤和沉积物中的硫化物通过前处理转化为吸收液中的硫化锌，加入定量的 I₂ 标准溶液，在酸性条件下生成碘化锌，剩余的 I₂ 用硫代硫酸钠标准溶液滴定，根据消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积计算硫化物含量，反应方程式如下。





编制组参考《水质 硫化物的测定 碘量法》（HJ/T 60—2000）和《海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析》（GB 17378.5—2007）中 17.3 碘量法中所用试剂，碘标准溶液和硫代硫酸钠标准溶液浓度均为 0.010 mol/L，理论计算 20 g 样品测定浓度范围为 4 mg/kg~200 mg/kg。《海洋沉积物质量》（GB 18668—2002）中第三类限值为 600 mg/kg，为了各质量标准评价要求，编制组选择了 0.010 mol/L 和 0.050 mol/L 碘标准溶液和硫代硫酸钠标准溶液作为反应和滴定试剂。

使用 0.010 mol/L 碘标准溶液和硫代硫酸钠标准溶液，按照加入 20 ml 碘标准溶液后，硫代硫酸钠滴定体积按 0.5 ml~19.5 ml 计算，硫化物测定范围为 4 mg/kg~156 mg/kg；使用 0.050 mol/L 碘标准溶液和硫代硫酸钠溶液，按照加入 20 ml 碘标准溶液后，硫代硫酸钠滴定体积按 0.5 ml~19.5 ml 计算，硫化物测定范围为 20 mg/kg~780 mg/kg。

综上，本标准规定在样品浓度≤150 mg/kg 时，使用 0.010 mol/L 碘标准溶液和硫代硫酸钠标准溶液作为低浓度样品反应和滴定试剂；在样品浓度>150 mg/kg 时，使用 0.050 mol/L 碘标准溶液和硫代硫酸钠标准溶液作为高浓度样品反应和滴定试剂。

样品需先按低浓度样品分析步骤进行测定，如测定结果>150 mg/kg，样品需重新进行试样的制备后，按高浓度样品浓度重新测定。

在编制组对 40 mg/kg~150 mg/kg 硫化物空白加标样品进行试验时发现，吸收液会随着硫化物浓度的增高出现浑浊现象，酸化-吹气-吸收法 80.0 mg/kg 开始出现浑浊，浑浊后会伴随较多气泡；酸化-蒸馏-吸收法 90.0 mg/kg 开始出现浑浊，见表 14。为保证吸收效率，吸收液明显浑浊并伴有大量气泡时，应适当降低吹气流速避免气泡逸出。

表 14 不同浓度硫化物吸收液吸收现象

现象	前处理方式	硫化物样品浓度 (mg/kg)								
		40	50	60	70	80	90	100	120	150
浑浊	酸化-吹气	否	否	否	否	出现 浑浊	微浑	浑浊	浑浊	浑浊
	酸化-蒸馏	否	否	否	否	否	出现 浑浊	浑浊	浑浊	浑浊

5.6.2.2 反应方式的确定

在吸收液中标模拟 50 mg/kg 和 250 mg/kg 硫化物样品的吸收液，比较以下两种反应方式：一是吸收液加入碘溶液反应后转移至碘量瓶滴定，二是吸收液转移至碘量瓶后再加入碘溶液反应和滴定，结果见表 15，结果显示两种反应方式测定结果无显著差异。直接在吸收管中加入碘标准溶液与吸收液中的硫化锌反应后，吸收液澄清，可避免吸收液转移不完全影响测定结果。

表 15 硫化物样品不同反应方式测定结果

硫化物加标样品浓度	反应和转移方式	测定结果	回收率 (%)
-----------	---------	------	---------

(mg/kg)		(mg/kg)	
50	吸收管中反应	53.7	107
	转移至碘量瓶中反应	54.9	110
250	吸收管中反应	272	109
	转移至碘量瓶中反应	282	113

为确定吸收液加入碘溶液反应后放置时间对测定结果的影响，对以上两种浓度吸收液加入碘标准溶液反应后放置不同时间进行测定，结果见表 16，结果显示吸收液加入碘标准溶液反应 2 h 内测定结果无显著差异，因此可确认加入碘标准溶液后再转移滴定对结果无影响。

表 16 硫化物样品反应后不同放置时间测定结果

硫化物加标样品浓度 (mg/kg)	反应后测定时间 (min)	测定结果 (mg/kg)	回收率 (%)
50	0	54.3	109
	5	54.5	109
	30	54.3	109
	60	52.7	105
	90	53.7	107
	120	53.9	108
250	0	269	108
	5	268	107
	30	268	107
	60	268	107
	90	267	107
	120	269	108

综上确定，硫化物样品前处理完成后，直接在吸收管中加入碘标准溶液反应，再转移至碘量瓶中完成滴定。

5.6.2.3 碘标准溶液保存时间的确定

编制组在冷藏避光下开展 0.050 mol/L 碘标准溶液的保存时间试验，用临用现标的 0.050 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定，结果见表 17。结果显示冷藏保存六个月期间，测定结果相对偏差在 1.8%以内，因此确定 0.050 mol/L 碘标准溶液冷藏避光可保存六个月。

表 17 碘标准溶液保存时间实验结果

保存时间	硫代硫酸钠标准浓度 (mol/L)	碘标准溶液测定浓度 (mol/L)
0d	0.0504	0.0497
7d	0.0509	0.0497
19d	0.0509	0.0496
30d	0.0510	0.0496
40d	0.0510	0.0496
50d	0.0510	0.0496

60d	0.0509	0.0494
90d	0.0506	0.0490
150d	0.0506	0.0492
180d	0.0503	0.0488

5.6.3 干扰和消除

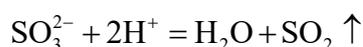
土壤和沉积物样品中可能存在多种氧化性或还原性物质，当其在酸化-吹气时可生成气态物质被氮气吹出或在酸化-蒸馏时随水蒸气馏出，被乙酸锌吸收液吸收后，能与碘标准溶液或者硫代硫酸钠标准溶液反应，对硫化物的测定产生干扰。对碘量法测定产生干扰的常见还原性物质有亚硫酸盐、亚硫酸氢盐和硫代硫酸盐，氧化性物质有亚硝酸盐。

5.6.3.1 亚硫酸盐和亚硫酸氢盐的干扰和消除

(1) 干扰情况

若土壤和沉积物样品中含有亚硫酸盐或亚硫酸氢盐，在酸化过程中亚硫酸盐或亚硫酸氢盐会产生还原性气体二氧化硫，二氧化硫可在酸化-吹气时被氮气吹出或在酸化-蒸馏时随水蒸气馏出，与硫化氢气体一起被吸收液吸收，继而生成的亚硫酸根与加入的碘发生反应，消耗的碘一并计入硫化物含量产生正干扰。在《水质 硫化物的测定 碘量法》（HJ/T 60—2000）中也明确硫代硫酸盐和亚硫酸盐会产生正干扰。

以亚硫酸盐为例，反应方程式：



土壤和沉积物中亚硫酸盐和亚硫酸氢盐含量无文献报道，结合《水质 硫化物的测定 碘量法》（HJ/T 60—2000）允许的亚硫酸盐干扰为 30 mg/L，编制组选择 10~100 mg/kg 亚硫酸盐对不同浓度硫化物样品测定结果的影响进行了试验，在 3 mg/kg、5 mg/kg、10 mg/kg、100 mg/kg 和 600 mg/kg 硫化物空白加标样品中加入不同量的亚硫酸盐，经酸化-蒸馏-吸收法前处理后碘量法测定，结果见表 18 和图 10，结果显示亚硫酸盐对硫化物有明显正干扰，且对低浓度硫化物样品影响更大。

表 18 亚硫酸盐对硫化物测定结果的影响

硫化物空白加标样品 (mg/kg)	硫化物测定结果	亚硫酸盐加入量 mg/kg				
		0	10	20	50	100
3	测定结果 (mg/kg)	2.9	6.93	9.84	18.3	34.2
	回收率 (%)	96.7	231	328	610	1140
5	测定结果 (mg/kg)	4.88	7.02	9.66	18.3	32.1

硫化物空白加标样品 (mg/kg)	硫化物测定结果	亚硫酸盐加入量 mg/kg				
		0	10	20	50	100
	回收率 (%)	97.6	140	193	367	642
10.0	测定结果 (mg/kg)	12.3	12.2	15.6	23.4	37.1
	回收率 (%)	123	122	156	234	371
100	测定结果 (mg/kg)	82.1	83.6	82.4	84.1	93.6
	回收率 (%)	82.1	83.6	82.4	84.1	93.6
600	测定结果 (mg/kg)	521	522	525	534	542
	回收率 (%)	86.8	87.0	87.5	89.0	90.3

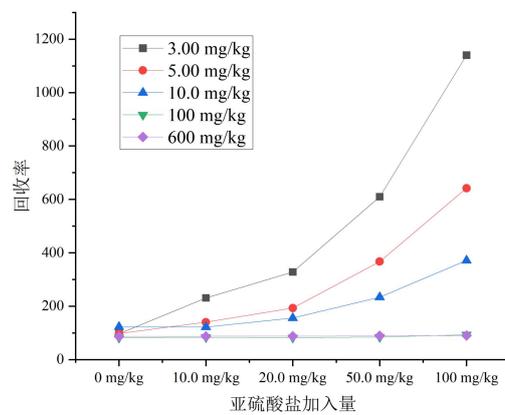


图 10 亚硫酸盐对硫化物测定结果的影响

(2) 干扰消除

参考EPA 9030B 和 EPA 9034, 在吸收液中加入 0.05 ml 甲醛溶液消除浓度低于 10 mg/kg 的亚硫酸盐对于硫化物碘量法测定的干扰, 原理是甲醛与产生的二氧化硫反应生成羟甲基磺酸, 而羟甲基磺酸不会与碘和硫代硫酸钠反应。

为确认甲醛是否对碘量法测定有影响, 加标模拟 3 mg/kg、5 mg/kg、10 mg/kg、100 mg/kg 和 600 mg/kg 不同浓度硫化物样品的吸收液, 加入 0.01 ml、0.02 ml、0.05 ml、0.10 ml、0.50 ml 和 1.00 ml 的甲醛溶液 ($\omega \geq 37\%$), 试验不同加入量甲醛对硫化物碘量法测定的影响, 结果见表 19 和图 11。结果显示甲醛会对硫化物碘量法测定产生一定负干扰, 硫化物浓度越低影响越大, 5 mg/kg 及以下浓度硫化物样品加入甲醛量不宜超过 0.05 ml。因此需对加入 0.05 ml 甲醛消除亚硫酸盐干扰的效果进一步进行试验。

表 19 甲醛溶液对硫化物测定干扰试验结果

硫化物空白加标样品 (mg/kg)	硫化物测定结果	甲醛溶液加入量 (ml)						
		0	0.01	0.02	0.05	0.10	0.50	1.00
3	测定结果 (mg/kg)	2.90	2.98	2.61	2.47	-12.7	-17.7	-21.6

硫化物空白加标样品 (mg/kg)	硫化物测定结果	甲醛溶液加入量 (ml)						
		0	0.01	0.02	0.05	0.10	0.50	1.00
	回收率 (%)	96.7	99.3	70.3	72.3	-422	-590	-720
5	测定结果 (mg/kg)	4.88	4.88	4.62	4.37	3.21	-8.71	-16.3
	回收率 (%)	97.6	97.6	92.4	87.4	64.2	-174	-326
10	测定结果 (mg/kg)	9.97	9.93	9.79	9.54	9.31	-5.00	-14.3
	回收率 (%)	99.7	99.3	97.9	95.4	93.1	-50.0	-143
100	测定结果 (mg/kg)	99.9	98.2	98.2	97.1	93.3	70.2	51.6
	回收率 (%)	99.9	98.2	98.2	97.1	93.3	70.2	51.6
600	测定结果 (mg/kg)	595	590	586	578	554	535	509
	回收率 (%)	99.2	98.3	97.7	96.3	92.3	89.2	84.9

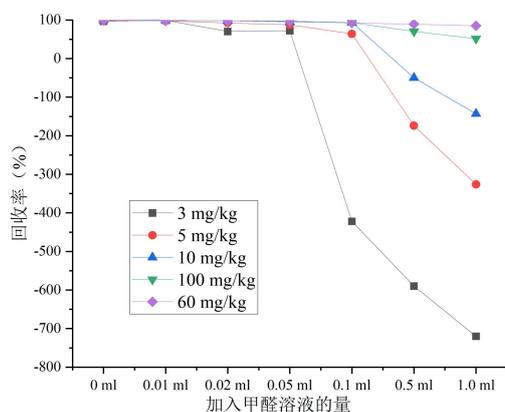


图 11 甲醛对硫化物测定的影响

为了验证 0.05 ml 甲醛溶液对不同浓度硫化物中不同浓度亚硫酸盐的干扰消除效果，编制组在 3 mg/kg、5 mg/kg、10 mg/kg、100 mg/kg 和 600 mg/kg 不同浓度硫化物空白加标样品中加入不同量的亚硫酸盐，经酸化-蒸馏-吸收法前处理完成后，在吸收液中加入 0.05 ml 甲醛溶液，再进行碘量法测定，结果见表 20 和图 12，结果显示加入 0.05 ml 甲醛溶液可以稳定消除浓度低于 20 mg/kg 亚硫酸盐的干扰。

综上，本标准确定加入 0.05 ml 甲醛溶液可以消除低于 20 mg/kg 含量的亚硫酸盐干扰，当样品中亚硫酸盐含量高于 20 mg/kg 时本标准不适用。

表 20 甲醛对不同浓度亚硫酸盐的消除试验结果

硫化物空白加标样品 (mg/kg)	硫化物测定结果	亚硫酸盐加入量 mg/kg				
		0	10	20	50	100
3	加甲醛测定结果 (mg/kg)	2.82	3.00	2.90	4.43	6.77

硫化物空白 加标样品 (mg/kg)	硫化物测定结果	亚硫酸盐加入量 mg/kg				
		0	10	20	50	100
	回收率 (%)	94.0	100	96.7	148	226
5	加甲醛测定结果 (mg/kg)	4.82	5.02	5.28	5.88	6.23
	回收率 (%)	96.4	100	106	118	125
10	加甲醛测定结果 (mg/kg)	11.6	10.5	11.9	9.19	13.8
	回收率 (%)	116	105	119	92	138
100	加甲醛测定结果 (mg/kg)	79.1	93.9	95.5	95.7	95.5
	回收率 (%)	79.1	93.9	95.5	95.7	95.5
600	加甲醛测定结果 (mg/kg)	508	497	490	488	499
	回收率 (%)	84.7	82.8	81.7	81.3	83.2

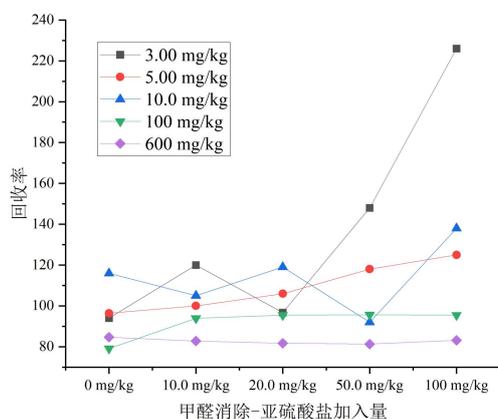
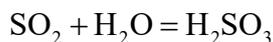


图 12 甲醛消除亚硫酸盐干扰效果

5.6.3.2 硫代硫酸盐干扰和消除

(1) 干扰情况

硫代硫酸盐干扰碘量法测定硫化物的原理与亚硫酸盐相同，都是酸化产生 SO_2 带来的影响。在酸化过程中硫代硫酸盐会产生还原性气体二氧化硫，二氧化硫可在酸化-吹气时被氮气吹出或在酸化-蒸馏时随水蒸气馏出，与硫化氢气体一起被吸收液吸收，继而生成的亚硫酸根与加入的碘发生反应，消耗的碘一并计入硫化物含量产生正干扰。



为验证硫代硫酸盐对硫化物碘量法测定的干扰，在 100 mg/kg 硫化物空白加标样品中，

分别加入 20 mg/kg、50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg 和 400 mg/kg 硫代硫酸盐，经酸化-吹气-吸收法前处理后碘量法测定，结果见表 21，结果显示硫代硫酸盐同样对硫化物碘量法测定产生正干扰。

表 21 硫代硫酸盐对硫化物测定结果的影响

硫化物测定结果	硫代硫酸盐加入量					
	0 mg/kg	20 mg/kg	50 mg/kg	100 mg/kg	200 mg/kg	400 mg/kg
测定结果 (mg/kg)	92.9	98.1	102	127	130	143
回收率 (%)	92.9	98.1	102	127	130	143

(2) 干扰消除

为了验证 0.05 ml 甲醛溶液对不同浓度硫化物中硫代硫酸盐的干扰消除效果，在 3 mg/kg、5 mg/kg、10 mg/kg、100 mg/kg 和 600 mg/kg 不同浓度硫化物空白加标样品中，加入 10 mg/kg、20 mg/kg、50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg 和 400 mg/kg 不同量的硫代硫酸盐，经酸化-蒸馏-吸收法前处理完成后，在吸收液中加入 0.05 ml 甲醛溶液，再进行碘量法测定，结果见表 22 和图 13，结果显示加入 0.05 ml 甲醛溶液可以稳定消除浓度低于 50 mg/kg 硫代硫酸盐的干扰。

因此本标准确定加入 0.05 ml 甲醛溶液可以消除低于 50 mg/kg 含量的硫代硫酸盐干扰，当样品中硫代硫酸盐含量高于 50 mg/kg 时本标准不适用。

表 22 甲醛对不同浓度硫代硫酸盐的消除试验结果

硫化物空白加标样品 (mg/kg)	硫化物测定结果	硫代硫酸盐加入量 mg/kg						
		0	10	20	50	100	200	400
3	测定结果 (mg/kg)	2.96	2.82	2.88	3.08	4.16	4.67	6.21
	回收率 (%)	98.7	94.0	96.0	103	139	156	207
5	测定结果 (mg/kg)	4.82	4.68	4.86	5.21	6.62	6.85	7.23
	回收率 (%)	96.4	93.6	97.2	104	132	137	145
10	测定结果 (mg/kg)	8.94	8.77	9.12	9.65	10.6	11.2	12.2
	回收率 (%)	89.4	87.7	91.2	96.5	106	112	122
100	测定结果 (mg/kg)	93.0	94.6	91.4	101	91.4	96.2	93.0
	回收率 (%)	93.0	94.6	91.4	101	91.4	96.2	93.0
600	测定结果 (mg/kg)	528	521	532	544	551	557	561
	回收率 (%)	88.0	86.8	88.7	90.7	91.8	92.8	93.5

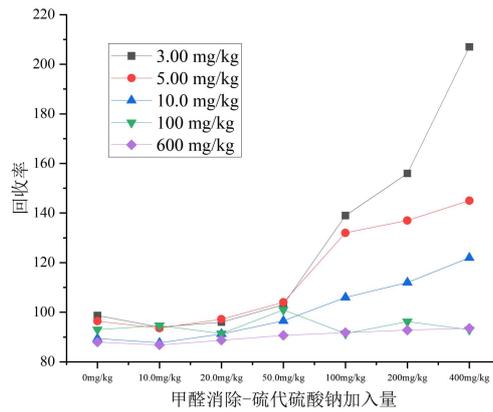
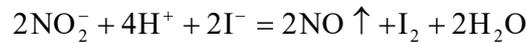


图 13 甲醛消除硫代硫酸盐干扰效果

5.6.3.3 亚硝酸盐干扰和消除

(1) 干扰情况

若土壤和沉积物样品中含有亚硝酸盐，在酸化过程中亚硝酸盐会产生还原性一氧化氮气体，其与空气中氧气反应生成二氧化氮，二氧化氮可在酸化-吹气时被氮气吹出或在酸化-蒸馏时随水蒸气馏出，与硫化氢气体一起被吸收液吸收，继而生成的亚硝酸根与加入的碘离子发生反应，生成的碘与硫代硫酸钠反应产生负干扰。亚硝酸根和碘离子反应如下：



为了验证亚硝酸盐对不同浓度硫化物测定的干扰，编制组在 0 mg/kg、10 mg/kg、50 mg/kg 和 100 mg/kg 硫化物空白加标样品中，加入 10 mg/kg、20 mg/kg、50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg 不同量的亚硝酸盐，经酸化-蒸馏-吸收前处理后，碘量法测定，结果见表 23，结果表明，随着亚硝酸盐含量的增加，硫代硫酸钠滴定量明显增加，负干扰增强。因此，亚硝酸盐对硫化物碘量法测定会产生负干扰。

表 23 亚硝酸盐对硫化物测定的干扰

硫化物空白加标样品 (mg/kg)		加入亚硝酸盐量					
		0 mg/kg	10 mg/kg	20 mg/kg	50 mg/kg	100 mg/kg	200 mg/kg
0	滴定体积 (ml)	19.37	26.05	27.17	33.93	45.74	54.22
	测定结果 (mg/kg)	9.19	-45.2	-91.8	-189	-263	-322
10	回收率 (%)	91.9	-452	-918	-1889	-2629	-3219
	滴定体积 (ml)	18.23	24.97	30.75	42.80	51.97	59.29

硫化物空白加标样品 (mg/kg)		加入亚硝酸盐量					
		0 mg/kg	10 mg/kg	20 mg/kg	50 mg/kg	100 mg/kg	200 mg/kg
50	滴定体积 (ml)	13.54	19.41	25.64	37.22	47.84	56.78
	测定结果 (mg/kg)	47.0	-0.32	-50.6	-144	-230	-302
	回收率 (%)	94.0	-0.6	-101	-288	-459	-603
100	滴定体积 (ml)	8.51	13.19	24.20	36.80	38.33	51.01
	测定结果 (mg/kg)	87.6	49.8	-38.9	-141	-153	-255
	回收率 (%)	87.6	49.8	-38.9	-141	-153	-255

(2) 干扰消除

在现有硫化物的多个测定标准方法中未提及亚硝酸盐干扰的消除，编制组查阅了相关文献，参考《水质 亚硝酸盐的测定 分光光度法》(GB 7493—1987)中亚硝酸盐可以和 1.0 ml 40 g/L 磺胺(4-氨基苯磺酰胺)发生重氮化反应生成重氮盐，重氮盐与碘不发生反应，从而可以消除亚硝酸盐对硫化物测定的干扰。

为了验证磺胺对硫化物碘量法测定是否有影响，编制组在吸收液中加标模拟 10 mg/kg、100 mg/kg 和 600 mg/kg 不同浓度硫化物样品的吸收液，加入不同体积的 40 g/L 磺胺，碘量法测定，结果见表 24，结果显示，磺胺溶液对不同浓度硫化物碘量法测定均无影响。因此磺胺溶液可用于消除亚硝酸盐对硫化物碘量法测定的干扰。

表 24 不同加入量磺胺对硫化物测定的影响

硫化物空白加标样品 (mg/kg)	硫化物测定结果	40 g/L 磺胺溶液加入量 (ml)					
		0	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0
3	测定结果 (mg/kg)	3.14	3.21	3.06	3.23	2.90	3.14
	回收率 (%)	105	107	102	108	96.7	105
10	测定结果 (mg/kg)	10.6	10.5	10.9	10.7	10.5	10.3
	回收率 (%)	106	105	109	107	105	103
100	测定结果 (mg/kg)	105	102	100	105	107	99.6
	回收率 (%)	105	102	100	105	107	99.6
600	测定结果 (mg/kg)	612	616	608	618	615	612
	回收率 (%)	102	103	101	103	103	102

为了验证不同体积磺胺溶液对亚硝酸盐干扰的消除效果，编制组在 3.0 mg/kg 硫化物空白加标样品加入 10 mg/kg、20 mg/kg、50 mg/kg、100 mg/kg 和 200 mg/kg 亚硝酸盐，经酸化-蒸

馏-吸收法前处理后，在吸收液中加入 0.5 ml、1.0 ml、2.0 ml 和 3.0 ml 不同体积磺胺溶液，碘量法测定，结果见表 25。结果表明，1.0 ml 及以上磺胺溶液均可以有效消除低于 20 mg/kg 亚硝酸盐干扰。因此初步确定 40 g/L 磺胺溶液消除亚硝酸盐加入量为 1.0 ml，可消除低于 20 mg/kg 亚硝酸盐干扰。

表 25 不同加入量磺胺对亚硝酸盐干扰消除试验结果

磺胺加入量	3.0 mg/kg 硫化物测定结果	加入亚硝酸盐量 (mg/kg)					
		0	10	20	50	100	200
0.5 ml	测定结果 (mg/kg)	3.08	3.08	2.42	0.12	-6.78	-48.4
	回收率 (%)	100	100	78.6	3.90	-220	-1571
1.0 ml	测定结果 (mg/kg)	3.12	3.11	2.52	0.32	-7.06	-45.8
	回收率 (%)	100	99.7	80.8	10.3	-226	-1468
2.0 ml	测定结果 (mg/kg)	3.12	2.94	2.66	0.44	-7.23	-45.3
	回收率 (%)	100	94.2	85.3	14.1	-232	-1452
3.0 ml	测定结果 (mg/kg)	3.14	2.92	2.72	0.38	-6.84	-42.6
	回收率 (%)	100	93.0	86.6	12.1	-218	-1357

为验证 1.0 ml 磺胺溶液对不同浓度硫化物样品中亚硝酸盐干扰的消除效果，编制组在 3 mg/kg、10 mg/kg、50 mg/kg 和 100 mg/kg 硫化物空白加标样品中，加入 10 mg/kg、20 mg/kg、50 mg/kg、100 mg/kg 和 200 mg/kg 亚硝酸盐，经酸化-蒸馏-吸收法前处理后，在吸收液中加入 1.0 ml 磺胺溶液，碘量法测定，结果见表 26。结果表明 1.0 ml 40 g/L 磺胺溶液能有效消除低于 20.0 mg/kg 亚硝酸盐的干扰。因此，本标准确定加入 1.0 ml 40 g/L 磺胺可以消除低于 20.0 mg/kg 含量的亚硝酸盐干扰，当样品中亚硝酸盐含量高于 20.0 mg/kg 时本标准不适用。

表 26 磺胺对不同浓度硫化物样品的亚硝酸盐干扰消除试验结果

硫化物空白加标样品 (mg/kg)	硫化物测定结果	加入亚硝酸盐量 (mg/kg)					
		0	10	20	50	100	200
3	测定结果 (mg/kg)	3.14	3.31	2.66	-0.89	-7.33	-46.8
	回收率 (%)	105	110	86.7	-29.7	-244	-1560
10	测定结果 (mg/kg)	8.55	7.98	7.10	4.27	-9.92	-46.7
	回收率 (%)	85.5	79.8	71.0	42.7	-99.2	-467
50	测定结果 (mg/kg)	46.2	44.7	42.6	39.2	30.2	-7.74
	回收率 (%)	92.4	89.3	85.1	78.4	60.5	-15.5
100	测定结果 (mg/kg)	88.8	87.4	76.5	71.2	63.5	47.6
	回收率 (%)	88.8	87.4	76.5	71.2	63.5	47.6

应注意的是，使用磺胺溶液消除干扰时，随着亚硝酸盐浓度的增加，磺胺与亚硝酸盐产生的叠氮化合物不稳定，达到终点的溶液有返蓝现象，因此滴定到达终点后应立即记录滴定体积。

5.6.4 测定步骤

5.6.4.1 试样的制备

土壤和沉积物样品中硫化物试样的制备可采用酸化-吹气-吸收法或酸化-蒸馏-吸收法，实验步骤按下述确定的实验条件进行。

(1) “酸化-吹气-吸收”法

称取 20.0 g 样品（精确到 0.1 g），转移至 500 ml 反应瓶中，加入 100 ml 水，再加入 5.0 ml 抗氧化剂溶液，轻轻摇匀。向加酸分液漏斗中加入 20.0 ml 盐酸溶液，关闭分液漏斗活塞。量取 20.0 ml 乙酸锌溶液于 100 ml 吸接管中，尖头导气管下端插入吸收液面下。连接好酸化-吹气-吸收装置。开启氮气，氮气流量调至 100 ml/min，通氮气 5 min，打开加酸分液漏斗活塞将盐酸缓慢注入反应瓶中，开启水浴加热至沸腾后，继续通氮气 30 min，尖头导气管下端应一直处于吸收液面下并保持形成的气泡稳定细密。停止加热，将氮气流量调至 600 ml/min，5 min 后关闭氮气。用少量除氧去离子水冲洗导气管，冲洗液并入吸收液中，待测。

试样制备过程中，应保持吹气装置的气密性，避免发生漏气或倒吸，否则应重新制备试样。当样品加酸后反应瓶出现大量密集气泡或吸接管中吸收液明显浑浊并伴有大量气泡，应适当降低吹气速率避免气泡逸出。

(2) “酸化-蒸馏-吸收”法

称取 20.0 g 样品（精确到 0.1 g），转移至 500 ml 蒸馏瓶中，加入 100 ml 水，再加入 5.0 ml 抗氧化剂溶液，轻轻摇匀，再加数粒防暴玻璃珠。量取 20.0 ml 乙酸锌溶液于 100 ml 吸接管中，馏出液导管下端插入吸收液面下。连接好酸化-蒸馏-吸收装置。向蒸馏瓶中加入 20.0 ml 盐酸溶液，立即盖紧塞子，打开冷凝水，开启加热装置，以 2 ml/min~4 ml/min 的馏出速度蒸馏。当吸接管中的溶液达到约 60 ml 时，停止蒸馏，用少量除氧去离子水冲洗馏出液导管，冲洗液并入吸收液中，待测。

试样制备过程中，应保持蒸馏装置的气密性，避免发生漏气或倒吸，否则应重新制备试样。

5.6.4.2 试样的分析

(1) 低浓度样品测定

在吸接管的待测试样中加入 20.00 ml 碘标准溶液 II 和 5.0 ml 硫酸溶液，立即加塞密闭并摇匀，避光放置 5 min，转移至碘量瓶中，用 10 ml 水分 3 次淋洗吸接管并入碘量瓶中，用硫代硫酸钠标准溶液 II 滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 ml 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好褪去，记录滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液 II 的体积。

按上述相同步骤进行两次空白试样的分析，记录滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的

体积，取平均值。

样品需先按低浓度样品测定，如测定结果 $>150\text{ mg/kg}$ ，应重新取样，按样品制备方法制备，按高浓度样品分析测定。

(2) 高浓度样品测定

在吸收管的待测试样中加入 20.00 ml 碘标准溶液 I 和 5.0 ml 硫酸溶液，立即加塞密闭并摇匀，避光放置 5 min，转移至碘量瓶中，用 10 ml 水分 3 次淋洗吸收管并入碘量瓶中，用硫代硫酸钠标准溶液 I 滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 ml 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好褪去，记录滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液 I 的体积。

按上述相同步骤进行两次空白试样的分析，记录滴定消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，取平均值。

5.6.5 方法检出限

根据 HJ 168—2020 中附录 A.1.1 所要求方法确定本方法检出限。对浓度值或含量为接近方法检出限值 3~5 倍的样品进行重复测定，计算平行测定的标准偏差，按 $MDL=t_{(n-1, 0.99)} \times S$ （连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间， $t_{(6, 0.99)} = 3.143$ ）计算方法检出限，其中： $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值； n 为重复分析的样品数。测定下限为 4 倍检出限。

配制 7 份 2.0 mg/kg 硫化物空白加标样品，分别采用酸化-蒸馏-吸收法和酸化-吹气-吸收法进行前处理，用碘量法测定，通过测定结果计算检出限和定量限，见表 27。

当取样量为 20.0 g 时，采用酸化-蒸馏-吸收法前处理、碘量法测定时，硫化物检出限为 0.6 mg/kg，测定下限为 2.4 mg/kg；采用酸化-吹气-吸收法前处理、碘量法测定时，检出限为 0.7 mg/kg，测定下限为 2.8 mg/kg。

综上，两种前处理方法检出限相当，本标准实验室内验证硫化物的检出限为 0.7 mg/kg，测定下限为 2.8 mg/kg。

表 27 方法检出限和测定下限

平行测定	酸化-蒸馏-吸收法 (mg/kg)	酸化-吹气-吸收法 (mg/kg)
1	2.17	2.56
2	2.49	2.14
3	2.25	2.33
4	2.13	2.07
5	2.05	2.13
6	2.45	2.42
7	2.31	2.04
\bar{X} (mg/kg)	2.26	2.24
S (mg/kg)	0.16	0.20
t 值	3.143	3.143
检出限 (mg/kg)	0.6	0.7
测定下限 (mg/kg)	2.4	2.8

5.6.6 方法准确度

5.6.6.1 空白加标样品准确度

配制 6 份含量为 10 mg/kg、50 mg/kg 和 250 mg/kg 的硫化物空白加标样品，采用酸化-蒸馏-吸收和酸化-吹气-吸收法前处理，结果见表 28。结果显示，10 mg/kg~250 mg/kg 的硫化物空白加标样品，酸化-吹气-吸收法相对标准偏差为 6.7%~8.7%，加标回收率为 86.6%~87.5%；酸化-蒸馏-吸收法相对标准偏差 5.9%~9.8%，加标回收率为 88.2%~90.8%。

综上，两种前处理方法空白加标样品准确度相当，本标准实验室内验证硫化物相对标准偏差为 5.9%~9.8%，加标回收率为 86.6%~90.8%。

表 28 空白加标样品准确度结果

平行号		10 mg/kg		50 mg/kg		250 mg/kg	
		酸化-吹气	酸化-蒸馏	酸化-吹气	酸化-蒸馏	酸化-吹气	酸化-蒸馏
测定结果 mg/kg	1	8.31	8.63	43.7	43.4	215	242
	2	8.72	9.35	47.6	46.7	234	201
	3	9.14	9.84	39.1	48.3	227	218
	4	7.46	9.27	44.8	41.1	196	234
	5	9.06	7.39	41.6	47.3	200	247
	6	9.61	8.46	43.0	45.5	241	214
\bar{X} (mg/kg)		8.72	8.82	43.3	45.4	219	226
S (mg/kg)		0.75	0.86	2.88	2.69	18.3	17.9
RSD (%)		8.7	9.8	6.7	5.9	8.4	7.9
回收率 (%)		87.2	88.2	86.6	90.8	87.5	90.4

5.6.6.2 实际样品准确度

(1) 实际样品精密度

标准编制组采集南京雨花区农田土壤样品、南京秦淮新河入江河口河流沉积物样品、江苏如东洋口海洋沉积物样品，样品浓度范围为 1.97 mg/kg~80.6 mg/kg，酸化-吹气-吸收法相对标准偏差为 6.4%~10.6%，酸化-蒸馏-吸收法相对标准偏差 4.3%~15.3%。

综上，两种前处理方法实际样品精密度相当，样品浓度范围为 1.97 mg/kg~80.6 mg/kg，相对标准偏差为 4.3%~15.3%，测定结果见表 29。

表 29 土壤和沉积物实际样品精密度结果

平行号		农田土壤 (mg/kg)		河流沉积物 (mg/kg)		海洋沉积物 (mg/kg)	
		酸化-吹气	酸化-蒸馏	酸化-吹气	酸化-蒸馏	酸化-吹气	酸化-蒸馏
测定结果 mg/kg	1	1.64	1.86	20.3	21.5	72.1	80.8
	2	2.12	2.41	21.6	24.1	67.3	82.9
	3	1.98	2.24	23.1	27.0	76.5	81.8

平行号		农田土壤 (mg/kg)		河流沉积物 (mg/kg)		海洋沉积物 (mg/kg)	
		酸化-吹气	酸化-蒸馏	酸化-吹气	酸化-蒸馏	酸化-吹气	酸化-蒸馏
	4	2.23	1.61	24.1	23.7	75.1	74.1
	5	2.01	2.43	21.3	26.6	80.4	84.0
	6	1.84	2.11	20.5	24.4	78.9	80.1
\bar{X} (mg/kg)		1.97	2.11	21.8	24.6	75.1	80.6
S (mg/kg)		0.21	0.32	1.50	2.02	4.78	3.49
RSD (%)		10.6	15.3	6.9	8.2	6.4	4.3

(2) 实际样品正确度

对南京雨花区农田土壤样品、南京秦淮新河入江河口河流沉积物样品、江苏如东洋口海洋沉积物样品，分别加入 2.50 mg/kg、20.0 mg/kg 和 100 mg/kg 硫化物进行加标回收试验，酸化-吹气-吸收法加标回收率为 75.6%~83.6%，酸化-蒸馏-吸收法相对标准偏差 75.0%~90.3%。

综上，两种前处理方法实际样品正确度相当，2.50 mg/kg、20.0 mg/kg、100 mg/kg 硫化物实际样品加标回收率为 75.0%~90.3%，测定结果见表 30。

表 30 土壤和沉积物实际样品精密度和加标正确度结果

测定次数	农田土壤 (mg/kg)		河流沉积物 (mg/kg)		海洋沉积物 (mg/kg)	
	酸化-吹气	酸化-蒸馏	酸化-吹气	酸化-蒸馏	酸化-吹气	酸化-蒸馏
1	4.04	3.89	38.1	43.5	150	162
2	4.03	4.12	39.3	44.5	162	171
3	3.92	3.92	36.1	40.1	144	168
4	4.22	4.04	40.3	43.2	153	152
5	4.08	3.88	39.4	39.1	142	165
6	4.11	4.06	36.4	45.5	153	177
原样品含量 (mg/kg)	1.97	2.11	21.8	24.6	75.0	80.6
加标量 (mg/kg)	2.50	2.50	20.0	20.0	100	100
加标后测定量 (mg/kg)	4.06	3.98	38.2	42.6	150	166
回收率 (%)	83.6	75.0	82.0	90.3	75.6	85.3

5.6.6.3 质控样品准确度

标准编制组对不同浓度土壤硫化物质控样品测定，质控样品浓度分别为 48.6 ± 8.0 mg/kg、 83.2 ± 15.0 mg/kg 和 231.2 ± 34.9 mg/kg，平行测定 6 次，相对标准偏差为 2.4%~6.0%，相对误差范围为 -12.6%~-4.8%，结果均在质控样品证书规定的不确定度范围内，测定结果见表 31。

表 31 土壤中硫化物质控样品精密度和正确度结果

测定次数	质控样 1 BWS0021-2016 (mg/kg)	质控样 2 MCS-1387 (mg/kg)	质控样 3 ZCRM1491 (mg/kg)
1	42.1	86.3	209.9
2	41.2	73.7	201.8
3	40.8	79.4	209.9
4	42.1	76.5	210.9
5	44.5	83.0	202.8
6	44.5	76.1	214.9
\bar{X} (mg/kg)	42.5	79.2	208.4
S (mg/kg)	1.61	4.73	5.06
RSD (%)	3.8	6.0	2.4
相对误差 (%)	-12.6%	-4.8%	-9.9%
标准值 (mg/kg)	48.6±8.0	83.2±15.0	231.2±34.9

5.7 结果计算与表示

5.7.1 土壤样品结果计算

土壤样品中硫化物的含量 w_1 (mg/kg) 按照下列公式计算。

$$w_1 = \frac{(V_4 - V) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 16.03 \times 1000}{m \times w_{dm}}$$

式中： w_1 ——土壤样品中硫化物含量，mg/kg；

V_4 ——空白试样滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

V ——土壤试样滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

m ——土壤样品取样量，g；

w_{dm} ——土壤样品的干物质含量，%；

16.03——硫化物（1/2S）的摩尔质量，g/mol；

1000——单位换算系数，g/kg。

5.7.2 沉积物样品结果计算

沉积物样品中硫化物的含量 w_2 (mg/kg) 按照下列公式计算。

$$w_2 = \frac{(V_4 - V) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 16.03 \times 1000}{m \times (1 - w)}$$

式中： w_2 ——沉积物样品中硫化物含量，mg/kg；

V_4 ——空白试样滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

V ——沉积物试样滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

m ——沉积物样品取样量，g；

w ——沉积物样品的含水率，%；

16.03——硫化物（1/2S）的摩尔质量，g/mol；

1000——单位换算系数，g/kg。

5.7.3 结果表示

测定结果最多保留3位有效数字，小数点后位数与方法检出限一致。

5.8 质量控制和质量保证

5.8.1 空白试样

按样品测定相同步骤，每批次样品至少做两个空白试验，消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积取平均值。为了确定空白试样的控制要求，编制组收集验证单位空白试样数据进行统计，统计结果见表 32，结果表明，各家同一批次的空白试样平行性良好，因此确定空白试样平行双样滴定体积相对标准偏差应控制在 0.5%以内。

表 32 空白试样平行性测定结果

验证单位	空白试样平行双样滴定体积相对标准偏差	
	0.010 mol/L	0.050 mol/L
编制组	0~0.12%	0~0.13%
1	0~0.45%	0~0.13%
2	0~0.08%	0~0.10%
3	0~0.12%	0~0.15%
4	0~0.16%	0~0.13%
5	0~0.15%	0~0.15%
6	0~0.36%	0~0.36%

5.8.2 平行样

6 家实验室分别对硫化物加标浓度为 10 mg/kg、100 mg/kg 和 200 mg/kg 的空白加标样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为 3.9%~14%、3.8%~8.5%和 3.4%~6.5%；重复性限分别为 2 mg/kg、14mg/kg 和 22 mg/kg；再现性限分别为 2 mg/kg、16 mg/kg 和 38 mg/kg。

6 家实验室分别对硫化物加标 10 mg/kg 和 50 mg/kg 的非统一土壤样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 5.3%~12%和 6.1%~9.3%。

6 家实验室分别对硫化物加标 50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg 和 600 mg/kg 的非统一沉积物样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 3.5%~9.8%、2.7%~7.5%、1.4%~8.1%和 1.3%~6.5%。

6 家实验室分别对浓度为 5 mg/kg~6 mg/kg 的非统一土壤样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 8.0%~8.9%。6 家实验室分别对浓度为 5 mg/kg~259 mg/kg 的非统一沉积物样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 2.1%~16%。

综上，实验室间方法验证精密度结果统计，实验室内平行样测定相对偏差范围为 1.3%~16%，结合 HJ 833—2017 等标准方法质量控制和质量保证中对平行双样相对偏差控

制在 30% 以内的要求，确定本标准对平行样的要求为：每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 ±30% 以内。

5.8.3 基体加标

6 家实验室分别对硫化物加标浓度为 10 mg/kg、100 mg/kg 和 200 mg/kg 的空白加标样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为 71.9%~87.7%、79.3%~88.5% 和 78.0%~95.6%，加标回收率最终值分别为 81.6%±11.6%、83.5%±7.4% 和 85.3%±12.2%。

6 家实验室分别对硫化物加标浓度为 10 mg/kg 和 50 mg/kg 的非统一土壤样品采用重复测定 6 次，硫化物加标回收率范围分别为 69.8%~81.3% 和 69.0%~80.5%。

6 家实验室分别对硫化物加标浓度为 50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg 和 600 mg/kg 的非统一沉积物样品重复测定 6 次，硫化物加标回收率范围分别为 67.4%~84.6%、67.4%~93.5%、67.0%~83.0% 和 71.1%~78.9%。

综上，实验室间方法验证正确度结果统计，基体加标测定回收率范围为 67.0%~93.5%，结合 HJ 833—2017 等标准方法质量控制和质量保证中对基体加标回收率控制在 60%~110% 以内的要求，确定本标准对平行样的要求为：每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析测定 1 个基体加标样品，加标回收率应在 60%~110% 之间。

6 方法比对

6.1 比对方案

(1) 选取的比对方法情况

根据 HJ 168—2020 的要求在实验室内开展与已发标准方法比对工作，我国现行土壤和沉积物硫化物的方法主要有《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 833—2017）和《海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析》（GB 17378.5—2007），选择土壤和河流沉积物样品开展本方法与 HJ 833—2017 的方法比对，选择海洋沉积物样品开展本方法与 GB 17378.5—2007（17.3）的方法比对，根据附录 B 方法比对中对“测定结果显著性差异检验”的要求，采用配对样品 t 检验判定两种方法的测定结果是否具有显著差异，验证与现行方法的可比性。

a) 对每类实际样品采集至少 7 个浓度（含量）水平接近的样品，分别采用新方法 with 比对方法进行测定，获得至少 7 组配对测定数据。对每个浓度（含量）样品使用新方法 with 比对方法分别进行平行双样测定，平行双样测定的平均值分别记做新方法的测定值（A）和比对方法测定值（B），获得该浓度（含量）样品测定结果配对差值（d）。当无法获得足够实际样品量时，可采用实际样品基体加标的方式获得至少 7 组配对测定数据。

b) 获得配对差值的算术平均值 \bar{d} ，及配对差值的标准差 S_d 。

c) 计算检验统计量：

$$t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} \sim t_{(n-1, 0.95)}$$

d) 若双侧检验 $P < \alpha$ (显著性水平) = 0.05, 则两种方法的测定结果有显著差异; 反之, 则两种方法的测定结果没有显著差异。

(2) 开展方法比对的实际样品基本情况

选择南京雨花区农田土壤样品 (土壤)、南京秦淮新河入江河口河流沉积物样品 (沉积物 1) 和江苏灌河入海河口沉积物样品 (沉积物 2), 开展与 HJ 833—2017 的方法比对; 选择连云港赣榆近岸海域海洋沉积物样品 (沉积物 3) 和南通如东近岸海域海洋沉积物样品 (沉积物 4), 开展与 GB 17378.5—2007 (7.3) 的方法比对。采集 7 份土壤样品和沉积物样品, 分别采用本标准和 HJ 833—2017、GB 17378.5—2007 (17.3) 进行测定, 进行 7 组配对测定数据比对。

6.2 比对过程及结论

6.2.1 与 HJ 833-2017 的方法比对过程

选择南京雨花区农田土壤样品, 进行本标准和 HJ 833—2017 方法的比对验证, 测定结果见表 33。根据公式, 计算出农田土壤的 $t=0.918$, $P=0.39$ 。

表 33 土壤样品配对测定结果

样本数量 (7)	农田土壤 (mg/kg)		
	本标准 (A)	HJ 833 (B)	配对差值 (d)
1	1.9	2.1	-0.2
2	2.4	2.4	0
3	2.2	2.1	0.1
4	1.6	2.0	-0.4
5	2.4	2.2	0.2
6	2.1	2.3	-0.2
7	2.0	2.0	0

选择南京秦淮新河入江河口河流沉积物样品 (沉积物 1), 进行本标准和 HJ 833—2017 方法的比对验证, 测定值结果见表 34。根据公式, 计算出沉积物 1 的 $t=1.306$, $P=0.24$ 。

表 34 沉积物样品配对测定结果

样本数量 (7)	沉积物 1 (mg/kg)		
	本标准 (A)	HJ 833 (B)	配对差值 (d)
1	21.5	23.1	-1.6
2	24.1	21.7	2.4
3	27.0	21.4	5.6
4	23.7	25.3	-1.6
5	26.6	21.8	4.8
6	24.4	24.6	-0.2
7	23.5	22.8	0.7

选择江苏灌河入海河口沉积物样品（沉积物 2），进行本标准和 HJ 833—2017 方法的比对验证，测定值结果见表 35。根据公式，沉积物 2 的 $t=5.940$ ， $P=0.001$ 。

表 35 沉积物样品配对测定结果

样本数量 (7)	沉积物 2 (mg/kg)		
	本标准 (A)	HJ 833 (B)	配对差值 (d)
1	80.8	58.1	22.7
2	82.9	64.3	18.6
3	81.8	62.8	19.0
4	74.1	63.6	10.5
5	84.0	57.2	26.8
6	80.1	75.5	4.6
7	81.4	66.3	15.1

6.2.2 与 GB 17378.5—2007 (7.3) 的方法比对过程

选择连云港赣榆近岸海域海洋沉积物样品（沉积物 3），进行本标准和 GB 17378.5—2007 (7.3) 方法的比对验证，测定结果见表 36。根据公式，计算出沉积物 3 的 $t=0.083$ ， $P=0.94$ 。

表 36 沉积物样品配对测定结果

样本数量 (7)	沉积物 3 (mg/kg)		
	本标准 (A)	GB17378.5 (B)	配对差值 (d)
1	47.1	41.1	6
2	43.9	44.5	-0.6
3	46.4	47.3	-0.9
4	42.3	45.2	-2.9
5	46.6	48.1	-1.5
6	48.5	46.4	2.1
7	45.3	48.2	-2.9

选择南通如东近岸海域海洋沉积物样品（沉积物 4），进行本标准和 GB 17378.5—2007 (7.3) 方法的比对验证，测定结果表 37。根据公式，计算出沉积物 4 的 $t=0.762$ ， $P=0.48$ 。

表 37 沉积物样品配对测定结果

样本数量 (7)	沉积物 4 (mg/kg)		
	本标准 (A)	GB17378.5 (B)	配对差值 (d)
1	129	121	8

样本数量 (7)	沉积物 4 (mg/kg)		
	本标准 (A)	GB17378.5 (B)	配对差值 (d)
2	129	124	5
3	117	119	-2
4	124	122	2
5	131	127	4
6	128	135	-7
7	124	124	0

6.2.3 比对验证结论

(1) 汇总统计方法比对试验数据。

南京雨花区农田土壤样品（土壤）本标准与 HJ 833—2017 的方法比对 $t=0.918$, $P=0.39$; 南京秦淮新河入江河口河流沉积物样品（沉积物 1）本标准与 HJ 833—2017 的方法比对 $t=1.306$, $P=0.24$; 江苏灌河入海河口沉积物样品（沉积物 2）本标准与 HJ 833—2017 的方法比对 $t=5.940$, $P=0.001$ 。

连云港赣榆近岸海域海洋沉积物样品（沉积物 3）本标准与 GB 17378.5—2007（7.3）的方法比 $t=0.083$, $P=0.94$; 南通如东近岸海域海洋沉积物样品（沉积物 4）本标准与 GB 17378.5—2007（7.3）的方法比对 $t=0.762$, $P=0.48$ 。

(2) 说明方法比对结论

查表得知双侧检验 $t_{(6,0.95)}=2.447$, α （显著性水平）=0.05。

根据上述结果可知，本标准和 HJ 833—2017 方法比对，对农田土壤和河流沉积物 1 两种样品，测定结果双侧检验 $t < t_{(6,0.95)}$, $P > \alpha$ （显著性水平），测定结果没有显著差异；对海洋沉积物 2 样品，测定结果双侧检验 $t > t_{(6,0.95)}$, $P < \alpha$ （显著性水平）=0.05，测定结果存在显著差异。

根据上述结果可知，本标准和 GB 17378.5—2007（7.3）方法比对，对海洋沉积物 3 和海洋沉积物 4 两种样品，测定结果双侧检验 $t < t_{(6,0.95)}$, $P > \alpha$ （显著性水平），测定结果没有显著差异。

(3) 对方法比对结论进行原因分析，对标准实施提出建议。

本标准与同为碘量法测定原理的 GB 17378.5—2007（7.3）测定高浓度海洋沉积物方法比对结果无显著性差异。本标准与 HJ 833—2017 测定高浓度海洋沉积物方法比对存在显著性差异，按照 HJ 833—2017 取样量为 20 g 时测定上限为 3.5 mg/kg，比对的海洋沉积物样品浓度为 80.7 mg/kg，方法比对时按 HJ 833—2017 要求减少取样量至 1.0 g，固态样品不均匀和稀释倍数过大增大了测量误差，可能是显著性差异的主要原因。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 验证实验室和验证人员

选择 6 家有 CMA 资质的实验室进行方法验证，6 家参加方法验证的实验室分别为：1. 国家海洋环境监测中心，2. 海南省生态环境监测中心，3. 陕西省环境监测中心站，4. 西藏自

治区生态环境监测总站, 5.江苏省连云港环境监测中心, 6.江苏康达检测技术股份有限公司。各实验室参加方法验证人员均有硫化物检测经验和分析操作能力, 验证人员基本情况见表 38。各实验室均具备本标准测定所需的仪器设备和试剂, 方法验证使用的仪器设备情况见表 39, 使用的主要试剂见表 40。

表 38 参加方法验证的实验室和验证人员的基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
国家海洋环境监测中心	赵文奎	男	52	高级工程师	给水排水	29
	张骁	女	32	助理工程师	海洋化学	3
	姚文君	女	33	工程师	环境科学与工程	7
	金太锬	男	25	助理工程师	化学	1
海南省生态环境监测中心	李春芳	女	32	助理工程师	食品科学与工程	3
	莫孙伟	男	34	工程师	化学	7
	钟悦	女	23	助理工程师	生物技术	2
	陈琴放	女	27	助理工程师	环境科学与工程	2
陕西省环境监测中心站	郭晋君	女	38	高级工程师	环境工程	12
	田渭花	女	38	高级工程师	分析化学	12
	周弛	男	40	高级工程师	分析化学	14
西藏自治区生态环境监测总站	索娜卓嘎	女	38	高级工程师	化学	15
	袁跃甫	男	31	工程师	环境工程	6
江苏省连云港环境监测中心	张丽	女	49	高级工程师	化学工程与工艺	27
	姚瑶	女	37	副高	环境工程	8
	李红	女	48	工程师	精细化工	26
	孙洁	女	30	助工	化学工程与工艺	6
江苏康达检测技术股份有限公司	高晨	女	32	工程师	环境工程	9
	汪燕南	女	31	工程师	环境科学	5
	侯利文	男	27	助理工程师	工业环保与安全技术	5

表 39 参加方法验证的实验室使用仪器情况

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)	备注
国家海洋环境监测中心	土壤硫化物酸化吹气仪	TTL-6HS	S180010	/	
	智能一体化蒸馏仪	ST106-3RW	ZY2020000189	/	
	数字滴定器	25 ml	20K62389	检定合格	
	数字滴定器	25 ml	20K62367	检定合格	
海南省生态环境监测中心	智能一体蒸馏仪	ST106-3RW	ST106-3RW-C2-20220523-63-0940	/	
	硫化物酸化吹脱系统	ST201A1	ST201A1-C4-20220528-61-1019	/	
	电子滴定仪	50 ml	21J42711	检定合格	

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
	电子滴定仪	50 ml	18F61488	检定合格	
陕西省环境监测中心 站	硫化物酸化吹 气仪	TTL-HS	50918350	/	
	智能一体化蒸 馏仪	STEHDB106- 3RW	20170322-001- 1600	/	
	分析天平	BS210	15036881	检定合格	
	滴定管	50 ml	/	检定合格	
西藏自治区生态环境 监测总站	德合创睿自动 蒸馏仪	DH5160	516020220701	/	
	电子天平	奥豪斯	AX223ZH	0-220 g, 0.01 g (已检定)	
	滴定管	50 ml	/	检定合格	
	酸化-吹气仪	自组	/	/	
江苏省连云港环境监 测中心	智能一体化蒸 馏仪	ST106-3RW	20170920-29-1230	/	
	硫化物酸化吹 气仪	ST201A	20220811002	/	
	滴定管	50 ml	/	检定合格	
江苏康达检测技术股 份有限公司	氢酚加热仪	KDM-2	/	/	
	硫化物酸化吹 气仪	顺昕 2000 型	AIZFBH106007	/	
	滴定管	50 ml	/	检定合格	

表 40 参加方法验证的实验室主要试剂使用情况

验证单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方 法	备注
国家海洋环境监测中 心	碘标准标准溶液	坛墨；500 ml；0.05 mol/L	无	
	硫代硫酸钠	科密欧；500 g；GR	无	
	重铬酸钾标准溶液	坛墨；500 ml；0.5000 mol/L	无	
	硫化物标准溶液	环保部；20 ml；100 mg/L	无	
	盐酸	科密欧；500 ml；GR	无	
	硫酸	科密欧；500 ml；GR	无	
	氢氧化钠	沪试；500 g；AR	无	
	乙酸锌	科密欧；500 g；AR	无	
	碳酸钠	科密欧；500 g；GR	无	
	抗坏血酸	沪试；500 g；AR	无	
	乙二胺四乙酸二钠	沪试；500 g；AR	无	
	甲醛	顺天；500 ml；AR	无	
	磺胺	沪试；500 g；AR	无	
可溶性淀粉	科密欧；500 g；AR	无		
海南省生态环境监测 中心	硫化物标准溶液	坛墨；20 ml；100 mg/L、 坛墨；20 ml；1000 mg/L	无	
	硫代硫酸钠标准溶液	鸿蒙；500 ml；0.01000 mol/L 鸿蒙；500 ml；0.05034 mol/L	无	
	碘标准溶液	博林达；500 ml；0.05 mol/L	无	
	重铬酸钾标准溶液	坛墨；500 ml；0.5000 mol/L		

验证单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
	石英砂	科密欧; 500 g; AR	无	
	磺胺	麦克林; 500 g; AR	无	
	盐酸	西陇科学; 500 ml; GR	无	
	硫酸	广州化学; 500 ml; GR	无	
	氢氧化钠	科密欧; 500 g; GR	无	
	乙酸锌	广州化学; 500 g; AR	无	
	可溶淀粉	广州化学; 500 g; AR	无	
	抗坏血酸	科密欧; 25 g; GR	无	
	乙二胺四乙酸二钠	麦克林; 500 g; GR	无	
陕西省环境监测中心 站	硫化物标准溶液	环保部; 20 ml; 100 mg/L	无	
	硫代硫酸钠标液	坛墨; 500 ml; 0.1003 mol/L 坛墨; 500 ml; 0.5014 mol/L	无	
	碘标准溶液	坛墨; 500 ml; 0.01007 mol/L 坛墨; 500 ml; 0.1004 mol/L	无	
	重铬酸钾标准溶液	坛墨; 500 ml; 0.5000 mol/L	无	
	盐酸	科密欧; 500 ml; GR	无	
	硫酸	科密欧; 500 ml; GR	无	
	乙酸锌	国药; 500 g; AR	无	
	抗坏血酸	国药; 25 g; AR	无	
	乙二胺四乙酸二钠	国药; 250 g; AR	无	
	氢氧化钠	科密欧; 500 g; GR	无	
	可溶性淀粉	国药; 500 g; AR	无	
	重铬酸钾	科密欧; 100 g; 基准试剂	无	
	碳酸钠	科密欧; 500 g; GR	无	
	碘化钾	科密欧; 500 g; AR	无	
	氮气	≥99.99%	无	
	石英砂	国药; 500 g; AR	无	
西藏自治区生态环境 监测总站	硫化物标准溶液	坛墨; 20 ml; 100 mg/ml 坛墨; 20 ml; 1000 mg/ml	无	
	硫代硫酸钠标准溶液	坛墨; 500 ml; 0.1005 mol/L	无	
	碘标准溶液	坛墨; 500 ml; 1.002 mol/L	无	
	重铬酸钾标准溶液	坛墨; 500 ml; 0.5000 mol/L	无	
	氢氧化钠	永华化学; 500; AR	无	
	乙酸锌	国药; 500 g; AR	无	
	乙二胺四乙酸二钠	国药; 500 g; AR	无	
	抗坏血酸	泰坦; 500 g; AR	无	
	可溶性淀粉	国药; 500 g; AR	无	
	盐酸	国药; 500 ml; GR	无	
	硫酸	国药; 500 ml; GR	无	
	石英砂	国药; 500 g; AR	无	
	磺胺	国药; 100 g; AR	无	
	甲醛溶液	永华; 500 ml; AR	无	
江苏省连云港环境监 测中心	硫化物标准溶液	环保部; 20 ml; 100 mg/L	无	
	碘标准溶液	鸿蒙; 500 ml; 0.05 mol/L	无	
	硫代硫酸钠标准溶液	鸿蒙; 500 ml; 0.05009 mol/L 坛墨; 500 ml; 0.1008 mol/L 坛墨; 500 ml; 0.5019mol/L	无	

验证单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
	重铬酸钾标准溶液	坛墨；500 ml；0.5000 mol/L	无	
	氢氧化钠	国药；500 g；AR	无	
	抗坏血酸	上海凌峰；500g；AR	无	
	乙酸锌	国药；500 g；AR	无	
	硫酸	国药；500 ml；AR	无	
	盐酸	南京化学试剂；2.5 L；AR	无	
	可溶淀粉	沪试；500 g；AR	无	
	乙二胺四乙酸二钠盐	麦克林；500g；99.9%	无	
	石英砂	科密欧；500 g；AR	无	
	甲醛溶液	国药；500 ml；AR	无	
江苏康达检测技术股份有限公司	碘	金城；500 ml；GR	无	
	硫代硫酸钠	科密欧；500 g；GR	无	
	碘化钾	科密欧；500 g；AR	无	
	硫化钠	科密欧；500 g；AR	无	
	重铬酸钾标准溶液	坛墨；500 ml；0.5000 mol/L	无	
	碳酸钠	科密欧；500 g；GR	无	
	石英砂	科密欧；500 g；AR	无	
	甲醛溶液	科密欧；250 ml；AR	无	
	盐酸	科密欧；500 ml；GR	无	
	硫酸	科密欧；500 ml；GR	无	
	氢氧化钠	沪试；500 g；AR	无	
	乙酸锌	科密欧；500 g；AR	无	
	可溶淀粉	沪试；500 g；AR	无	
	抗坏血酸	沪试；500 g；AR	无	
	乙二胺四乙酸二钠盐	顺天；500 g；AR	无	

7.1.2 方法验证样品

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）的规定，组织 6 家实验室进行方法验证。由于硫化物样品保存时间短，统一发放实际样品无统计意义，实际样品由验证单位采集当地代表性土壤和沉积物鲜样，具体验证样品情况如表 41。

表 41 各验证单位验证样品情况

实验室序号	土壤样品	沉积物样品 1	沉积物样品 2
1	大连沙河口区-黄壤	大连凌水河-河流沉积物	大连凌水湾-近岸海域海洋沉积物
2	海南省三亚市崖州区南山村-砖红壤	海南省海口市秀英区东山镇后黎村南渡江-河流沉积物	海南省万宁市和乐镇小海-海洋沉积物
3	陕西省延安市黄陵县-褐土	陕西省渭南市富平县-河流沉积物	陕西省韩城市-河流沉积物

4	西藏自治区拉萨市墨竹工卡县-黄壤	西藏自治区拉萨市墨竹工卡县-拉萨河流沉积物	西藏自治区拉萨市墨竹工卡县-河流沉积物
5	连云港赣榆区-黄壤	连云港善后河-河流沉积物	连云港朱圩-入海口沉积物
6	江苏省苏州市工业园区-黄壤	苏州市工业园区吴淞江-河流沉积物	江苏省苏州市工业园区-湖泊沉积物

7.1.3 检出限

(1) 根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)附录 A 中 A.1.1 方法检出限的一般确定方法,按照样品分析的全部步骤,对浓度值为估计方法检出限值 3~5 倍的空白样品进行 7 次平行测定,计算 7 次测定的标准偏差 S ,参考 GB/T 6379,剔除离群值后,检出限 $MDL = S \times t_{(n-1, 0.99)}$,其中: $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值, n 为重复分析的样品数。 $t_{(6, 0.99)} = 3.143$ 。

(2) 根据实验室内验证数据,称取空白石英砂 20 g (精确至 0.01 g) 共 7 份,加入适量硫化物标准使用液,预估加标浓度为 2.0 mg/kg,平行 7 份,按照上述确定的方法进行测定,统计计算方法检出限。

7.1.4 方法测定下限

按照 HJ 168—2020 的规定,以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

7.1.5 方法精密度

按照 HJ 168—2020 的有关规定,用标准溶液和实际样品进行实验室间的方法精密度验证,具体验证方案为:

(1) 各验证单位对空白石英砂进行 10 mg/kg、100 mg/kg 和 200 mg/kg 的硫化物加标测定,每个浓度平行测定 6 个样品,验证方法精密度。对 6 家实验室测定结果进行统计,分别计算不同浓度空白加标样品加标浓度的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

(2) 各验证单位用当地实际样品进行试验,当实际样品浓度无法达到中浓度和高浓度水平时,对非统一土壤样品进行 10 mg/kg 和 50 mg/kg 的硫化物加标测定,对非统一沉积物样品进行 50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg 和 600 mg/kg 的硫化物加标测定,验证方法精密度。由各验证实验室进行分析测试,每个浓度平行测定 6 个样品。对 6 家实验室测定结果进行统计,分别计算不同浓度实际样品浓度平均值、实际样品加标浓度平均值、标准偏差和相对标准偏差。

7.1.6 方法正确度

(1) 各验证单位对空白石英砂进行 10 mg/kg、100 mg/kg 和 200 mg/kg 的硫化物加标测定,每个浓度平行测定 6 个样品,验证方法正确度。对 6 家实验室测定结果进行统计,分别计算不同浓度空白加标样品加标浓度的平均值、加标回收率,统计加标回收率范围和最终值,给出最终回收率控制要求范围。

(2) 各验证单位用当地实际样品进行试验, 对非统一土壤样品进行 10 mg/kg 和 50 mg/kg 的硫化物加标测定, 对非统一沉积物样品进行 50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg 和 600 mg/kg 的硫化物加标测定, 验证方法正确度。由各验证实验室进行分析测试, 每个浓度平行测定 6 个样品, 对 6 家实验室测定结果进行统计, 分别计算不同实际样品浓度平均值、实际样品加标浓度平均值、加标回收率, 统计加标回收率范围, 给出最终回收率控制要求范围。

7.2 方法验证过程

向 6 家验证单位提供方法验证方法、方法验证作业指导书、标准草案、验证报告格式, 对参加验证的技术人员进行培训, 讲解操作要点, 解答疑问, 保证方法验证工作进行顺利。

(1) 进行方法验证报告数据统计时, 在实际样品精密度统计时低于方法测定下限的未进行统计, 其他所有数据的异常值检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行, 在统计分析时未发现异常值, 所有数据全部采用。

(2) 方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。详细结果见附件一《方法验证报告》。

7.3 方法验证结论

7.3.1 检出限及测定下限

6 家实验室分别对加标浓度为 2.0 mg/kg 的空白石英砂加标样品按照《土壤和沉积物硫化物的测定 碘量法》中样品分析的全部步骤进行处理和测试, 计算 $n=7$ 次平行测定的标准偏差, 按照 HJ 168—2020 中检出限的验证要求, 6 家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证。

通过对 6 家验证实验室对硫化物检出限数据进行汇总, 当取样量为 20g 时, 用酸化-吹气-吸收方式的方法检出限为 1 mg/kg, 测定下限为 4 mg/kg; 用酸化-蒸馏-吸收方式的方法检出限为 0.8 mg/kg, 测定下限为 3.2 mg/kg。

综上, 确定本方法检出限为取样量为 20.0 g 时, 方法检出限为 1 mg/kg, 测定下限为 4 mg/kg。

7.3.2 准确度

(1) 精密度

6 家实验室分别对硫化物加标浓度为 10 mg/kg、100 mg/kg 和 200 mg/kg 的空白加标样品重复测定 6 次, 实验室内相对标准偏差分别为 3.9%~14%、3.8%~8.5%和 3.4%~6.5%; 重复性限分别为 2 mg/kg、14 mg/kg 和 22 mg/kg; 再现性限分别为 2 mg/kg、16 mg/kg 和 38 mg/kg。

6 家实验室分别对硫化物加标 10 mg/kg 和 50 mg/kg 的非统一土壤样品重复测定 6 次, 实验室内相对标准偏差为 5.3%~12%和 6.1%~9.3%。

6 家实验室分别对硫化物加标 50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg 和 600 mg/kg 的非统一沉积物样品重复测定 6 次, 实验室内相对标准偏差为 3.5%~9.8%、2.7%~7.5%、1.4%~8.1%和 1.3%~6.5%。

6家实验室分别对浓度为5 mg/kg~6 mg/kg的非统一土壤样品重复测定6次,实验室内相对标准偏差为8.0%~8.9%。6家实验室分别对浓度为5 mg/kg~259 mg/kg的非统一沉积物样品重复测定6次,实验室内相对标准偏差为2.1%~16%。

(2) 正确度

6家实验室分别对硫化物加标浓度为10 mg/kg、100 mg/kg和200 mg/kg的空白加标样品重复测定6次,加标回收率范围分别为71.9%~87.7%、79.3%~88.5%和78.0%~95.6%,加标回收率最终值分别为81.6%±11.6%、83.5%±7.4%和85.3%±12.2%。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为10 mg/kg和50 mg/kg的非统一土壤样品重复测定6次,加标回收率范围分别为69.8%~81.3%和69.0%~80.5%。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg和600 mg/kg的非统一沉积物样品重复测定6次,加标回收率范围分别为67.4%~84.6%、67.4%~93.5%、67.0%~83.0%和71.1%~78.9%。

8 与开题报告的差异说明

无。

9 标准实施建议

本标准可用于土壤和沉积物中硫化物的测定,测定浓度范围可满足《海洋沉积物质量》(GB 18668—2002)要求,本标准发布实施后,可与已有实验室监测标准形成互补,为生态环境管理提供技术支撑。

10 参考文献

- [1] 黄昌勇. 面向21世纪课程教材 土壤学[M]. 中国农业出版社, 2000.
- [2] 单孝全, 陈斌. 土壤和河流沉积物中硫的形态分析[J]. 环境科学学报, 1991, 11(002):172-177.
- [3] 匡华成, 赵哲, 杨洪彪. 土壤中硫化物的分析方法研究[J]. 中国无机分析化学, 2016, 6(4):11-11.
- [4] 李红阳, 牛树银. 常见硫化物的氧化作用及其环境效应[J]. 北京地质, 2001(02):6-11.
- [5] 李凌波, 郭兵兵, 刘忠生. 炼油厂恶臭污染源综合监测与评价 II. 污染源分级与排放评估[J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(2):77-83.
- [6] 王旭江, 周则飞. 炼油厂碱渣恶臭污染的治理[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(7):4.
- [7] 刘楠楠, 林星杰, 苗雨, 等. 某铅锌冶炼企业搬迁遗留场地周边土壤镉污染特征及环境风险评估[C]. 中国环境科学学会学术年会. 2016.
- [8] 韩丰磊, 李婷, 孙慧, 等. 废弃石化用地土壤和地下水污染调查与评估[J]. 土壤通报, 2020(5):51-58.
- [9] 朱光旭. 首钢搬迁遗留场地及周边土壤重金属污染评价及淋洗修复研究[D]. 中国科学院

研究生部, 2014.

- [10] 黄香利. 胶州湾沉积物中硫形态及早期成岩作用[D]. 中国海洋大学, 2015.
- [11] 蒲晓强. 中国边缘海典型海域沉积物早期成岩过程中硫的循环[D]. 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2005.
- [12] 何前锋, 吕雁. 亚甲基蓝分光光度法测定土壤中硫化物[J]. 安徽化工, 2002, 28(003):52-53.
- [13] 于建伟, 李宗来, 曹楠, 等. 无锡市饮用水臭味突发事件致嗅原因及潜在问题分析[J]. 环境科学学报, 2007, 27(11):1771-1777.
- [14] 宋进喜, 李金成, 王晓蓉, 等. 太湖梅梁湾沉积物中酸挥发性硫化物垂直变化特征研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(002):271-274.
- [15] 付晓青. 土壤中硫化物的分析方法研究[J]. 化工设计通讯, 2019(1):210.
- [16] 池勇志, 李亚新. 硫化物的危害与治理进展[J]. 天津城建大学学报, 2001, 007(002):105-108.
- [17] 睦光华, 李建军, 孙国萍. 城市污水处理厂恶臭污染源调查与研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(3):399-402.
- [18] HJ 1226-2021, 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法[S].
- [19] HJ 833-2017, 土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法[S].
- [20] GB17378.5-2007, 海洋监测规范 第 5 部分: 沉积物分析[S]. 中国标准出版社, 2008.
- [21] 国家环保总局《水和废水监测分析方法方法》编委会. 水和废水监测分析方法方法(第三版)[M]. 中国环境科学出版社, 1989.
- [22] EPA Method 9030B, Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides: Distillation[S].
- [23] EPA Method 9031, Extractable Sulfides[S].
- [24] EPA Method 9034, Titrimetric Procedure for Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides[S].
- [25] 李艳荣. 水和土壤中硫化物分析方法的对比研究[J]. 环境研究与监测, 2018, 31(1):27-30.
- [26] 王慧丽. 流动分析法测定水中硫化物[J]. 福建分析测试, 2007, (02):98-100.
- [27] 傅云娜. 吹气预富集-离子选择电极法测定海洋沉积物中的硫化物[J]. 海洋环境科学, 1990(3):74-78.
- [28] 蒋奕雄, 崔利峰, 凌伟专, 等. 福建省重要江河沉积环境硫化物状况调查[J]. 海峡科学, 2017(3):11-13.
- [29] 张建乐, 张秋丰, 石沛民. 秦皇岛港底质污染状况初探[J]. 海洋通报, 1999, 18(6):89-92.
- [30] 李力, 王小静, 刘季花. 沉积物中酸可挥发性硫化物的分析方法研究. 海洋与湖沼, 2015, 46(1):96-101.
- [31] 邱昌莲. 土壤中硫化物测定方法的改进[J]. 中国公共卫生, 1992, 8(12): 549-550.
- [32] 黄久清. 底质中硫化物测定保存剂加量的探讨[J]. 环境保护, 1997(5): 20-21.
- [33] 李纪云. 土壤中硫化物预处理方法的改进[J]. 油气田环境保护, 2000(02):28-30.
- [34] 霍文毅, 李全丰, 马锡年, 等. 胶州湾养殖海区沉积物中酸可挥发性硫的研究[J]. 地理科学, 21(2):135-139.
- [35] Cornwell J C, J W Morse. The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediment[J]. Mar.Chem, 1987(22):193-206.

附件

方法验证报告

方法名称： 土壤和沉积物 硫化物的测定 碘量法

项目承担单位： 江苏省环境监测中心

验证单位： 国家海洋环境监测中心、海南省生态环境监测中心、陕西省环
境监测中心站、西藏自治区生态环境监测总站、江苏省连云港
环境监测中心、江苏康达检测技术股份有限公司

项目负责人及职称： 李娟（研究员级高级工程师）

通讯地址及电话： 江苏省南京市建邺区中和路 100 号 电话： 025-69586366

报告编写人及职称： 付丹（工程师）

报告日期： 2023 年 12 月 8 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）的要求，组织 6 家有 CMA 资质的实验室进行方法验证。其实实验室 1 为国家海洋环境监测中心、实验室 2 为海南省生态环境监测中心、实验室 3 为陕西省环境监测中心站、实验室 4 为西藏自治区生态环境监测总站、实验室 5 为江苏省连云港环境监测中心、实验室 6 为江苏康达检测技术股份有限公司。各实验室基本情况如下。

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
国家海洋环境监测中心	赵文奎	男	52	高级工程师	给水排水	29
	张骁	女	32	助理工程师	海洋化学	3
	姚文君	女	33	工程师	环境科学与工程	7
	金太锬	男	25	助理工程师	化学	1
海南省生态环境监测中心	李春芳	女	32	助理工程师	食品科学与工程	3
	莫孙伟	男	34	工程师	化学	7
	钟悦	女	23	助理工程师	生物技术	2
	陈琴放	女	27	助理工程师	环境科学与工程	2
陕西省环境监测中心站	郭晋君	女	38	高级工程师	环境工程	12
	田渭花	女	38	高级工程师	分析化学	12
	周弛	男	40	高级工程师	分析化学	14
西藏自治区生态环境监测总站	索娜卓嘎	女	38	高级工程师	化学	15
	袁跃甫	男	31	工程师	环境工程	6
江苏省连云港环境监测中心	张丽	女	49	高级工程师	化学工程与工艺	27
	姚瑶	女	37	副高	环境工程	8
	李红	女	48	工程师	精细化工	26
	孙洁	女	30	助工	化学工程与工艺	6
江苏康达检测技术股份有限公司	高晨	女	32	工程师	环境工程	9
	汪燕南	女	31	工程师	环境科学	5
	侯利文	男	27	助理工程师	工业环保与安全技术	5

附表 1-2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
国家海洋环境监测中心	土壤硫化物酸化吹气仪	TTL-6HS	S180010	/	
	智能一体化蒸馏仪	ST106-3RW	ZY2020000189	/	
	数字滴定器	25 ml	20K62389	检定合格	
	数字滴定器	25 ml	20K62367	检定合格	
海南省生态环境监测中心	智能一体蒸馏仪	ST106-3RW	ST106-3RW-C2-20220523-63-0940	/	
	硫化物酸化吹脱系统	ST201A1	ST201A1-C4-20220528-61-1019	/	
	电子滴定仪	50 ml	21J42711	检定合格	
	电子滴定仪	50 ml	18F61488	检定合格	
陕西省环境监测中心站	硫化物酸化吹气仪	TTL-HS	50918350	/	
	智能一体化蒸馏仪	STEHDB106-3RW	20170322-001-1600	/	
	分析天平	BS210	15036881	检定合格	
	滴定管	50 ml	/	检定合格	
西藏自治区生态环	德合创睿自动蒸馏仪	DH5160	516020220701	/	

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
境监测总站	电子天平	奥豪斯	AX223ZH	检定合格	
	滴定管	50 ml	/	检定合格	
	酸化-吹气仪	自组	/	/	
江苏省连云港环境监测中心	智能一体化蒸馏仪	ST106-3RW	20170920-29-1230	/	
	硫化物酸化吹气仪	ST201A	20220811002	/	
	滴定管	50 ml	/	检定合格	
江苏康达检测技术股份有限公司	氢酚加热仪	KDM-2	/	/	
	硫化物酸化吹气仪	顺昕 2000 型	AIZFBH106007	/	
	滴定管	50 ml	/	检定合格	

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
国家海洋环境监测中心	碘标准标准溶液	坛墨；500 ml；0.05 mol/L	无	
	硫代硫酸钠	科密欧；500 g；AR	无	
	重铬酸钾标准溶液	坛墨；500 ml；0.5000 mol/L	无	
	硫化物标准溶液	环保部；20 ml；100 mg/L	无	
	盐酸	科密欧；500 ml；GR	无	
	硫酸	科密欧；500 ml；GR	无	
	氢氧化钠	沪试；500 g；AR	无	
	乙酸锌	科密欧；500 g；AR	无	
	碳酸钠	科密欧；500 g；GR	无	
	抗坏血酸	沪试；500 g；AR	无	
	乙二胺四乙酸二钠	沪试；500 g；AR	无	
	甲醛	顺天；500 ml；AR	无	
	磺胺	沪试；500 g；AR	无	
	可溶性淀粉	科密欧；500 g；AR	无	
海南省生态环境监测中心	硫化物标准溶液	坛墨；20 ml；100 mg/L、坛墨；20 ml；1000 mg/L	无	
	硫代硫酸钠标准溶液	鸿蒙；500 ml；0.01000 mol/L 鸿蒙；500 ml；0.05034 mol/L	无	
	碘标准溶液	博林达；500 ml；0.05 mol/L	无	
	重铬酸钾标准溶液	坛墨；500 ml；0.5000 mol/L		
	石英砂	科密欧；500 g；AR	无	
	磺胺	麦克林；500 g；AR	无	
	盐酸	西陇科学；500 ml；GR	无	
	硫酸	广州化学；500 ml；GR	无	
	氢氧化钠	科密欧；500 g；GR	无	
	乙酸锌	广州化学；500 g；AR	无	
	可溶淀粉	广州化学；500 g；AR	无	
抗坏血酸	科密欧；25 g；GR	无		
乙二胺四乙酸二钠	麦克林；500 g；GR	无		
陕西省环境监测中心	硫化物标准溶液	环保部；20 ml；100 mg/L	无	

验证单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
站	硫代硫酸钠标液	坛墨；500 ml；0.1003 mol/L 坛墨；500 ml；0.5014 mol/L	无	
	碘标准溶液	坛墨；500 ml；0.01007 mol/L 坛墨；500 ml；0.1004 mol/L	无	
	重铬酸钾标准溶液	坛墨；500 ml；0.5000 mol/L	无	
	盐酸	科密欧；500 ml；GR	无	
	硫酸	科密欧；500 ml；GR	无	
	乙酸锌	国药；500 g；AR	无	
	抗坏血酸	国药；25 g；AR	无	
	乙二胺四乙酸二钠	国药；250 g；AR	无	
	氢氧化钠	科密欧；500 g；GR	无	
	可溶性淀粉	国药；500 g；AR	无	
	重铬酸钾	科密欧；100 g；基准试剂	无	
	碳酸钠	科密欧；500 g；GR	无	
	碘化钾	科密欧；500 g；AR	无	
	氮气	≥99.99%	无	
	石英砂	国药；500 g；AR	无	
	西藏自治区生态环境 监测总站	硫化物标准溶液	坛墨；20 ml；100 mg/ml 坛墨；20 ml；1000 mg/ml	无
硫代硫酸钠标准溶液		坛墨；500 ml；0.1005 mol/L	无	
碘标准溶液		坛墨；500 ml；1.002 mol/L	无	
重铬酸钾标准溶液		坛墨；500 ml；0.5000 mol/L	无	
氢氧化钠		永华化学；500；AR	无	
乙酸锌		国药；500 g；AR	无	
乙二胺四乙酸二钠		国药；500 g；AR	无	
抗坏血酸		泰坦；500 g；AR	无	
可溶性淀粉		国药；500 g；AR	无	
盐酸		国药；500 ml；GR	无	
硫酸		国药；500 ml；GR	无	
石英砂		国药；500 g；AR	无	
磺胺		国药；100 g；AR	无	
甲醛溶液		永华；500 ml；AR	无	
江苏省连云港环境监 测中心	硫化物标准溶液	环保部；20 ml；100 mg/L	无	
	碘标准溶液	鸿蒙；500 ml；0.05 mol/L	无	
	硫代硫酸钠标准溶液	鸿蒙；500 ml；0.05009 mol/L 坛墨；500 ml；0.1008 mol/L 坛墨；500 ml；0.5019mol/L	无	
	重铬酸钾标准溶液	坛墨；500 ml；0.5000 mol/L	无	
	氢氧化钠	国药；500 g；AR	无	
	抗坏血酸	上海凌峰；500g；AR	无	
	乙酸锌	国药；500 g；AR	无	
	硫酸	国药；500 ml；AR	无	
	盐酸	南京化学试剂；2.5 L；AR	无	
	可溶淀粉	沪试；500 g；AR	无	
	乙二胺四乙酸二钠盐	麦克林；500g；99.9%	无	
	石英砂	科密欧；500 g；AR	无	

验证单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
江苏康达检测技术股份有限公司	甲醛溶液	国药; 500 ml; AR	无	
	碘	金城; 500 ml; GR	无	
	硫代硫酸钠	科密欧; 500 g; GR	无	
	碘化钾	科密欧; 500 g; AR	无	
	硫化钠	科密欧; 500 g; AR	无	
	重铬酸钾标准溶液	坛墨; 500 ml; 0.5000 mol/L	无	
	无水碳酸钠	科密欧; 500 g; GR	无	
	石英砂	科密欧; 500 g; AR	无	
	甲醛溶液	科密欧; 250 ml; AR	无	
	盐酸	科密欧; 500 ml; GR	无	
	硫酸	科密欧; 500 ml; GR	无	
	氢氧化钠	沪试; 500 g; AR	无	
	乙酸锌	科密欧; 500 g; AR	无	
	可溶性淀粉	沪试; 500 g; AR	无	
	抗坏血酸	沪试; 500 g; AR	无	
	乙二胺四乙酸二钠盐	顺天; 500 g; AR	无	

附表 1-4 各验证单位验证样品情况

实验室序号	土壤样品	沉积物样品 1	沉积物样品 2
1	大连沙河口区-黄壤	大连凌水河-河流沉积物	大连凌水湾-近岸海域海洋沉积物
2	海南省三亚市崖州区南山村-砖红壤	海南省海口市秀英区东山镇后黎村南渡江-河流沉积物	海南省万宁市和乐镇小海-海洋沉积物
3	陕西省延安市黄陵县-褐土	陕西省渭南市富平县-河流沉积物	陕西省韩城市-河流沉积物
4	西藏自治区拉萨市墨竹工卡县-黄壤	西藏自治区拉萨市墨竹工卡县-拉萨河流沉积物	西藏自治区拉萨市墨竹工卡县-河流沉积物
5	连云港赣榆区-黄壤	连云港善后河-河流沉积物	连云港朱圩-入海口沉积物
6	江苏省苏州市工业园区-黄壤	苏州市工业园区吴淞江-河流沉积物	江苏省苏州市工业园区-湖泊沉积物

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）附录 A.1.1 方法检出限确定的要求，对浓度值或含量为接近方法检出限值 3~5 倍的样品进行重复测定，按照样品全部分析步骤，重复 n ($n \geq 7$) 次空白加标实验，计算平行测定的标准偏差，按 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算方法检出限。取 6 家实验室计算的检出限最大值作为方法检出限。仪器检出限为以滴定用 0.05 ml 硫代硫酸钠溶液计算所获得的检出限。6 家验证单位方法检出限和测定下限测试数据见附表 1-5~附表 1-10。

附表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

测试单位：____ 国家海洋环境监测中心 ____

测试日期：2023 年 3 月 15 日~2023 年 3 月 17 日

平行样品编号		吹气测定结果	蒸馏测定结果	备注
测定结果 (mg/kg)	1	1.97	1.54	
	2	2.54	1.62	
	3	2.54	1.86	
	4	2.63	2.18	
	5	1.89	2.02	
	6	2.22	1.54	
	7	1.97	1.70	
平均值 (mg/kg)		2.26	1.78	
标准偏差 (mg/kg)		0.16	0.25	
<i>t</i> 值		3.143	3.143	
计算的方法检出限 (mg/kg)		1.0	0.8	
仪器检出限 (mg/kg)		0.4	0.4	
方法检出限 (mg/kg)		1 (取计算方法检出限较大值)		
测定下限 (mg/kg)		4		

附表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

测试单位：____ 海南省生态环境监测中心 ____

测试日期：2023 年 2 月 13 日~2023 年 2 月 14 日

平行样品编号		吹气测定结果	蒸馏测定结果	备注
测定结果 (mg/kg)	1	2.24	2.16	/
	2	2.00	1.92	/
	3	2.08	2.16	/
	4	2.32	1.92	/
	5	1.92	2.00	/
	6	1.92	2.23	/
	7	2.16	2.08	/
平均值 (mg/kg)		2.09	2.07	/
标准偏差 (mg/kg)		0.16	0.12	/
<i>t</i> 值		3.143	3.143	/
计算的方法检出限 (mg/kg)		0.5	0.4	/
仪器检出限 (mg/kg)		0.4	0.4	/
方法检出限 (mg/kg)		0.5 (取计算方法检出限较大值)		/
测定下限 (mg/kg)		2.0		/

附表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

测试单位：____ 陕西省环境监测中心站 ____

测试日期：2023年2月15日~2023年2月18日

平行样品编号		吹气测定结果	蒸馏测定结果	备注
测定结果 (mg/kg)	1	1.85	1.85	/
	2	2.17	2.09	/
	3	2.33	2.17	/
	4	1.93	2.25	/
	5	2.00	2.09	/
	6	2.17	1.93	/
	7	2.00	2.17	/
平均值 (mg/kg)		2.06	2.08	/
标准偏差 (mg/kg)		0.17	0.14	/
t 值		3.143	3.143	/
计算的方法检出限 (mg/kg)		0.6	0.5	/
仪器检出限 (mg/kg)		0.5	0.5	/
方法检出限 (mg/kg)		0.6 (取计算方法检出限较大值)		/
测定下限 (mg/kg)		2.4		/

附表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

测试单位：西藏自治区生态环境监测总站

测试日期：2023年2月15日~2023年2月17日

平行样品编号		吹气测定结果	蒸馏测定结果	备注
测定结果 (mg/kg)	1	2.00	2.09	
	2	2.48	2.33	
	3	2.00	2.06	
	4	2.24	2.36	
	5	2.24	2.02	
	6	2.40	2.14	
	7	2.24	2.15	
平均值 (mg/kg)		2.27	2.16	
标准偏差 (mg/kg)		0.18	0.13	
t 值		3.143	3.143	
计算的方法检出限 (mg/kg)		0.6	0.5	
仪器检出限 (mg/kg)		0.4	0.4	
方法检出限 (mg/kg)		0.6 (取计算方法检出限较大值)		
测定下限 (mg/kg)		2.4		

附表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

测试单位：江苏省连云港环境监测中心

测试日期：2022年6月29日~2022年7月1日

平行样品编号		吹气测定结果	蒸馏测定结果	备注
测定结果 (mg/kg)	1	1.29	1.78	
	2	1.62	2.18	

平行样品编号	吹气测定结果	蒸馏测定结果	备注
3	1.62	1.78	
4	1.86	2.18	
5	1.62	1.78	
6	1.86	1.78	
7	1.86	1.62	
平均值 (mg/kg)	1.68	1.87	
标准偏差 (mg/kg)	0.21	0.22	
<i>t</i> 值	3.143	3.143	
计算的方法检出限 (mg/kg)	0.7	0.7	
仪器检出限 (mg/kg)	0.4	0.4	
方法检出限 (mg/kg)	0.7 (取计算方法检出限较大值)		
测定下限 (mg/kg)	2.8		

附表 1-10 方法检出限、测定下限测试数据表

测试单位: 江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期: 2022年6月28日~2022年7月15日

平行样品编号	吹气测定结果	蒸馏测定结果	备注	
测定结果 (mg/kg)	1	1.45	1.66	/
	2	1.45	1.66	/
	3	1.45	2.08	/
	4	1.45	1.99	/
	5	1.45	1.66	/
	6	1.13	1.66	/
	7	1.13	1.66	/
	8	1.45	1.83	/
平均值 (mg/kg)	1.37	1.78	/	
标准偏差 (mg/kg)	0.15	0.18	/	
<i>t</i> 值	2.998	2.998	/	
计算的方法检出限 (mg/kg)	0.5	0.6	/	
仪器检出限 (mg/kg)	0.5	0.5	/	
方法检出限 (mg/kg)	0.6 (取计算方法检出限较大值)		/	
测定下限 (mg/kg)	2.4		/	

1.3 方法精密度测试数据

按照 HJ 168—2020 的有关规定, 用标准溶液和实际样品进行实验室间的方法精密度验证, 具体验证方案为:

6 家验证单位对空白石英砂进行 10 mg/kg、100 mg/kg 和 200 mg/kg 的硫化物加标测定, 每个浓度平行测定 6 个样品, 验证方法精密度。对 6 家实验室测定结果进行统计, 分别计算不同浓度空白加标样品加标浓度的平均值、标准偏差和相对标准偏差见附表 1-11~附表 1-16。

附表 1-11 空白加标精密度测试数据

测试单位：国家海洋环境监测中心

测试日期：2023 年 3 月 16 日~2023 年 3 月 22 日

平行号	试样（空白）		试样 (10 mg/kg)		试样 (100 mg/kg)		试样 (200 mg/kg)		
	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	
测定结果 (mg/kg)	1	/	/	6.95	6.29	73.6	80.5	187	190
	2	/	/	7.03	6.78	96.4	87.3	195	177
	3	/	/	8.11	7.44	95.3	76.7	206	191
	4	/	/	8.52	6.20	87.3	93.4	200	185
	5	/	/	7.36	6.37	91.5	79.7	186	182
	6	/	/	7.53	7.69	87.3	88.1	205	189
平均值 (mg/kg)		/	/	7.58	6.80	88.6	84.3	197	186
标准偏差 (mg/kg)		/	/	0.62	0.64	8.26	6.32	8.76	5.43
相对标准偏差 (%)		/	/	8.2	9.4	9.3	7.5	4.4	2.9

附表 1-12 空白加标精密度测试数据

测试单位：海南省生态环境监测中心

测试日期：2023 年 2 月 14 日~2023 年 2 月 17 日

平行号	试样（空白）		试样 (10 mg/kg)		试样 (100 mg/kg)		试样 (200 mg/kg)		
	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	
测定结果 (mg/kg)	1	/	/	8.84	9.17	90.3	91.3	189	162
	2	/	/	9.25	8.60	85.3	87.6	175	169
	3	/	/	9.01	8.76	84.1	88.8	185	171
	4	/	/	9.33	8.76	91.1	91.3	171	174
	5	/	/	8.35	8.44	83.3	90.9	181	169
	6	/	/	8.27	8.44	84.9	93.3	186	170
平均值 (mg/kg)		/	/	8.84	8.69	86.5	90.5	181	170
标准偏差 (mg/kg)		/	/	0.45	0.27	3.32	2.03	6.94	3.68
相对标准偏差 (%)		/	/	5.0	3.2	3.8	2.2	3.8	2.2

附表 1-13 空白加标精密度测试数据

测试单位：陕西省环境监测中心站

测试日期：2023 年 2 月 20 日~2023 年 2 月 24 日

平行号	试样（空白）		试样 (10 mg/kg)		试样 (100 mg/kg)		试样 (200 mg/kg)		
	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	
测定结果 (mg/kg)	1	/	/	7.24	8.84	85.6	84.4	155	164
	2	/	/	8.28	8.44	77.6	86.4	156	172
	3	/	/	7.87	9.16	76.4	80.8	154	167

平行号		试样（空白）		试样 （10 mg/kg）		试样 （100 mg/kg）		试样 （200 mg/kg）	
		吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏
	4	/	/	7.56	8.76	78.8	84.0	151	170
	5	/	/	7.31	8.60	87.6	90.4	138	167
	6	/	/	7.72	9.08	74.3	83.2	154	173
平均值（mg/kg）		/	/	7.66	8.81	80	84.9	151	169
标准偏差（mg/kg）		/	/	0.38	0.28	5.32	3.26	6.74	3.43
相对标准偏差（%）		/	/	5.0	3.1	6.6	3.8	4.5	2.0

附表 1-14 空白加标精密度测试数据

测试单位：西藏自治区生态环境监测总站

测试日期：2023年2月15日~2023年3月15日

平行号		试样（空白）		试样 （10 mg/kg）		试样 （100 mg/kg）		试样 （200 mg/kg）	
		吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏
测定结果 （mg/kg）	1	/	/	7.69	9.78	82.4	78.3	182	159
	2	/	/	6.73	7.37	77.1	89.2	168	171
	3	/	/	7.53	9.14	78.2	74.5	175	169
	4	/	/	7.53	8.50	71.3	77.4	165	176
	5	/	/	7.53	7.53	77.5	84.3	166	170
	6	/	/	9.14	8.82	78.4	83.1	170	170
平均值（mg/kg）		/	/	7.69	8.52	77.5	81.1	171	169
标准偏差（mg/kg）		/	/	0.79	0.93	3.58	5.38	6.47	5.40
相对标准偏差（%）		/	/	10.2	10.9	4.6	6.6	3.8	3.2

附表 1-15 空白加标精密度测试数据

测试单位：江苏省连云港环境监测中心

测试日期：2022年7月4日~2022年7月15日

平行号		试样（空白）		试样 （10 mg/kg）		试样 （100 mg/kg）		试样 （200 mg/kg）	
		吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏
测定结果 （mg/kg）	1	/	/	8.48	8.88	81.8	88.8	166	165
	2	/	/	8.24	9.29	82.8	92.1	176	174
	3	/	/	8.08	8.72	75.6	88.8	165	167
	4	/	/	8.72	8.88	85.6	81.8	178	173
	5	/	/	8.48	8.88	78.8	88.0	163	168
	6	/	/	8.72	9.05	86.8	86.8	161	176
平均值（mg/kg）		/	/	8.45	8.95	81.9	87.7	168	171
标准偏差（mg/kg）		/	/	0.26	0.20	4.19	3.39	7.08	4.42
相对标准偏差（%）		/	/	3.0	2.2	5.1	3.9	4.2	2.6

附表 1-16 空白加标精密度测试数据

测试单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2022年7月11日~2022年7月27日

平行号	试样（空白）		试样 (10 mg/kg)		试样 (100 mg/kg)		试样 (200 mg/kg)		
	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	
测定结果 (mg/kg)	1	/	/	8.32	6.97	81.7	75.8	149	164
	2	/	/	7.51	9.13	80.7	85.1	153	159
	3	/	/	6.71	9.80	77.7	79.8	163	166
	4	/	/	6.71	9.13	83.7	73.8	154	167
	5	/	/	7.51	8.30	81.5	76.2	156	173
	6	/	/	6.71	8.30	84.7	75.6	167	166
平均值 (mg/kg)		/	/	7.24	8.60	81.7	77.7	157	166
标准偏差 (mg/kg)		/	/	0.66	0.98	2.45	4.11	6.72	4.54
相对标准偏差 (%)		/	/	9.1	11.4	3.0	5.3	4.3	2.7

(2) 各验证单位用当地实际样品进行试验，当实际样品浓度无法达到中浓度和高浓度水平时，对非统一土壤样品进行 10 mg/kg 和 50 mg/kg 的硫化物加标测定，对非统一沉积物样品进行 50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg 和 600 mg/kg 的硫化物加标测定，验证方法精密密度。由各验证实验室进行分析测试，每个浓度平行测定 6 个样品。对 6 家实验室测定结果进行统计，分别计算不同浓度实际样品浓度平均值、实际样品加标浓度平均值、标准偏差和相对标准偏差。

土壤样品：6 家验证单位选择具有本地域代表性的土壤样品测定硫化物，同时进行硫化物加标 10 mg/kg 和 50 mg/kg 的土壤加标样品测定，每个浓度样品平行测定 6 次，计算浓度平均值、标准偏差、相对标准偏差，测试结果见附表 1-17~附表 1-22。

附表 1-17 土壤样品加标精密密度测试数据

测试单位：国家海洋环境监测中心

测试日期：2023年3月23日~2023年3月26日

平行号	土壤样品		加标 10 mg/kg		加标 50 mg/kg		
	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	
测定结果 (mg/kg)	1	3.55	3.62	7.65	6.85	43.7	38.4
	2	3.31	4.10	6.35	7.57	37.7	34.6
	3	2.50	3.70	7.25	6.53	43.1	33.9
	4	3.31	3.14	7.00	8.06	39.4	35.0
	5	4.60	3.06	6.60	6.69	42.4	37.6
	6	3.55	2.58	6.27	7.33	39.3	36.4
平均值 (mg/kg)		3.47	3.37	6.85	7.17	40.9	36.0
标准偏差 (mg/kg)		-	-	0.54	0.59	2.45	1.78
相对标准偏差 (%)		-	-	7.9	8.2	6.0	4.9

附表 1-18 土壤样品加标精密密度测试数据

测试单位：海南省生态环境监测中心

测试日期：2023年2月24日~2023年2月27日

平行号	土壤样品		加标 10 mg/kg		加标 50 mg/kg		
	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	
测定结果 (mg/kg)	1	2.65	3.95	11.1	12.1	40.5	45.8
	2	2.47	3.87	10.5	11.0	42.7	40.8
	3	2.65	3.55	9.20	11.7	42.1	50.1
	4	2.67	4.09	10.3	12.4	40.7	41.2
	5	2.97	3.44	10.0	12.2	41.5	42.0
	6	2.36	4.21	10.7	12.9	42.0	47.2
平均值 (mg/kg)		2.63	3.85	10.3	12.1	41.6	44.5
标准偏差 (mg/kg)		-	-	0.65	0.64	0.84	3.77
相对标准偏差 (%)		-	-	6.3	5.3	2.0	8.5

附表 1-19 土壤样品加标精密度测试数据

测试单位：陕西省环境监测中心站

测试日期：2023年3月13日~2023年3月17日

平行号	土壤样品		加标 10 mg/kg		加标 50 mg/kg		
	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	
测定结果 (mg/kg)	1	1.37	1.67	6.13	7.37	34.0	35.0
	2	1.05	1.61	7.34	7.05	31.2	36.0
	3	1.21	1.77	6.46	7.45	35.0	37.5
	4	1.37	1.85	6.30	7.13	30.5	37.9
	5	1.37	1.85	7.26	8.02	34.5	34.5
	6	1.21	1.53	6.62	7.45	34.3	37.0
平均值 (mg/kg)		1.26	1.71	6.68	7.41	33.2	36.3
标准偏差 (mg/kg)		-	-	0.50	0.34	1.90	1.38
相对标准偏差 (%)		-	-	7.5	4.6	5.7	3.8

附表 1-20 土壤样品加标精密度测试数据

测试单位：西藏自治区生态环境监测总站

测试日期：2023年2月15日~2023年3月15日

平行号	土壤样品		加标 10 mg/kg		加标 50 mg/kg		
	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	
测定结果 (mg/kg)	1	4.73	4.65	7.55	7.13	40.5	30.5
	2	5.85	5.61	6.15	8.58	34.6	30.1
	3	4.97	5.93	7.05	9.30	36.5	32.9
	4	5.55	5.77	5.35	6.09	33.3	30.1
	5	5.15	5.05	5.30	6.97	34.4	40.6
	6	4.65	5.29	6.50	7.77	38.2	32.4
平均值 (mg/kg)		5.15	5.38	6.32	7.64	36.2	32.8
标准偏差 (mg/kg)		0.47	0.48	0.90	1.16	2.72	4.03
相对标准偏差 (%)		9.1	9.0	14.3	15.2	7.5	12.3

附表 1-21 土壤样品加标精密度测试数据

测试单位：江苏省连云港环境监测中心

测试日期：2022 年 7 月 20 日~2022 年 8 月 2 日

平行号	土壤样品		加标 10 mg/kg		加标 50 mg/kg		
	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	
测定结果 (mg/kg)	1	0.40	0.97	7.83	8.56	40.6	43.4
	2	0.65	1.21	8.24	8.48	39.3	42.0
	3	0.40	0.97	7.83	8.32	38.8	41.8
	4	0.65	1.21	7.43	8.48	37.9	40.2
	5	0.81	1.45	8.48	7.43	36.8	39.6
	6	0.65	0.97	7.83	8.32	35.4	39.0
平均值 (mg/kg)		0.59	1.13	7.94	8.26	38.1	41.0
标准偏差 (mg/kg)		0.16	0.20	0.37	0.42	1.85	1.67
相对标准偏差 (%)		27.3	17.3	4.6	5.1	4.9	4.1

附表 1-22 土壤样品加标精密度测试数据

测试单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2022 年 12 月 5 日~2022 年 12 月 12 日

平行号	土壤样品		加标 10 mg/kg		加标 50 mg/kg		
	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	
测定结果 (mg/kg)	1	5.66	6.46	6.64	7.97	35.3	40.8
	2	6.06	5.66	7.04	9.27	31.7	40.4
	3	6.06	5.66	6.24	8.37	33.3	35.9
	4	5.66	6.46	5.84	7.57	30.9	33.5
	5	5.25	6.87	6.64	7.57	33.3	39.1
	6	6.46	5.66	6.64	7.97	30.1	36.7
平均值 (mg/kg)		5.86	6.13	6.51	8.12	32.4	37.7
标准偏差 (mg/kg)		0.43	0.54	0.42	0.64	2.0	2.9
相对标准偏差 (%)		7.3	8.8	6.4	7.9	5.9	7.6

沉积物样品：6 家验证单位选择具有本地域代表性的河流沉积物样品，同时进行硫化物加标 50 mg/kg 和 100 mg/kg 的河流沉积物加标样品测定，每个浓度样品平行测定 6 次，计算浓度平均值、标准偏差、相对标准偏差，测试结果见附表 1-23~附表 1-28。

附表 1-23 沉积物样品 1 加标精密度测试数据

测试单位：国家海洋环境监测中心

测试日期：2023 年 3 月 27 日~2023 年 3 月 27 日

平行号	沉积物样品 1		加标 50 mg/kg		加标 100 mg/kg	
	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏

平行号		沉积物样品 1		加标 50 mg/kg		加标 100 mg/kg	
		吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏
测定结果 (mg/kg)	1	17.1	17.0	34.3	34.6	94.8	85.9
	2	16.4	17.6	36.8	32.7	95.9	87.8
	3	18.2	15.9	36.4	33.7	98.9	81.5
	4	15.5	18.0	37.6	36.4	93.7	85.2
	5	17.6	16.5	34.6	35.8	97.0	91.9
	6	18.4	17.7	32.4	37.8	93.3	86.7
平均值 (mg/kg)		17.2	17.1	35.4	35.2	95.6	86.5
标准偏差 (mg/kg)		1.09	0.80	1.94	1.88	2.13	3.42
相对标准偏差 (%)		6.3	4.7	5.5	5.3	2.23	4.0

附表 1-24 沉积物样品 1 加标精密度测试数据

测试单位：海南省生态环境监测中心

测试日期：2023 年 2 月 28 日~2023 年 3 月 2 日

平行号		沉积物样品 1		加标 50 mg/kg		加标 100 mg/kg	
		吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏
测定结果 (mg/kg)	1	9.49	9.37	47.2	52.2	77.7	82.3
	2	8.67	10.4	44.8	47.1	78.9	90.3
	3	8.33	8.48	47.7	53.3	75.7	83.6
	4	8.00	10.1	47.0	53.0	81.6	91.8
	5	9.78	9.86	51.4	52.0	89.5	87.3
	6	8.53	9.70	46.6	47.0	84.4	89.5
平均值 (mg/kg)		8.80	9.66	47.4	50.8	81.3	87.5
标准偏差 (mg/kg)		0.69	0.68	2.16	2.92	5.03	3.80
相对标准偏差 (%)		7.9	7.0	4.6	5.8	6.2	4.4

附表 1-25 沉积物样品 1 加标精密度测试数据

测试单位：陕西省环境监测中心站

测试日期：2023 年 3 月 20 日~2023 年 3 月 24 日

平行号		沉积物样品 1		加标 50 mg/kg		加标 100 mg/kg	
		吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏
测定结果 (mg/kg)	1	2.33	2.57	31.81	34.58	64.01	65.38
	2	2.17	2.65	32.01	35.48	60.71	72.88
	3	1.93	2.89	30.11	35.68	71.61	71.38
	4	2.25	2.57	32.41	32.28	64.21	72.68
	5	1.85	2.33	31.31	35.68	64.51	67.78
	6	2.00	2.73	36.41	36.58	60.71	72.68
平均值 (mg/kg)		2.09	2.62	32.3	35.0	64.3	70.5
标准偏差 (mg/kg)		0.19	0.19	2.14	1.49	3.98	3.14
相对标准偏差 (%)		9.1	7.1	6.6	4.3	6.2	4.4

附表 1-26 沉积物样品 1 加标精密度测试数据

测试单位：西藏自治区生态环境监测总站

测试日期：2023 年 3 月 20 日~2023 年 3 月 24 日

平行号		沉积物样品 1		加标 50 mg/kg		加标 100 mg/kg	
		吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏
测定结果 (mg/kg)	1	37.3	35.7	32.5	43.3	76.9	97.0
	2	34.9	34.9	41.3	45.7	89.0	103
	3	34.9	30.9	37.7	53.3	80.2	105
	4	36.9	32.1	41.7	58.9	88.2	103
	5	32.1	39.3	34.1	36.5	106	88.6
	6	35.7	39.7	42.9	40.1	90.2	95.0
平均值 (mg/kg)		35.3	35.4	38.3	46.3	88.4	98.6
标准偏差 (mg/kg)		1.86	3.62	4.33	8.40	10.2	6.24
相对标准偏差 (%)		5.3	10.2	11.3	18.2	11.5	6.3

附表 1-27 沉积物样品 1 加标精密度测试数据

测试单位：江苏省连云港环境监测中心

测试日期：2022 年 8 月 4 日~2022 年 8 月 26 日

平行号		沉积物样品 1		加标 50 mg/kg		加标 100 mg/kg	
		吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏
测定结果 (mg/kg)	1	0.81	0.81	41.0	43.4	83.2	88.0
	2	1.21	1.45	39.9	41.0	85.6	86.6
	3	1.45	1.62	38.9	39.4	87.4	89.2
	4	0.97	1.78	37.8	37.6	81.8	85.0
	5	0.81	1.21	38.0	40.8	84.0	83.6
	6	1.21	1.62	40.8	43.2	83.6	87.2
平均值 (mg/kg)		1.08	1.41	39.4	40.9	84.3	86.6
标准偏差 (mg/kg)		0.26	0.36	1.38	2.22	1.96	2.04
相对标准偏差 (%)		23.9	25.1	3.5	5.4	2.3	2.4

附表 1-28 沉积物样品 1 加标精密度测试数据

测试单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2022 年 12 月 5 日~2022 年 12 月 12 日

平行号		沉积物样品 1		加标 50 mg/kg		加标 100 mg/kg	
		吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏
测定结果 (mg/kg)	1	17.8	14.5	40.1	35.7	84.8	79.9
	2	19.4	16.6	36.1	31.7	80.4	75.9
	3	17.0	17.4	38.1	33.7	82.8	86.4
	4	17.7	16.6	36.1	37.7	80.4	72.7
	5	18.6	17.0	38.1	41.7	76.3	84.4
	6	19.0	17.4	37.7	39.7	82.8	77.9

平行号	沉积物样品 1		加标 50 mg/kg		加标 100 mg/kg	
	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏
平均值 (mg/kg)	18.2	16.6	37.7	36.7	81.2	79.5
标准偏差 (mg/kg)	1.0	1.1	1.5	3.8	3.0	5.2
相对标准偏差 (%)	5.0	6.6	4.0	10.2	3.7	6.5

高浓度沉积物样品：6 家验证单位选择代表性海洋沉积物、河流沉积物和湖泊沉积物等硫化物含量较高的样品，同时进行硫化物加标 200 mg/kg 和 600 mg/kg 的沉积物加标样品测定，每个浓度样品平行测定 6 次，计算浓度平均值、标准偏差、相对标准偏差，测试结果见附表 1-29~附表 1-34。

附表 1-29 沉积物样品 2 加标精密度测试数据

测试单位：_____国家海洋环境监测中心_____

测试日期：2023 年 3 月 28 日~2023 年 3 月 28 日

平行号		沉积物样品 2		加标 200 mg/kg		加标 600 mg/kg	
		吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏
测定结果 (mg/kg)	1	84.7	75.9	120	126	416	408
	2	94.5	79.6	131	151	430	462
	3	97.5	71.1	134	129	406	456
	4	88.1	77.8	125	141	422	428
	5	91.1	76.7	145	136	415	438
	6	93.0	74.4	138	133	402	435
平均值 (mg/kg)		91.5	75.9	132	136	415	438
标准偏差 (mg/kg)		4.57	2.95	9.14	9.00	10.2	19.8
相对标准偏差 (%)		5.0	3.9	6.9	6.6	2.5	4.5

附表 1-30 沉积物样品 2 加标精密度测试数据

测试单位：_____海南省生态环境监测中心_____

测试日期：2023 年 3 月 7 日~2023 年 3 月 10 日

平行号		沉积物样品 2		加标 200 mg/kg		加标 600 mg/kg	
		吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏
测定结果 (mg/kg)	1	15.4	18.6	177	144	467	427
	2	16.1	15.5	186	160	440	451
	3	14.6	17.0	149	173	460	418
	4	16.3	16.3	178	175	455	425
	5	16.4	16.9	161	174	432	442
	6	16.1	18.3	164	171	459	455
平均值 (mg/kg)		15.8	17.1	169	166	452	436
标准偏差 (mg/kg)		0.70	1.18	13.4	12.3	13.3	15.1
相对标准偏差 (%)		4.4	6.9	8.0	7.4	3.0	3.5

附表 1-31 沉积物样品 2 加标精密度测试数据

测试单位：陕西省环境监测中心站

测试日期：2023年3月27日~2023年3月31日

平行号		沉积物样品 2		加标 200 mg/kg		加标 600 mg/kg	
		吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏
测定结果 (mg/kg)	1	22.8	27.1	130	150	418	484
	2	23.0	26.9	136	167	428	478
	3	23.1	25.8	141	156	417	484
	4	24.9	24.6	129	160	429	477
	5	25.6	24.7	133	159	412	472
	6	21.8	26.9	145	152	434	475
平均值 (mg/kg)		23.5	26.0	135	157	422	478
标准偏差 (mg/kg)		1.42	1.14	6.31	5.12	8.53	4.84
相对标准偏差 (%)		6.0	4.4	4.7	3.3	2.0	1.0

附表 1-32 沉积物样品 2 加标精密度测试数据

测试单位：西藏自治区生态环境监测总站

测试日期：2023年4月1日~2023年4月26日

平行号		沉积物样品 2		加标 200 mg/kg		加标 600 mg/kg	
		吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏
测定结果 (mg/kg)	1	257	266	143	139	439	448
	2	254	263	144	145	445	448
	3	253	258	144	145	442	458
	4	263	256	143	147	438	457
	5	265	251	129	151	430	458
	6	257	267	145	145	446	451
平均值 (mg/kg)		258	260	141	146	440	453
标准偏差 (mg/kg)		4.81	6.09	6.1	3.87	5.87	4.81
相对标准偏差 (%)		1.9	2.3	4.3	2.7	1.3	1.1

附表 1-33 沉积物样品 2 加标精密度测试数据

测试单位：江苏省连云港环境监测中心

测试日期：2022年9月7日~2022年9月23日

平行号		沉积物样品 2		加标 200 mg/kg		加标 600 mg/kg	
		吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏
测定结果 (mg/kg)	1	11.3	14.9	162	173	475	480
	2	11.7	15.7	154	168	467	476
	3	12.5	16.2	151	174	458	467
	4	11.3	16.6	166	171	445	458
	5	12.5	16.2	161	166	455	471
	6	12.1	15.7	156	168	473	478
平均值 (mg/kg)		11.9	15.9	158	170	462	472
标准偏差 (mg/kg)		0.55	0.59	5.61	3.18	11.6	8.21

平行号	沉积物样品 2		加标 200 mg/kg		加标 600 mg/kg	
	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏
相对标准偏差 (%)	4.6	3.7	3.6	1.9	2.5	1.7

附表 1-34 沉积物样品 2 加标精密度测试数据

测试单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2022 年 9 月 7 日~2022 年 9 月 23 日

平行号		沉积物样品 2		加标 200 mg/kg		加标 600 mg/kg	
		吹气	蒸馏	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏
测定结果 (mg/kg)	1	121	105	150	159	478	485
	2	129	129	158	177	458	475
	3	121	121	178	154	466	463
	4	113	121	174	157	484	495
	5	129	129	178	169	490	454
	6	129	113	174	159	462	472
平均值 (mg/kg)		124	120	169	162	473	474
标准偏差 (mg/kg)		6.6	9.4	11.8	8.8	12.9	14.8
相对标准偏差 (%)		5.3	7.9	7.0	5.4	2.7	3.1

1.4 方法正确度测试数据

6 家验证单位对空白石英砂进行 10 mg/kg、100 mg/kg 和 200 mg/kg 的硫化物加标测定，每个浓度平行测定 6 个样品，验证方法正确度。对 6 家实验室测定结果进行统计，分别计算不同浓度空白加标样品的加标浓度平均值和加标回收率，计算方法正确度，测试结果见附表 1-35~附表 1-40。

附表 1-35 空白试样加标测试数据

测试单位：国家海洋环境监测中心

测试日期：2023 年 3 月 16 日~2023 年 3 月 22 日

平行号		样品加标 200 μg (10 mg/kg)				样品加标 2000 μg (100 mg/kg)				样品加标 4000 μg (200 mg/kg)			
		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标
测定结果 (μg)	1	0	139	0	126	0	1473	0	1609	0	3735	0	3806
	2	0	141	0	136	0	1928	0	1746	0	3902	0	3542
	3	0	162	0	149	0	1906	0	1534	0	4130	0	3824
	4	0	170	0	124	0	1746	0	1868	0	4001	0	3706
	5	0	147	0	127	0	1830	0	1594	0	3728	0	3643
	6	0	151	0	154	0	1746	0	1761	0	4100	0	3785
平均值 (μg)		0	0	0	136	0	1771	0	1685	0	3933	0	3718
加标量 (μg)		200		200		2000		2000		4000		4000	

平行号	样品加标 200 μg (10 mg/kg)				样品加标 2000 μg (100 mg/kg)				样品加标 4000 μg (200 mg/kg)			
	吹气		蒸馏		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标
g)												
加标回收率 (%)	75.8		68.0		88.6		84.3		98.3		93.0	

附表 1-36 空白试样加标测试数据

测试单位: 海南省生态环境监测中心

测试日期: 2023 年 2 月 14 日~2023 年 2 月 17 日

平行号	样品加标 200 μg (10 mg/kg)				样品加标 2000 μg (100 mg/kg)				样品加标 4000 μg (200 mg/kg)				
	吹气		蒸馏		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏		
	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	
测定结果 (μg)	1	0	177	0	183	0	1805	0	1826	0	3787	0	3258
	2	0	185	0	172	0	1707	0	1752	0	3505	0	3389
	3	0	180	0	175	0	1682	0	1776	0	3705	0	3430
	4	0	187	0	175	0	1822	0	1826	0	3422	0	3479
	5	0	167	0	169	0	1666	0	1818	0	3627	0	3389
	6	0	165	0	169	0	1699	0	1867	0	3723	0	3397
平均值 (μg)	0	177	0	174	0	1730	0	1811	0	3628	0	3390	
加标量 (μg)	200		200		2000		2000		4000		4000		
加标回收率 (%)	88.4		86.9		86.5		90.5		90.7		84.8		

附表 1-37 空白试样加标测试数据

测试单位: 陕西省环境监测中心站

测试日期: 2023 年 2 月 20 日~2023 年 2 月 24 日

平行号	样品加标 200 μg (10 mg/kg)				样品加标 2000 μg (100 mg/kg)				样品加标 4000 μg (200 mg/kg)				
	吹气		蒸馏		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏		
	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	
测定结果 (μg)	1	0	145	0	177	0	1712	0	1688	0	3100	0	3280
	2	0	166	0	169	0	1552	0	1728	0	3120	0	3280
	3	0	157	0	183	0	1528	0	1616	0	3080	0	3140
	4	0	151	0	175	0	1576	0	1680	0	3020	0	3060
	5	0	146	0	172	0	1752	0	1808	0	2760	0	3200
	6	0	154	0	182	0	1486	0	1664	0	3080	0	3320
平均值 (μg)	0	153	0	176	0	1601	0	1697	0	3026	0	3212	

平行号	样品加标 200 μg (10 mg/kg)				样品加标 2000 μg (100 mg/kg)				样品加标 4000 μg (200 mg/kg)			
	吹气		蒸馏		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标
加标量 (μg)	200		200		2000		2000		4000		4000	
加标回收率 (%)	76.5		88.0		80.1		84.9		75.7		84.4	

附表 1-38 空白试样加标测试数据

测试单位: 西藏自治区生态环境监测总站

测试日期: 2023 年 2 月 15 日~2023 年 3 月 15 日

平行号	样品加标 200 μg (10 mg/kg)				样品加标 2000 μg (100 mg/kg)				样品加标 4000 μg (200 mg/kg)				
	吹气		蒸馏		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏		
	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	
测定结果 (μg)	1	0	154	0	196	0	1648	0	1566	0	3641	0	3182
	2	0	135	0	147	0	1542	0	1784	0	3351	0	3414
	3	0	151	0	183	0	1564	0	1490	0	3496	0	3382
	4	0	151	0	170	0	1426	0	1548	0	3303	0	3511
	5	0	151	0	151	0	1550	0	1686	0	3319	0	3406
	6	0	183	0	176	0	1568	0	1662	0	3399	0	3390
平均值 (μg)	0	154	0	170	0	1550	0	1623	0	3418	0	3381	
加标量 (μg)	200		200		2000		2000		4000		4000		
加标回收率 (%)	76.9		85.2		77.5		81.1		85.5		84.5		

附表 1-39 空白试样加标测试数据

测试单位: 江苏省连云港环境监测中心

测试日期: 2022 年 7 月 4 日~2022 年 7 月 15 日

平行号	样品加标 200 μg (10 mg/kg)				样品加标 2000 μg (100 mg/kg)				样品加标 4000 μg (200 mg/kg)				
	吹气		蒸馏		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏		
	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	
测定结果 (μg)	1	0	170	0	178	0	1636	0	1776	0	3320	0	3300
	2	0	165	0	186	0	1656	0	1842	0	3520	0	3480
	3	0	162	0	174	0	1512	0	1776	0	3300	0	3340
	4	0	174	0	178	0	1712	0	1636	0	3560	0	3460
	5	0	170	0	178	0	1576	0	1760	0	3260	0	3360
	6	0	174	0	181	0	1736	0	1736	0	3220	0	3520
平均值 (μg)	0	169	0	179	0	1638	0	1754	0	3363	0	3410	

平行号	样品加标 200 μg (10 mg/kg)				样品加标 2000 μg (100 mg/kg)				样品加标 4000 μg (200 mg/kg)			
	吹气		蒸馏		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标
g)												
加标量 (μg)	200		200		2000		2000		4000		4000	
加标回收率 (%)	84.5		89.5		81.9		87.7		84.1		85.2	

附表 1-40 空白试样加标测试数据

测试单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2022 年 7 月 11 日~2022 年 7 月 27 日

平行号	样品加标 200 μg (10 mg/kg)				样品加标 2000 μg (100 mg/kg)				样品加标 4000 μg (200 mg/kg)				
	吹气		蒸馏		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏		
	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	空白	加标	
测定结果 (μg)	1	0	166	0	139	0	1634	0	1516	0	2988	0	3282
	2	0	150	0	183	0	1614	0	1702	0	3067	0	3188
	3	0	134	0	196	0	1554	0	1596	0	3267	0	3324
	4	0	134	0	183	0	1674	0	1476	0	3083	0	3340
	5	0	150	0	166	0	1630	0	1524	0	3125	0	3469
	6	0	134	0	166	0	1694	0	1512	0	3348	0	3324
平均值 (μg)	0	145	0	172	0	1633	0	1554	0	3146	0	3321	
加标量 (μg)	200		200		1980		2000		3960		4000		
加标回收率 (%)	72.5		86.0		82.5		77.7		79.5		83.0		

各验证单位用当地实际样品进行试验，对非统一土壤样品进行 10 mg/kg 和 50 mg/kg 的硫化物加标测定，对非统一沉积物样品进行 50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg 和 600 mg/kg 的硫化物加标测定，验证方法正确度。由各验证实验室进行分析测试，每个浓度平行测定 6 个样品，对 6 家实验室测定结果进行统计，分别计算不同实际样品浓度平均值、实际样品加标浓度平均值、加标回收率，统计加标回收率范围，给出最终回收率控制要求范围。

土壤样品：6 家验证单位选择具有本地域代表性的土壤样品测定硫化物，同时进行硫化物加标 10 mg/kg 和 50 mg/kg 的土壤加标样品测定，每个浓度样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度土壤加标样品的加标浓度平均值和加标回收率，测试结果见附表 1-41~附表 1-46。

附表 1-41 土壤样品加标测试数据

测试单位：国家海洋环境监测中心

测试日期：2023年3月23日~2023年3月26日

平行号		加标 200 μg (10 mg/kg)				加标 1000 μg (50 mg/kg)			
		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (μg)	1	71.0	222	72.4	204	71.0	943	72.4	835
	2	66.1	196	82.1	219	66.1	823	82.1	760
	3	50.0	214	74.0	198	50.0	932	74.0	745
	4	66.1	209	62.8	229	66.1	857	62.8	768
	5	91.9	201	61.2	201	91.9	917	61.2	819
	6	71.0	195	51.5	214	71.0	856	51.5	795
平均值 (μg)		69.3	206	67.3	211	69.3	888	67.3	787
加标量 (μg)		200		200		1000		1000	
加标回收率 (%)		68.6		71.8		81.9		72.0	

附表 1-42 土壤样品加标测试数据

测试单位：海南省生态环境监测中心

测试日期：2023年2月24日~2023年2月27日

平行号		加标 200 μg (10 mg/kg)				加标 1000 μg (50 mg/kg)			
		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (μg)	1	53.8	224	82.3	249	53.8	822	82.3	941
	2	50.5	211	79.1	227	50.5	860	79.1	838
	3	55.4	187	72.5	235	55.4	855	72.5	1001
	4	53.8	208	82.3	253	53.8	819	82.3	836
	5	60.3	203	69.3	246	60.3	845	69.3	844
	6	47.3	214	85.6	259	47.3	839	85.5	947
平均值 (μg)		53.5	208	78.5	245	53.5	840	78.5	901
加标量 (μg)		200		200		1000		1000	
加标回收率 (%)		77.1		83.1		78.6		82.2	

附表 1-43 土壤样品加标测试数据

测试单位：陕西省环境监测中心站

测试日期：2023年3月13日~2023年3月17日

平行号		加标 200 μg (10 mg/kg)				加标 1000 μg (50 mg/kg)			
		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (μg)	1	27.4	148	33.4	182	27.4	706	33.4	734
	2	21.0	172	32.2	175	21.0	650	32.2	774
	3	24.2	154	35.4	183	24.2	726	35.4	784
	4	27.4	151	37.0	177	27.4	636	37.0	792
	5	27.4	170	37.0	195	27.4	716	37.0	722
	6	24.2	158	30.6	183	24.2	712	30.6	774

平均值 (μg)	25.3	159	34.3	182	25.3	691	34.3	763
加标量 (μg)	200		200		1000		1000	
加标回收率 (%)	66.8		73.9		66.6		72.9	

附表 1-44 土壤样品加标测试数据

测试单位: 西藏自治区生态环境监测总站

测试日期: 2023 年 2 月 15 日~2023 年 3 月 15 日

平行号		加标 200 μg (10 mg/kg)				加标 1000 μg (50 mg/kg)			
		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (μg)	1	94.6	246	93.0	236	94.6	905	93.0	704
	2	117	240	112	284	117	808	112	713
	3	99.4	240	119	305	99.4	828	119	778
	4	111	218	115	237	111	776	115	718
	5	103	209	101	240	103	791	101	914
	6	93.0	223	106	261	93.0	856	106	754
平均值 (μg)		103	229	108	260	103	827	108	764
加标量 (μg)		200		200		1000		1000	
加标回收率 (%)		63.0		76.0		72.4		65.6	

附表 1-45 土壤样品加标测试数据

测试单位: 江苏省连云港环境监测中心

测试日期: 2022 年 7 月 20 日~2022 年 8 月 2 日

平行号		加标 200 μg (10 mg/kg)				加标 1000 μg (50 mg/kg)			
		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (μg)	1	8.08	165	19.4	191	8.08	820	19.4	887
	2	12.9	178	24.2	194	12.9	799	24.2	864
	3	8.08	165	19.4	186	8.08	784	19.4	855
	4	12.9	162	24.2	194	12.9	771	24.2	828
	5	16.2	186	29.1	178	16.2	752	29.1	821
	6	12.9	170	16.2	186	12.9	721	16.2	796
平均值 (μg)		11.8	171	21.6	188	11.8	775	21.6	842
加标量 (μg)		200		200		1000		1000	
加标回收率 (%)		79.6		83.2		76.3		82.0	

附表 1-46 土壤样品加标测试数据

测试单位: 江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期: 2022 年 12 月 5 日~2022 年 12 月 12 日

平行号	加标 200 μg (10 mg/kg)	加标 1000 μg (50 mg/kg)
-----	----------------------	-----------------------

		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (μg)	1	113	250	129	283	113	824	129	937
	2	121	259	113	307	121	751	113	929
	3	121	242	113	291	121	784	113	840
	4	113	234	129	275	113	735	129	792
	5	105	250	137	275	105	784	137	905
	6	129	250	113	283	129	719	113	856
平均值 (μg)		117	248	123	285	117	766	123	877
加标量 (μg)		200		200		978		988	
加标回收率 (%)		65.5		81.0		66.4		76.3	

沉积物样品：6家验证单位选择具有本地域代表性的河流沉积物样品，同时进行硫化物加标 50 mg/kg 和 100 mg/kg 的河流沉积物加标样品测定，每个浓度样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度河流沉积物加标样品的加标浓度平均值和加标回收率，测试结果见附表 1-47~附表 1-52。

附表 1-47 沉积物样品 1 加标测试数据

测试单位：国家海洋环境监测中心

测试日期：2023 年 3 月 27 日~2023 年 3 月 27 日

平行号		加标 1000 μg (50 mg/kg)				加标 2000 μg (100 mg/kg)			
		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (μg)	1	342	1029	340	1034	342	2240	340	2061
	2	329	1081	353	996	329	2262	353	2098
	3	364	1073	319	1017	364	2322	319	1971
	4	311	1095	361	1070	311	2218	361	2046
	5	353	1036	330	1058	353	2285	330	2180
	6	367	992	354	1099	367	2210	354	2076
平均值 (μg)		344	1051	343	1046	344	2256	343	2072
加标量 (μg)		1000		1000		2000		2000	
加标回收率 (%)		70.7		70.3		95.6		86.5	

附表 1-48 沉积物样品 1 加标测试数据

测试单位：海南省生态环境监测中心

测试日期：2023 年 2 月 28 日~2023 年 3 月 2 日

平行号		加标 1000 μg (50 mg/kg)				加标 2000 μg (100 mg/kg)			
		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (μg)	1	190	954	187	1044	190	1612	187	1653
	2	174	896	209	963	174	1629	209	1818

	3	167	1000	170	1070	167	1604	170	1678
	4	161	948	202	1062	161	1645	202	1867
	5	196	1026	197	1037	196	1818	197	1744
	6	170	915	194	945	170	1678	194	1785
平均值 (μg)		176	957	193	1020	176	1664	193	1757
加标量 (μg)		1000		1000		2000		2000	
加标回收率 (%)		78.0		82.7		74.4		78.2	

附表 1-49 沉积物样品 1 加标测试数据

测试单位: 陕西省环境监测中心站

测试日期: 2023 年 3 月 20 日~2023 年 3 月 24 日

平行号		加标 1000 μg (50 mg/kg)				加标 2000 μg (100 mg/kg)			
		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (μg)	1	46.6	678	51.4	744	46.6	1322	51.4	1360
	2	43.4	682	53.0	762	43.4	1256	53.0	1510
	3	38.6	644	57.8	766	38.6	1474	57.8	1480
	4	45.0	690	51.4	698	45.0	1326	51.4	1506
	5	37.0	668	46.6	766	37.0	1332	46.6	1408
	6	40.0	770	54.6	784	40.0	1256	54.6	1506
平均值 (μg)		41.8	689	52.5	847	41.8	1327	52.5	1462
加标量 (μg)		1000		1000		2000		2000	
加标回收率 (%)		64.7		71.2		64.3		70.3	

附表 1-50 沉积物样品 1 加标测试数据

测试单位: 西藏自治区生态环境监测总站

测试日期: 2023 年 3 月 20 日~2023 年 3 月 24 日

平行号		加标 1000 μg (50 mg/kg)				加标 2000 μg (100 mg/kg)			
		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (μg)	1	745	1394	713	1579	745	2284	713	2653
	2	697	1523	697	1611	697	2476	697	2765
	3	697	1450	617	1683	697	2300	617	2709
	4	737	1571	641	1819	737	2500	641	2701
	5	641	1322	785	1514	641	2765	785	2556
	6	713	1571	793	1595	713	2516	793	2693
平均值 (μg)		705	1472	708	1634	705	2474	708	2680
加标量 (μg)		1000		1000		2000		2000	
加标回收率 (%)		76.7		92.6		88.4		98.6	

附表 1-51 沉积物样品 1 加标测试数据

测试单位：江苏省连云港环境监测中心

测试日期：2022年8月4日~2022年8月26日

平行号		加标 1000 μg (50 mg/kg)				加标 2000 μg (100 mg/kg)			
		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (μg)	1	16.2	837	16.2	885	16.2	1680	16.2	1777
	2	24.2	843	29.1	888	24.2	1736	29.1	1761
	3	29.1	848	32.3	880	29.1	1777	32.3	1817
	4	19.4	856	35.5	888	19.4	1656	35.5	1736
	5	16.2	856	24.2	880	16.2	1696	24.2	1696
	6	24.2	840	32.3	896	24.2	1696	32.3	1777
平均值 (μg)		21.6	847	28.3	886	21.6	1707	28.3	1761
加标量 (μg)		1000		1000		2000		2000	
加标回收率 (%)		82.5		85.8		84.3		86.6	

附表 1-52 沉积物样品 1 加标测试数据

测试单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2022年12月5日~2022年12月12日

平行号		加标 1000 μg (50 mg/kg)				加标 2000 μg (100 mg/kg)			
		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (μg)	1	355	1167	291	1046	355	2052	291	1931
	2	388	1086	331	965	388	1971	331	1850
	3	339	1126	347	1006	339	2011	347	2052
	4	354	1086	331	1086	354	1971	331	1786
	5	372	1126	339	1167	372	1891	339	2011
	6	380	1118	347	1126	380	2011	347	1891
平均值 (μg)		365	1118	331	1066	365	1985	331	1920
加标量 (μg)		978		983		1956		1966	
加标回收率 (%)		77.0		74.4		82.8		80.4	

高浓度沉积物样品：6家验证单位选择代表性海洋沉积物、河流沉积物和湖泊沉积物等硫化物含量较高的样品，同时进行硫化物加标 200 mg/kg 和 600 mg/kg 的沉积物加标样品测定，每种样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度沉积物加标样品的加标浓度平均值和加标回收率，测试结果见附表 1-53~附表 1-58。

附表 1-53 沉积物样品 2 加标测试数据

测试单位：国家海洋环境监测中心

测试日期：2023年3月28日~2023年3月28日

平行号		加标 4000 μg (200 mg/kg)		加标 12000 μg (600 mg/kg)	
		吹气	蒸馏	吹气	蒸馏

		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (μg)	1	1694	4221	1518	4034	1694	10144	1518	9668
	2	1889	4446	1593	4533	1889	10421	1593	10762
	3	1949	4513	1422	4094	1949	9949	1422	10643
	4	1762	4333	1556	4332	1762	10279	1556	10070
	5	1822	4731	1533	4235	1822	10136	1533	10286
	6	1859	4596	1489	4175	1859	9866	1489	10226
平均值 (μg)		1829	4473	1518	4234	1829	10133	1518	10276
加标量 (μg)		4000		4000		12000		12000	
加标回收率 (%)		66.1		67.9		69.2		73.0	

附表 1-54 沉积物样品 2 加标测试数据

测试单位: 海南省生态环境监测中心

测试日期: 2023 年 3 月 7 日~2023 年 3 月 10 日

平行号		加标 4000 μg (200 mg/kg)				加标 12000 μg (600 mg/kg)			
		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (μg)	1	369	3750	399	3430	369	9342	399	10183
	2	361	3635	344	3397	361	9637	344	8977
	3	315	3512	342	3479	315	10261	342	8960
	4	363	3602	352	3569	363	9522	352	10232
	5	332	3635	378	3471	332	9416	378	9026
	6	346	3479	365	3405	346	10015	365	9387
平均值 (μg)		348	3602	363	3459	348	9699	363	9461
加标量 (μg)		4000		4000		12000		12000	
加标回收率 (%)		81.4		77.4		77.9		75.8	

附表 1-55 沉积物样品 2 加标测试数据

测试单位: 陕西省环境监测中心站

测试日期: 2023 年 3 月 27 日~2023 年 3 月 31 日

平行号		加标 4000 μg (200 mg/kg)				加标 12000 μg (600 mg/kg)			
		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (μg)	1	456	3060	542	3520	456	8820	542	10200
	2	460	3180	538	3860	460	9020	538	10080
	3	462	3280	516	3640	462	8800	516	10200
	4	498	3040	492	3720	498	9040	492	10060
	5	512	3120	494	3700	512	8700	494	9960
	6	436	3360	538	3560	436	9140	538	10020
平均值 (μg)		471	3173	520	3667	471	8920	520	10087
加标量 (μg)		4000		4000		12000		12000	
加标回收率 (%)		67.6		78.7		70.4		79.7	

附表 1-56 沉积物样品 2 加标测试数据

测试单位：西藏自治区生态环境监测总站

测试日期：2023 年 4 月 1 日~2023 年 4 月 26 日

平行号		加标 4000 μg (200 mg/kg)				加标 12000 μg (600 mg/kg)			
		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (μg)	1	5138	7999	5314	8103	5138	13922	5314	14275
	2	5090	7967	5258	8167	5090	13995	5258	14227
	3	5057	7942	5170	8071	5057	13906	5170	14339
	4	5266	8119	5114	8056	5266	14034	5114	14251
	5	5298	7879	5025	8055	5298	13898	5025	14178
	6	5146	8055	5338	8239	5146	14067	5338	14355
平均值 (μg)		5166	7994	5203	8115	5166	13970	5203	14271
加标量 (μg)		4000		4000		12000		12000	
加标回收率 (%)		70.7		72.8		73.4		75.6	

附表 1-57 沉积物样品 2 加标测试数据

测试单位：江苏省连云港环境监测中心

测试日期：2022 年 9 月 7 日~2022 年 9 月 23 日

平行号		加标 4000 μg (200 mg/kg)				加标 12000 μg (600 mg/kg)			
		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (μg)	1	226	3466	299	3755	226	9726	299	9899
	2	234	3314	315	3675	234	9574	315	9835
	3	250	3270	323	3796	250	9410	323	9663
	4	226	3546	331	3755	226	9126	331	9491
	5	250	3470	323	3634	250	9350	323	9743
	6	242	3362	315	3675	242	9702	315	9875
平均值 (μg)		238	3405	318	3715	238	9481	318	9751
加标量 (μg)		4000		4000		12000		12000	
加标回收率 (%)		79.2		84.9		77.0		78.6	

附表 1-58 沉积物样品 2 加标测试数据

测试单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2022 年 9 月 7 日~2022 年 9 月 23 日

平行号		加标 4000 μg (200 mg/kg)				加标 12000 μg (600 mg/kg)			
		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果	1	2414	5471	2092	5576	2414	11974	2092	11792

平行号		加标 4000 μg (200 mg/kg)				加标 12000 μg (600 mg/kg)			
		吹气		蒸馏		吹气		蒸馏	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标
(μg)	2	2575	5632	2575	5938	2575	11735	2575	12075
	3	2414	6034	2414	5487	2414	11734	2414	11674
	4	2253	5954	2414	5535	2253	11933	2414	12314
	5	2575	6034	2575	5777	2575	12375	2575	11655
	6	2575	5954	2253	5576	2575	11815	2253	11693
平均值 (μg)		2468	5846	2387	5648	2468	11928	2387	11867
加标量 (μg)		3960		3972		11880		11916	
加标回收率 (%)		85.3		82.1		79.6		79.6	

1.5 其他需要说明的情况

(1) 编制组在进行方法验证报告数据统计时, 实际样品精密的验证时, 对浓度低于定量下限的数据不进行统计。

(2) 本次验证中实际样品不是统一样品, 因此不用于统计重复性限、再现性限、加标回收率最终值。

(3) 各验证实验室均按照验证方案要求顺利完成方法验证工作, 未提出改进建议。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样			
	检出限 (mg/kg)		测定下限 (mg/kg)	
	吹气	蒸馏	吹气	蒸馏
1	1.0	0.8	4.0	3.2
2	0.5	0.4	2.0	1.6
3	0.6	0.5	2.4	2.0
4	0.6	0.5	2.4	2.0
5	0.7	0.7	2.8	2.8
6	0.5	0.6	2.0	2.4

结论: 6 个实验室两种前处理方法检出限和测定下限结果相当, 采用酸化-吹气-吸收作为前处理方式, 取样量为 20.0 g 时, 方法检出限为 1 mg/kg, 测定下限为 4 mg/kg; 采用酸化-蒸馏-吸收作为前处理方式, 取样量为 20.0 g 时, 方法检出限为 0.8 mg/kg, 测定下限为 3.2 mg/kg。

因此, 本标准方法检出限为 1 mg/kg, 测定下限为 4 mg/kg。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 2-2 空白加标样品（酸化-吹气-吸收）精密度测试数据汇总表

实验室号	加标量								
	10 mg/kg			100 mg/kg			200 mg/kg		
	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD _i (%)
1	7.58	0.62	8.2	88.6	8.26	9.3	197	8.76	4.4
2	8.84	0.45	5.0	86.5	3.32	3.8	181	6.94	3.8
3	7.66	0.38	5.0	80.0	5.32	6.6	151	6.74	4.5
4	7.69	0.79	10.2	77.5	3.58	4.6	171	6.47	3.8
5	8.45	0.26	3.0	81.9	4.19	5.1	168	7.08	4.2
6	7.24	0.66	9.1	81.7	2.45	3.0	157	6.72	4.3

附表 2-3 空白加标样品（酸化-蒸馏-吸收）精密度测试数据汇总表

实验室号	加标量								
	10 mg/kg			100 mg/kg			200 mg/kg		
	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD _i (%)
1	6.80	0.64	9.4	84.3	6.32	7.5	186	5.43	2.9
2	8.69	0.27	3.2	90.5	2.03	2.2	170	3.68	2.2
3	8.81	0.28	3.1	84.9	3.26	3.8	169	3.43	2.0
4	8.52	0.93	10.9	81.1	5.38	6.6	169	5.40	3.2
5	8.95	0.20	2.2	87.7	3.39	3.9	171	4.42	2.6
6	8.60	0.98	11.4	77.7	4.11	5.3	166	4.54	2.7

附表 2-4 空白加标样品（酸化-吹气-吸收和酸化-蒸馏-吸收）精密度测试数据汇总表

实验室号	加标量								
	10 mg/kg			100 mg/kg			200 mg/kg		
	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD _i (%)
1	7.19	0.73	10.1	86.4	7.37	8.5	191	8.93	4.7
2	8.77	0.36	4.1	88.5	3.37	3.8	175	8.27	4.7
3	8.24	0.68	8.3	82.5	4.90	5.9	160	10.5	6.5
4	8.11	0.93	11.5	79.3	4.76	6.0	170	5.82	3.4
5	8.70	0.34	3.9	84.8	4.74	5.6	169	5.76	3.4
6	7.93	1.07	13.5	79.7	3.83	4.8	161	7.15	4.4
\bar{x} (mg/kg)	8.16			83.5			171		
S' (mg/kg)	0.58			3.70			11.3		

RSD' (%)	7.1	4.4	6.6
重复性限 (mg/kg)	2.06	14.0	22.2
再现性限 (mg/kg)	2.48	16.4	37.5
最小值 (mg/kg)	7.19	79.3	160
最大值 (mg/kg)	8.77	88.5	191

附表 2-5 土壤加标样品（酸化-吹气-吸收）精密度测试数据汇总表

实验室号	加标量					
	10 mg/kg			50 mg/kg		
	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD_i (%)
1	10.3	0.54	5.3	44.4	2.45	5.5
2	12.9	0.65	5.1	44.2	0.85	1.9
3	7.95	0.50	6.3	34.5	1.90	5.5
4	11.5	0.90	7.9	41.4	2.71	6.6
5	8.53	0.37	4.3	38.7	1.85	4.8
6	12.4	0.41	3.3	38.3	1.90	5.0

附表 2-6 土壤加标样品（酸化-蒸馏-吸收）精密度测试数据汇总表

实验室号	加标量					
	10 mg/kg			50 mg/kg		
	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD_i (%)
1	10.5	0.59	5.6	39.4	1.78	4.5
2	15.9	0.65	4.1	48.4	3.77	7.8
3	9.12	0.34	3.7	38.0	1.38	3.6
4	13.0	1.16	8.9	38.1	4.02	10.5
5	9.40	0.42	4.5	42.1	1.67	4.0
6	14.3	0.64	4.5	43.9	2.85	6.5

附表 2-7 土壤加标样品（酸化-吹气-吸收和酸化-蒸馏-吸收）精密度测试数据汇总表

实验室号	加标量					
	10 mg/kg			50 mg/kg		
	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD_i (%)
1	10.4	0.55	5.3	41.9	3.33	8.0
2	14.4	1.67	11.6	46.3	3.39	7.3
3	8.53	0.74	8.7	36.3	2.42	6.7
4	12.2	1.28	10.5	39.8	3.69	9.3

实验室号	加标量					
	10 mg/kg			50 mg/kg		
	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD _i (%)
5	8.96	0.59	6.6	40.4	2.45	6.1
6	13.3	1.11	8.3	41.1	3.72	9.0

附表 2-8 沉积物加标样品（酸化-吹气-吸收）精密度测试数据汇总表

实验室号	沉积物 1 加标量						沉积物 2 加标量					
	50 mg/kg			100 mg/kg			200 mg/kg			600mg/kg		
	\bar{x}_i (m g/kg)	S_i (m g/kg)	RS D _i (%))									
1	52.6	1.93	3.7	113	2.12	1.9	224	8.98	4.0	507	10.2	2.0
2	56.3	2.18	3.9	90.1	5.04	5.6	185	13.6	7.3	468	13.3	2.9
3	34.4	2.14	6.2	66.4	3.98	6.0	159	6.31	4.0	447	8.53	1.9
4	73.7	4.32	5.9	124	10.1 3	8.2	399	6.09	1.5	698	5.83	0.8
5	40.5	1.38	3.4	85.3	1.97	2.3	170	5.61	3.3	474	11.6	2.4
6	55.9	1.50	2.7	99.5	2.94	3.0	293	11.8	4.0	597	12.9	2.2

附表 2-9 沉积物加标样品（酸化-蒸馏-吸收）精密度测试数据汇总表

实验室号	沉积物 1 加标量						沉积物 2 加标量					
	50 mg/kg			100 mg/kg			200 mg/kg			600mg/kg		
	\bar{x}_i (mg /kg)	S_i (m g/kg)	RS D _i (%)	\bar{x}_i (m g/kg)	S_i (m g/kg)	RS D _i (%)	\bar{x}_i (m g/kg)	S_i (m g/kg)	RS D _i (%)	\bar{x}_i (m g/kg)	S_i (m g/kg)	RS D _i (%)
1	52.3	1.87	3.6	104	3.40	3.3	212	9.03	4.3	514	19.5	3.8
2	60.4	2.92	4.8	97.1	3.81	3.9	183	12.2	6.6	453	15.1	3.3
3	37.7	1.50	4.0	73.1	3.15	4.3	183	6.12	3.3	504	4.84	1.0
4	81.7	8.39	10.3	134	6.25	4.7	405	3.88	1.0	713	4.89	0.7
5	42.3	2.22	5.3	88.0	2.03	2.3	186	3.16	1.7	488	8.21	1.7
6	53.3	3.74	7.0	96.1	5.17	5.4	283	8.71	3.1	594	14.8	2.5

附表 2-10 沉积物加标样品（酸化-吹气-吸收和酸化-蒸馏-吸收）精密度测试数据汇总表

实验室号	沉积物 1 加标量						沉积物 2 加标量					
	50 mg/kg			100 mg/kg			200 mg/kg			600mg/kg		
	\bar{x}_i (mg/ kg)	S_i (mg/ kg)	RS D _i (%)									
1	52.4	1.82	3.5	108	5.51	5.1	218	10.6	4.8	510	15.3	3.0
2	58.3	3.28	5.6	93.6	5.62	6.0	184	12.3	6.7	461	15.6	3.4
3	36.1	2.44	6.8	69.7	4.89	7.0	171	13.9	8.1	475	30.9	6.5
4	77.7	7.62	9.8	129	9.65	7.5	402	5.79	1.4	706	9.51	1.3
5	41.4	2.01	4.8	86.7	2.36	2.7	178	9.26	5.2	481	11.9	2.5
6	54.6	3.04	5.6	97.8	4.37	4.5	288	11.2	3.9	596	13.3	2.2

附表 2-11 土壤和沉积物样品（酸化-吹气-吸收和酸化-蒸馏-吸收）精密度测试数据汇总表

实验室号	土壤			沉积物 1			沉积物 2		
	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RS D _i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RS D _i (%)
1	3.42	0.59	17.3	17.2	0.92	5.3	83.7	8.92	10.7
2	3.24	0.69	21.3	9.23	0.79	8.6	16.5	1.14	6.9
3	1.49	0.27	18.1	2.36	0.33	14.0	24.8	1.78	7.2
4	5.27	0.47	8.9	35.4	2.74	7.7	259	5.42	2.1
5	0.86	0.33	38.4	1.25	0.34	27.2	13.9	2.15	15.5
6	5.99	0.48	8.0	17.4	1.29	7.4	122	7.97	6.5

综上，6家实验室两种前处理方法精密度结果相当，方法验证的结论如下：

6家实验室分别对硫化物加标浓度为 10 mg/kg、100 mg/kg 和 200 mg/kg 的空白加标样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为 3.9%~14%、3.8%~8.5%和 3.4%~6.5%；重复性限分别为 2 mg/kg、14 mg/kg 和 22 mg/kg；再现性限分别为 2 mg/kg、16 mg/kg 和 38 mg/kg。

6家实验室分别对硫化物加标 10 mg/kg 和 50 mg/kg 的非统一土壤样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 5.3%~12%和 6.1%~9.3%。

6家实验室分别对硫化物加标 50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg 和 600 mg/kg 的非统一沉积物样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 3.5%~9.8%、2.7%~7.5%、1.4%~8.1%和 1.3%~6.5%。

6家实验室分别对浓度为 5 mg/kg~6 mg/kg 的非统一土壤样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 8.0%~8.9%。6家实验室分别对浓度为 5 mg/kg~259 mg/kg 的非统一沉积物样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 2.1%~16%。。

2.3 方法正确度数据汇总

附表 2-12 20 g 空白加标样品（酸化-吹气-吸收、酸化-蒸馏吸收）正确度测试数据汇总表

实验室号	加标量					
	10 mg/kg		100 mg/kg		200 mg/kg	
	吹气回收率 (%)	蒸馏回收率 (%)	吹气回收率 (%)	蒸馏回收率 (%)	吹气回收率 (%)	蒸馏回收率 (%)
1	75.8	68.0	88.6	84.3	98.3	92.9
2	88.4	86.9	86.5	90.5	90.7	84.8
3	76.5	88.0	80.1	84.9	75.7	84.4
4	76.9	85.2	77.5	81.1	85.5	84.5
5	84.5	89.5	81.9	87.7	84.0	85.5
6	72.5	86.0	81.7	77.7	78.5	83.0

实验室号	加标量					
	10 mg/kg		100 mg/kg		200 mg/kg	
	吹气 回收率 (%)	蒸馏 回收率 (%)	吹气 回收率 (%)	蒸馏 回收率 (%)	吹气 回收率 (%)	蒸馏 回收率 (%)
\bar{P} (%)	79.1	83.9	82.7	84.4	85.6	85.9
$S_{\bar{P}}$ (%)	6.0	8.0	4.1	4.6	8.1	3.5

附表 2-13 20 g 空白加标样品 (酸化-吹气-吸收和酸化-蒸馏吸收) 正确度测试数据汇总表

实验室号	加标量					
	10 mg/kg		100 mg/kg		200 mg/kg	
	回收量 (μg)	回收率 (%)	回收量 (μg)	回收率 (%)	回收量 (μg)	回收率 (%)
1	144	71.9	1728	86.4	3825	95.6
2	175	87.7	1771	88.5	3509	87.7
3	165	82.4	1649	82.5	3120	78.0
4	162	81.2	1586	79.3	3400	85.0
5	174	87.1	1696	84.8	3387	84.7
6	158	79.2	1594	79.7	3234	80.8
\bar{P} (%)	81.6		83.5		85.3	
$S_{\bar{P}}$ (%)	5.8		3.7		6.1	

附表 2-14 20 g 土壤加标样品 (酸化-吹气-吸收、酸化-蒸馏吸收) 正确度测试数据汇总表

实验室号	加标量			
	10 mg/kg		50 mg/kg	
	吹气 回收率 (%)	蒸馏 回收率 (%)	吹气 回收率 (%)	蒸馏 回收率 (%)
1	68.6	71.8	81.9	72.0
2	77.1	83.1	78.6	82.2
3	66.8	73.9	66.6	72.9
4	63.2	76.4	73.0	65.6
5	79.6	83.2	76.3	82.0
6	65.5	81.0	66.4	76.3
\bar{P} (%)	70.1	78.2	73.8	75.2
$S_{\bar{P}}$ (%)	6.7	4.9	6.4	6.4

附表 2-15 20 g 土壤加标样品 (酸化-吹气-吸收和酸化-蒸馏吸收) 正确度测试数据汇总表

实验室号	加标量			
	10 mg/kg		50 mg/kg	
	回收量 (μg)	回收率 (%)	回收量 (μg)	回收率 (%)
1	140	70.1	769	76.9
2	160	80.2	805	80.5
3	141	70.5	697	69.7
4	140	69.8	690	69.0
5	163	81.3	791	79.1
6	147	73.5	702	70.2
\bar{P} (%)	74.2		74.2	
$S_{\bar{P}}$ (%)	5.2		5.2	

附表 2-16 20 g 沉积物加标样品酸化-吹气-吸收、酸化-蒸馏吸收正确度测试数据汇总表

实验室号	沉积物 1 加标量				沉积物 2 加标量			
	50 mg/kg		100 mg/kg		200 mg/kg		600 mg/kg	
	吹气回收率 (%)	蒸馏回收率 (%)						
1	70.7	70.3	95.6	86.5	66.1	67.9	69.2	73.0
2	78.0	82.7	74.4	78.2	81.4	77.4	77.9	75.8
3	64.7	71.2	64.3	70.3	67.6	78.7	70.4	79.7
4	76.7	92.6	88.4	98.6	70.7	72.8	73.4	75.6
5	78.8	81.8	84.3	86.6	79.2	84.9	77.0	78.6
6	77.0	74.4	82.8	80.4	85.3	82.1	79.6	79.6
\bar{P} (%)	74.3	78.8	81.6	83.4	75.1	77.3	74.6	77.1
$S_{\bar{P}}$ (%)	5.5	8.5	11.0	9.6	8.0	6.2	4.2	2.7

附表 2-17 20 g 沉积物加标样品(酸化-吹气-吸收和酸化-蒸馏吸收)正确度测试数据汇总表

实验室号	沉积物 1 加标量				沉积物 2 加标量			
	50 mg/kg		100 mg/kg		200 mg/kg		600 mg/kg	
	回收量 (μg)	回收率 (%)						
1	705	70.5	1821	91.0	2680	67.0	8530	71.1
2	804	80.4	1526	76.3	3175	79.4	9224	76.9
3	674	67.4	1348	67.4	2925	73.1	9008	75.1
4	846	84.6	1870	93.5	2870	71.7	8936	74.5
5	803	80.3	1709	85.4	3282	82.1	9338	77.8
6	744	74.4	1605	80.2	3320	83.0	9470	78.9
\bar{P} (%)	76.3		82.3		76.0		75.7	
$S_{\bar{P}}$ (%)	6.6		9.7		6.4		2.8	

综上，6家实验室两种前处理方法正确度结果相当，方法验证的结论如下：

6家实验室分别对硫化物加标浓度为10 mg/kg、100 mg/kg和200 mg/kg的空白加标样品重复测定6次，加标回收率范围分别为71.9%~87.7%、79.3%~88.5%和78.0%~95.6%，加标回收率最终值分别为81.6%±11.6%、83.5%±7.4%和85.3%±12.2%。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为10 mg/kg和50 mg/kg的非统一土壤样品重复测定6次，加标回收率范围分别为69.8%~81.3%和69.0%~80.5%。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg和600 mg/kg的非统一沉积物样品重复测定6次，加标回收率范围分别为67.4%~84.6%、67.4%~93.5%、67.0%~83.0%和71.1%~78.9%。

3 方法验证结论

3.1 验证过程中异常值的解释、更正或删除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6—2009 标准进行。在统计分析时对小于测定下限的数据不参与统计处理。

3.2 各性能指标最终结果

(1) 检出限

6家实验室取样量为20.0 g时，方法检出限为1 mg/kg，测定下限为4 mg/kg。

(2) 精密度

6家实验室分别对硫化物加标浓度为10 mg/kg、100 mg/kg和200 mg/kg的空白加标样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差分别为3.9%~14%、3.8%~8.5%和3.4%~6.5%；重复性限分别为2 mg/kg、14 mg/kg和22 mg/kg；再现性限分别为2 mg/kg、16 mg/kg和38 mg/kg。

6家实验室分别对硫化物加标10 mg/kg和50 mg/kg的非统一土壤样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为5.3%~12%和6.1%~9.3%。

6家实验室分别对硫化物加标50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg和600 mg/kg的非统一沉积物样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为3.5%~9.8%、2.7%~7.5%、1.4%~8.1%和1.3%~6.5%。

6家实验室分别对浓度为5 mg/kg~6 mg/kg的非统一土壤样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为8.0%~8.9%。6家实验室分别对浓度为5 mg/kg~259 mg/kg的非统一沉积物样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为2.1%~16%。

(3) 正确度

6家实验室分别对硫化物加标浓度为10 mg/kg、100 mg/kg和200 mg/kg的空白加标样品重复测定6次，加标回收率范围分别为71.9%~87.7%、79.3%~88.5%和78.0%~95.6%，加标回收率最终值分别为81.6%±11.6%、83.5%±7.4%和85.3%±12.2%。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为10 mg/kg和50 mg/kg的非统一土壤样品重复测定6次，加标回收率范围分别为69.8%~81.3%和69.0%~80.5%。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg和600 mg/kg的非

统一沉积物样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为 67.4%~84.6%、67.4%~93.5%、67.0%~83.0%和 71.1%~78.9%。

3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

本标准方法验证已达到预期指标。

3.4 各验证实验室达到的方法质控指标范围

本标准方法验证各实验室均达到文本给定的质控范围。

3.5 根据各验证实验室提出的对方法的各种意见，考虑是否对方法进行改进及理由

无。