

《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》
(征求意见稿)
编制说明

《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》

标准编制组

二〇一六年四月

项目名称：土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法

项目统一编号：2014-23

项目承担单位：天津市环境监测中心

编制组主要成员：关玉春、赵莉、李旭冉、李静、于晓青、王鑫、杨华、
王琳

标准所技术管理负责人：李敏、王海燕

标准处项目管理负责人：张朔

目 录

1 项目背景	2
1.1 任务来源	2
1.2 工作过程	2
2 标准制修订的必要性分析	3
2.1 硫化物的理化性质和环境危害	3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要	4
3 国内外相关分析方法研究	4
3.1 主要国家、地区和国际组织相关分析方法研究	5
3.2 国内相关分析方法研究	5
4 标准制修订的基本原则和技术路线	6
4.1 标准制修订的基本原则	6
4.2 标准制修订的技术路线	6
5 方法研究报告	7
5.1 方法研究的目标	7
5.2 方法原理	7
5.3 试剂和材料	8
5.4 仪器和设备	10
5.5 样品	10
5.6 分析步骤	13
5.7 结果计算	23
5.8 实验室内方法的特性指标的确定	23
6 方法验证	26
6.1 方法验证方案	26
6.2 方法验证过程	27
6.3 方法验证数据统计	27
6.4 方法验证结论	27
7 与开题报告的差异说明	28
8 参考文献	28
附件一 方法验证报告	30

《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2014 年 5 月环境保护部公布了《关于开展 2014 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2014〕411 号），科技标准司向天津市环境监测中心下达了编制《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》的项目计划书，项目统一编号为 2014-23，项目承担单位为天津市环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2014 年 5 月接到任务后，天津市环境监测中心立即组织研究经验较为丰富的同志成立标准编制组，专门承担此项标准的研究制定工作，小组成员有多年从事硫化物分析研究经验的同志。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2014 年 5-9 月，标准编制组查阅大量国内外相关文献，在分析研究现状和存在问题的基础上组织专家座谈，初步确定了工作方案和标准方法建立的技术路线。

1.2.3 编写开题论证报告

2014 年 10 月-12 月，标准编制组在相关试验和资料的基础上，编写了开题论证报告和标准文本草案。

1.2.4 召开开题论证会

2015 年 1 月，环境保护部科技标准司在北京组织召开了本项目开题论证会。专家委员会听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，形成以下论证意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容较为详实完整、格式较规范；
- 二、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；
- 三、本标准适用范围、主要内容及编制标准的技术路线较合理可行。

专家委员会通过了本项目的开题论证，并提出以下修改意见：

（1）根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；

（2）将技术路线图分为工作流程图和技术路线图；

（3）明确硫化物的主要来源、污染现状；

（4）确定硫化物标准溶液的配制方法；

（5）明确样品的固定方法。

会后，标准编制组进一步完善了工作方案和技术路线。

1.2.5 研究建立标准方法，进行标准方法验证试验

2015 年 2 月-2015 年 10 月，标准编制小组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见以及其他标准制定的要求，确定了实验方法，并进行方法前处理条件的选择、方法精密度、准确度及

检出限的测定等大量的实验研究,确定最佳实验条件,并编制了《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》方法验证方案。

1.2.6 方法验证工作

2015 年 11 月~2016 年 1 月,根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2010)的要求,选择 6 家实验室进行方法验证,并将数据汇总、分析,形成了《方法验证报告》。

1.2.7 编制标准文本和编制说明征求意见稿

2015 年 2 月~2016 年 1 月,根据实验研究结果、实验室间发验证结果,在总结分析国内外相关标准的基础上,编写了《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》的征求意见稿及编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 硫化物的理化性质和环境危害

2.1.1 硫化物的基本理化性质

硫化物是电正性较强的金属或非金属与硫形成的化合物,可分为酸式盐(HS^- , 氢硫化物)、正盐(S^{2-})和多硫化物(S_n^{2-})三类。其中,碱金属硫化物和硫化铵易溶于水,而碱土金属、镧系、锕系元素的硫化物较难溶。水中的硫化物包括 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} 等水溶性无机硫化物,酸溶性金属硫化物,悬浮物中的可溶性硫化物以及未电离的有机、无机类硫化物^[1]。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 CuS 、 HgS)可溶于氧化性酸并析出硫^[2]。

土壤中的硫分为有机硫和无机硫两类。有机硫,包括碳键硫和酯硫等^[1],无机硫一般以硫酸盐、硫化物和元素硫等形式存在,其中常见的硫化物主要有 H_2S 、 FeS_2 (黄铁矿)、 PbS (方铅矿)和 ZnS (闪锌矿)等^[3]。在一定条件下,土壤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,硫酸盐也可经微生物作用生成硫化物。

沉积物中的硫的分类与土壤类似。虽然硫酸盐是沉积物中硫的主要存在形式,但其仍可被还原为硫化物或其他低价硫,这种转变在海洋沉积物中广泛存在。大量研究也表明,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。海洋环境中,硫化物除以硫酸盐形式存在外,常以 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} 及 S 等形式存在,这与生物活动密切相关。

2.1.2 硫化物的环境危害

硫化物广泛存在于自然界,但人类的活动也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,以及农业含硫肥的过度施用和工业活动引起的酸沉降^[3]。沉积物中的硫化物一部分是自生的,地层岩石中含硫铁矿的矿物经海水侵蚀溶解,在缺氧条件下被还原为硫化物;另一部分是外源的,陆源硫污染物进入江河、海洋,沉积到底质中。

当土壤处于水淹等厌氧还原状态时,硫化物可与镉、铅、砷等亲硫元素生成难溶性重金属硫化物,加重土壤重金属污染;同时,硫化物也易被有机质分解,生成 H_2S 。 H_2S 与人体作用,影响细胞氧化过程,危及生命;与植物作用,抑制根系生长,造成农作物枯萎减产。当土壤处于干旱等酸性有氧条件时,硫化物可经微生物氧化,迅速生成易被植物吸收的 SO_4^{2-} ,过量的 SO_4^{2-} 会导致土壤酸化、微生物失活,危害农作物生长^[4];同时,难溶性硫化

物可逐渐转化为可溶性硫酸盐，使重金属元素被活化释放进入水体，并通过水-土壤-植物-动物等途径危害人类健康。

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，在沉积环境中硫化物含量与有机负荷量呈正相关，与生物量呈负相关，并对耗氧速率产生很大影响。当硫化物含量达到 400-1 500 mg/kg，耗氧速率达到最大，当硫化物含量大于 1 700 mg/kg，生物量低于 1 g/m²，沉积环境基本处于无生物状态^[2]。日本近来采用SSC（Sediment Sulfide Concentration）法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 400mg/kg，则认为养殖场环境是安全的^[3]。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

继大气污染防治和水污染防治行动计划出台之后，土壤环境污染将成为我国下一步重拳治理的重点。被称为“土十条”的《土壤环境保护和污染治理行动计划》即将出台，这意味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。

硫化物是环境质量评价的一项重要指标，面对环境污染事故和土壤本底调查等基础性工作的全面铺开，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/T166-2004）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；涉及金属硫化物矿区周围土壤和湖泊、海洋及养殖水体沉积物的监测、评价与污染控制^[5-6]，都需首先获得相关环境介质中的硫化物含量数据。

我国现行的环境质量标准中，《土壤环境质量标准》（GB15618-1995）未对土壤中硫化物的最大允许浓度规定限值。《海洋沉积物质量标准》（GB18668-2002）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。《温室蔬菜产地环境质量评价标准》（HJ333-2006）和《食用农产品产地环境质量评价标准》（HJ332-2006）在土壤环境质量评价部分对硫化物限值未作规定，但在灌溉水质量评价部分均给出了1.0mg/L的硫化物限值。《展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)》（HJ350-2007）中未给出土壤硫化物的限值标准。

目前，我国尚无现行的国标或行标土壤硫化物测定方法，只能参照《水和废水监测分析方法（第三版）》^[7]、《环境监测分析方法》（城乡建设环境保护部环境保护局，1983年）和《海洋监测规范 第5部分：沉积物分析》（GB17378.5-2007）^[8]中硫化物的测定方法开展监测。上述方法在样品保存、预处理及分析测定等方面存在回收率严重偏低等诸多问题，不能满足现今工作要求。因此，编制土壤和沉积物中硫化物的标准监测方法刻不容缓。

3 国内外相关分析方法研究

目前，测定水中硫化物的方法较多，按原理不同主要分为碘量法、分光光度法、离子选择电极法、冷原子吸收测汞间接测定法、流动注射分析法和薄膜扩散技术等。

3.1 主要国家、地区和国际组织相关分析方法研究

《Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides: Distillation》(美国 EPA Method 9030B)^[9]: 此方法可用于测定水和废水、固体废物中的硫化物,其原理是样品经酸化,硫化物转化为硫化氢,用氮气将硫化氢吹出,进入乙酸锌吸收液中沉淀为硫化锌,碘量法测定。该方法对不易溶于酸的硫化物仅提供半定量测定,如难溶的CuS的回收率只有20-40%,而微溶硫化物SnS₂的回收率也仅为40-60%。

《Extractable Sulfides》(美国 EPA Method 9031)^[10]: 当样品基体过于复杂(如含有油脂),不能通过蒸馏分离得到硫化物时,可选用该方法并通过萃取去除干扰后,按照EPA Method 9030B的相关分析步骤测定,测定下限为1 mg/kg。

《Titrimetric Procedure for Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides》(美国 EPA Method 9034)^[11]: 该方法采用碘量法原理,测定EPA Method 9030B方法蒸馏处理后的样品中硫化物含量,测定范围为0.2 mg/kg -50 mg/kg。

ISO、ASTM、JIS中只规定了水中硫化物的测定方法,均采用酸化吹气的方法处理样品。尚无土壤和沉积物中硫化物的相关分析要求。

3.2 国内相关分析方法研究

我国现行土壤和沉积物中硫化物的测定方法,包括碘量法、离子选择电极法、亚甲基蓝分光光度法、流动注射分析、薄膜扩散技术等,主要参照《水和废水监测分析方法(第三版)》和《海洋监测规范 第5部分:沉积物分析》(GB17378.5-2007)。

碘量法适用于测定硫化物含量较高的土壤和沉积物样品,但灵敏度低。其原理是在酸性条件下,硫化物与过量的碘作用,剩余的碘用硫代硫酸钠溶液滴定,根据硫代硫酸钠溶液所消耗的量,推导出硫化物的含量。

离子选择电极法测定硫化物时,检出限较碘量法低,但由于电极的电流响应与硫离子浓度呈指数关系,所以更适于测定硫化物含量跨度较大的样品,当硫化物含量普遍偏低时,其电流响应效果不好、稳定性差,易产生较大误差。通过实验发现,国内厂商(例如上海雷磁等常用电极品牌)所生产的银硫电极在出厂前并未针对硫离子应用进行校正,所以除专门定制外,大都无法准确测定硫离子含量。进口电极价格昂贵,同时也存在不易使用、稳定性较差等缺点^[12]。

流动注射法于上世纪70年代中期诞生并迅速发展起来,是一种溶液自动处理并测定的现代分析技术,具有分析速度快,准确度高,重现性好,检出限低,检测浓度范围大,自动进样,自动稀释,操作简单,样品和试剂消耗量小等特点。夏畅斌^[17]在2003年建立了流动注射光度法测定污泥中可酸解硫化物的方法,该方法基于亚甲基蓝反应原理,将污泥样品用乙酸锌固定,样品中硫化物转化为ZnS后,经HCl酸化生成硫化氢气体,被NaOH溶液吸收后用流动注射法测定。实验结果表明该方法简便、快速,线性范围为0.05-2mg/L,检出限为0.04mg/L,测定频率为50次/h,标准加入回收率在97.6%-104.6%之间。

薄膜扩散技术是近年来迅速发展的一种原位被动采样技术,可在不影响溶液浓度和周围环境的前提下直接收集待测物质,真实反映其在被测体系中的浓度。李文军等^[18]采用经AgI改良的DGT膜对沉积物中硫化物进行转移测定,根据DGT固定膜使用后的扫描灰度和膜中硫化物的实际浓度建立灰度/浓度模型,从而直接得到沉积物中硫化物的实际浓度。

亚甲基蓝分光光度法是最为经典的硫化物测定方法，该方法检出限低，显色稳定，易于操作，测定水和废水中硫化物含量的国标方法（GB/T 16489-1996）也应用的这一原理。国内关于土壤和沉积物中硫化物测定方法的研究，多是在此基础上不断改进样品的预处理方式，如现场固定、吹气装置、吹气温度和速度、酸化酸型、吸收液以及吸收装置等。戴克慧^[13]采用全玻璃装置代替乳胶管，克服了吹气装置导气管对硫化氢的吸收。也有人用^[14]用聚四氟乙烯管作导气管，达到了相同的目的，同时用多孔吹气管代替单孔吹气管，提高了吹气效率。邱昌莲等^[15]认为采用氮气作为载气需要连接一整套繁琐的装置且气流不稳定，她建议在5.0-10.0g新鲜土壤中加入5克10-20目锌粒和20 ml 1+1盐酸，将反应生成的氢气作为载气，可将回收率提升至90.8-103%。在吸收液的选择上，有文献^[16]建议改用NaOH碱性吸收液，使硫化氢得以充分吸收，回收率可较标准方法提高12.7%；如在碱性吸收液中加入三乙醇胺，可使H₂S反应更容易、稳定，也可提高回收效率。

综上所述，碘量法检出限较高，不适于硫化物含量较低样品的测定；离子选择电极法适用于现场采样测定；流动注射法和薄膜扩散技术都具有准确、简便、快速且适用于大批样品的优点，但所需设备复杂昂贵，且长期需要技术人员调试和维护，在我国不具有广泛适用性。因此本标准制定时对亚甲基蓝分光光度法测定硫化物进行优化，并对样品的预处理方式进行改进。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2007）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。

（1）先进性：其准确度、精密度和灵敏度达到国外同类方法的同等水平。

（2）适用性：满足相关环境质量标准、污染控制排放标准的要求。

（3）可操作性：符合我国目前检测仪器设备和试剂、材料的供应条件。

（4）实用性：符合检测从业人员的技术水平，能被国内主要的环境分析实验室所使用并达到所规定的要求。

4.2 标准制修订的技术路线

通过查阅国内外相关文献资料，制定条件优化方案，确保本方法前处理所采用的装置操作简便，显色过程所使用的试剂普遍易得，能够满足国内实验室的条件要求。标准编制组还进一步优化样品采集、保存及分析条件，完善干扰消除方法，确定精密度、准确度、检出限和测定范围等技术特性指标及质量保证和质量控制内容，并组织六家外部实验室进行方法验证。硫化氢发生装置和吸收液的选择参考《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（GB/T16489-1996）、《水和废水监测分析方法（第三版）》、《环境监测分析方法》（城乡建设环境保护部环境保护局，1983 年）、《海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析》（GB17378.5-2007）、EPA9030B 和 EPA9031 以及文献资料，确定先进性、适用性、可操作性和实用性强的方法，并按照工作流程叙述，力求条理清晰、文字简洁。

本标准制订的技术路线图见图 1。

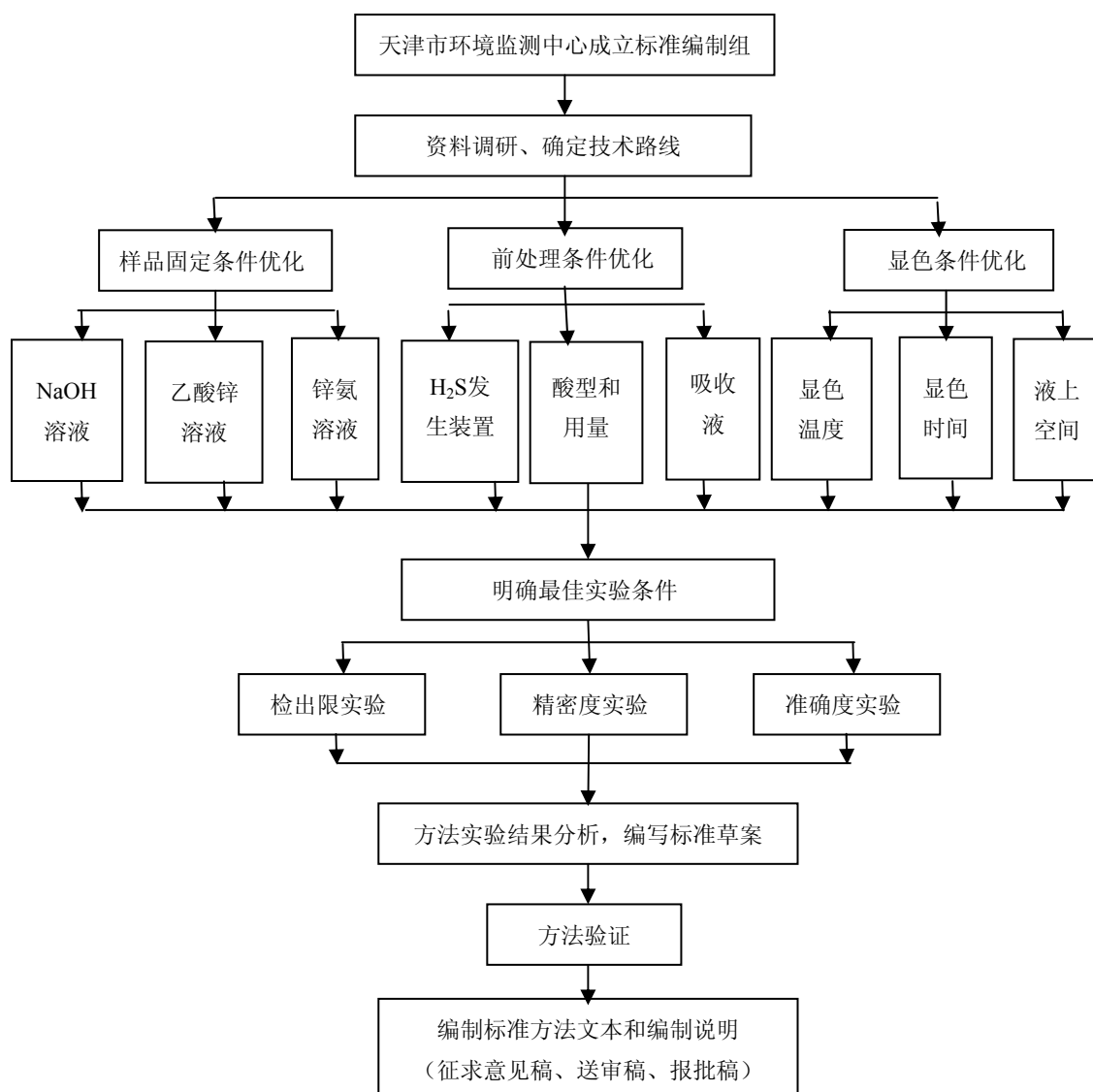


图1 《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》制定技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

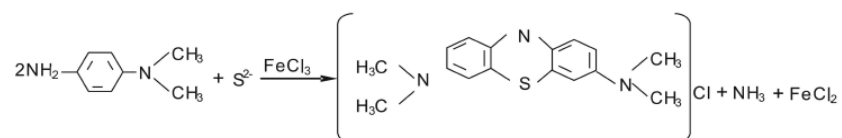
本标准规定了测定土壤和沉积物样品中硫化物含量的亚甲基蓝分光光度法。

通过实验确定前处理装置和吸收液类型，优化测定条件，明确方法检出限、测定范围、精密度、准确度等特性指标，规范操作步骤；通过统计检验技术确认外部实验室试验结果的准确性；通过外部实验室验证方法的再现性。

5.2 方法原理

本标准所测定的“土壤和沉积物中硫化物”为“酸溶性硫化物”，即可与酸作用释放 H_2S 的硫化物，是硫循环过程中活性最高的部分，是衡量土壤和沉积物环境优劣的重要指标。

测定原理如下：土壤和沉积物样品中的硫化物经酸化生成硫化氢气体后，被氢氧化钠吸收生成硫化钠。硫离子与N,N-二甲基对苯二胺、硫酸铁胺反应生成亚甲基蓝，665 nm处测定。其反应式如下：



5.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和不含目标化合物的去离子水。

(1) 去离子水：

将蒸馏水通过离子交换柱制得去离子水，或市售。

(2) 浓硫酸： $\rho=1.84 \text{ g/ml}$ 。

(3) 浓盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

(4) 硫酸溶液：(1+5)

(5) 盐酸溶液：(1+1)

(6) 氢氧化钠 (NaOH)。

(7) N, N-二甲基对苯二胺盐酸盐 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}]$ 。

(8) 硫酸铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 。

(9) 淀粉。

(10) 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)：基准试剂。

取适量重铬酸钾于称量瓶中，置于 110°C 烘干 2h，干燥箱内冷却，备用。

(11) 碘 (I_2)。

(12) 碘化钾 (KI)。

(13) 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

(14) 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)。

(15) 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 。

(16) 硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)。

(17) 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。

(18) 乙二胺四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8 \text{ N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

(19) 抗氧化剂溶液

称取 2 g 抗坏血酸、0.1 g 乙二胺四乙酸二钠、0.5 g 氢氧化钠溶于 100 ml 水中，摇匀并贮存于棕色试剂瓶中。

(20) 氢氧化钠溶液， $\rho(\text{NaOH})=10 \text{ g/L}$

称取 10 g 氢氧化钠溶于 1 000 ml 水中，摇匀。

(21) N,N-二甲基对苯二胺溶液： $\rho(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl})=2 \text{ g/L}$

称取 2 g N, N-二甲基对苯二胺盐酸盐 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}]$ 溶于 200 ml 水中，缓缓加入 200 ml 浓硫酸，冷却后用水稀至 1 000 ml，摇匀。此溶液室温下贮存于密闭的棕色瓶内，可稳定三个月。

(22) 硫酸铁铵溶液: $\rho(\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2)=100 \text{ g/L}$

称取 25 g 硫酸铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 溶于适量水中, 加入 5 ml 浓硫酸, 再用水稀释至 250 ml, 摇匀。溶液如出现不溶物或浑浊, 应过滤后使用。

(23) 淀粉溶液, $\rho(\text{淀粉})=10 \text{ g/L}$

称取 1 g 淀粉, 用少量水调和成糊状, 慢慢倒入 50 ml 沸水, 继续煮沸至溶液澄清, 定容至 100 ml, 冷却后贮存于试剂瓶中。临用现配。

(24) 重铬酸钾标准溶液, $\rho(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.0100 \text{ mol/L}$

准确称取 0.4903g 重铬酸钾溶于水中, 移入 1 000 ml 容量瓶, 稀释至标线, 摇匀。

(25) 碘标准溶液, $\rho(1/2 \text{I}_2)=0.1000 \text{ mol/L}$

准确称取 6.3450 g 碘溶解于 100 ml 水中, 加入 20 g 碘化钾, 溶解后转移入 500 ml 棕色容量瓶, 稀释至标线, 摇匀。贮存于棕色磨口试剂瓶中, 阴凉处保存。

(26) 硫代硫酸钠标准溶液, $\rho(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.01 \text{ mol/L}$:

称取 2.48 g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中, 加入 1 g 无水碳酸钠, 转移至 1 000 ml 棕色容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。其准确浓度需进行标定。如溶液呈现浑浊, 则须过滤后标定使用。

标定方法: 在 250 ml 碘量瓶中, 加入 1g 碘化钾、50 ml 水和 15.00 ml 重铬酸钾标准溶液, 振摇至完全溶解后, 再加入 5 ml 硫酸溶液, 立即密塞摇匀, 于暗处放置 5 min。取出后, 用待标定的硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时, 加 1 ml 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色刚好消失。记录硫代硫酸钠标准溶液的用量, 同时作空白滴定。硫代硫酸钠标准溶液的准确浓度按式 (1) 计算:

$$\rho_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}(\text{mg/L}) = \frac{0.0100 \times 15.00}{V_1 - V_2} \quad (1)$$

式中: V_1 ——滴定重铬酸钾标准溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml;

V_2 ——滴定空白溶液消耗硫代硫酸标准溶液的体积, ml。

(27) 乙酸锌溶液, $\rho[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]=10 \text{ g/L}$

称取 10 g 乙酸锌溶于 1 000 ml 水中, 摇匀。

(28) 硫化物标准贮备溶液: $\rho(\text{S}^{2-}) \approx 100 \text{ mg/L}$

取一定量结晶状硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 于布氏漏斗或小烧杯中, 用水淋洗除去表面杂质, 用干滤纸吸去水份后, 称取 0.75 g 于约 100 ml 水中溶解, 用中速定量滤纸过滤至 1000 ml 棕色容量瓶中, 定容。每次配制硫化物标准使用液之前, 均应标定硫化物标准贮备溶液的浓度。

标定: 在 250 ml 碘量瓶中, 依次加入 50.0 ml 水、10.00 ml 待标定的硫化物标准贮备溶液、20.00 ml 碘标准溶液和 5.0 ml 硫酸溶液后立即摇匀。于暗处放置 5 min, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时, 加 1 ml 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色刚好消失, 记录硫代硫酸钠标准溶液的用量, 同时作空白滴定。硫化物的含量按式 (2) 计算:

$$\rho_{\text{S}^{2-}}(\text{mg/L}) = \frac{(V_1 - V_2) \times \rho_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 16.03 \times 1000}{10.00} \quad (2)$$

式中: V_1 ——滴定硫化物标准溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml;

V_2 ——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml;

$\rho_{Na_2S_2O_3}$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

16.03——硫化物($1/2S^{2-}$)的摩尔质量。

硫化物标准贮备溶液也可直接购买市售有证标准物质。

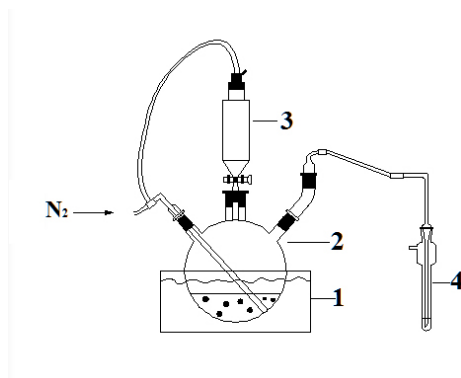
(29) 硫化物标准使用溶液: $\rho(S^{2-})=10.00\text{ mg/L}$

将一定量新标定的硫化物标准贮备溶液移入装有少量水的 100 ml 棕色瓶中, 用水定容, 使之成均匀含硫离子浓度为 10.00 mg/L 的硫化物标准使用溶液, 临用现配。

(30) 载气: 氮气, 纯度大于 99.99%。

5.4 仪器和设备

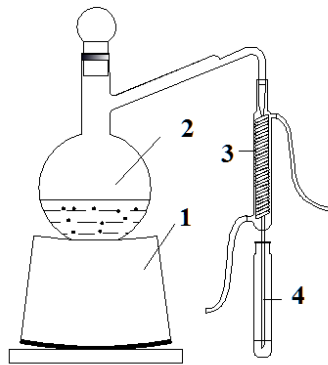
(1) 酸化-吹气-吸收装置 (图 3)。



1—水浴; 2—反应瓶; 3—加酸分液漏斗; 4—吸收管

图 3 硫化物酸化-吹气-吸收装置

(2) 蒸馏装置 (图 4)。



1—加热装置; 2—蒸馏瓶; 3—冷凝管; 4—吸收管

图 4 硫化物蒸馏装置

(3) 分析天平: 精度为 0.01 g。

(4) 分光光度计: 带 10 mm 比色皿。

(5) 吸收管: 100 ml 比色管。

(6) 一般实验室常用仪器。

5.5 样品

5.5.1 样品采集

按照《场地环境监测技术导则》（HJ 25.2-2014）的相关规定进行土壤样品的采集。按照《海洋监测规范 第3部分:样品采集、贮存与运输》（GB17378.3）和《海洋监测规范 第5部分:沉积物分析》（GB17378.5）的相关规定进行沉积物样品的采集。

5.5.2 样品的保存方法

参考《场地环境监测技术导则》（HJ 25.2-2014）7.1.6中有关土壤样品保存的描述：挥发性有机物污染的土壤样品和恶臭污染土壤的样品应采用密封性的采样瓶封装，样品应充满容器。

由于土壤和沉积物中的硫化物常以不稳定的游离态存在，在空气中易氧化和挥发，使测定结果偏低。因此，样品采集后必须加以固定，相关标准、文献中关于硫化物样品的固定方法汇总如下：

《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（GB/T16489-1996）：每升中性水样中加入1 ml 4%NaOH和2 ml 5%乙酸锌-1.25%乙酸钠溶液，使水样呈碱性并形成硫化锌沉淀。

《环境监测分析方法》（城乡建设环境保护部环境保护局，1983年）：取一定量的底质样品，加一定量的锌氨溶液固定，于5℃保存，在5天内测定。锌氨溶液的配制方法为：称取5g七水硫酸锌溶于500 ml水中，加300 ml 2%NaOH溶液和70 g硫酸铵，稀释至1L。

《海洋监测规范 第5部分：沉积物分析》（GB17378.5-2007）：取20 g-30 g 新鲜湿样，盛于125 ml磨口广口瓶中，充氮气后塞紧密封。但该方法在实际采样过程中可操作性较差。

EPA9030B和EPA9031：用2 mol/L乙酸锌填充固体表面，直到湿润，将顶部空间的空气抽出后，4℃保存。

文献资料中，黄久清等^[19]主张用锌氨溶液作为稳定剂，底质样品放置两天后进行回收率测定，可得到满意的结果，与《水和废水监测分析方法（第三版）》表述一致。

综上，选取两种土壤和一种沉积物样品（样品种类描述见表1），在氮气环境中进行翻转震荡，匀质化处理后等分五份，分别选用五种不同的保存方法：

- (1) 空白对照；
- (2) 4℃冷藏；
- (3) 1%NaOH溶液湿润土壤样品上部或水封于沉积物样品上部；
- (4) 锌氨溶液湿润土壤样品上部或水封于样品上部；
- (5) 5%乙酸锌-1.25%乙酸钠湿润土壤样品上部或水封于样品上部；

每个样品按照上述保存方法，经相同保存时间后平行测定三次，比较保存效果。测定时尽量选择靠近中间部分的更具代表性的样品。测定结果见表2和图5。

表1 保存效果实验所采用的土壤或沉积物种类

样品	种类及性状描述
1	一般农田土，棕黄色细质土，土壤硫化物含量较低
2	工业厂区污染地土壤，黑色粘质土，土壤硫化物含量较高
3	于桥水库沉积物

表2 不同土壤或沉积物加入不同保存剂的测定结果比较

保存剂	样品	不同测定时间的硫化物含量 (mg/kg)									
		0h	2h	6h	12h	1d	1.5d	2d	3d	4d	5d
对照	1	1.25	1.21	1.26	1.14	1.04	0.96	0.83	0.78	0.62	0.31
	2	15.0	15.9	14.3	14.9	13.2	11.9	10.2	9.15	7.23	5.14
	3	34.9	34.2	36.1	33.7	32.1	30.6	31.4	29.3	25.4	20.1
4℃冷藏	1	/	1.26	1.22	1.21	1.24	1.19	1.22	1.07	1.01	0.91
	2	/	15.6	14.9	15.9	14.2	15.2	14.1	13.5	12.9	10.6
	3	/	32.9	33.9	35.1	32.1	33.6	31.2	28.2	26.2	25.4
1%NaOH溶液	1	/	1.20	1.23	1.16	1.18	1.24	1.26	1.10	1.00	0.88
	2	/	14.4	13.9	15.2	15.9	14.4	14.0	13.9	13.1	11.4
	3	/	35.6	34.2	36.1	32.1	34.0	34.9	32.1	30.9	28.1
锌氨溶液	1	/	1.24	1.19	1.16	1.21	1.17	1.18	1.15	1.13	0.99
	2	/	13.9	14.6	14.9	13.2	12.1	13.9	14.1	13.2	13.1
	3	/	34.1	35.9	32.1	32.9	34.0	34.9	32.1	32.2	31.1
5%乙酸锌-1.25%乙酸钠	1	/	1.24	1.26	1.20	1.19	1.24	1.18	1.15	1.06	0.92
	2	/	14.1	13.6	15.2	13.2	13.0	14.2	12.9	12.1	9.13
	3	/	33.2	34.8	35.1	32.9	32.7	34.2	32.1	30.8	29.2

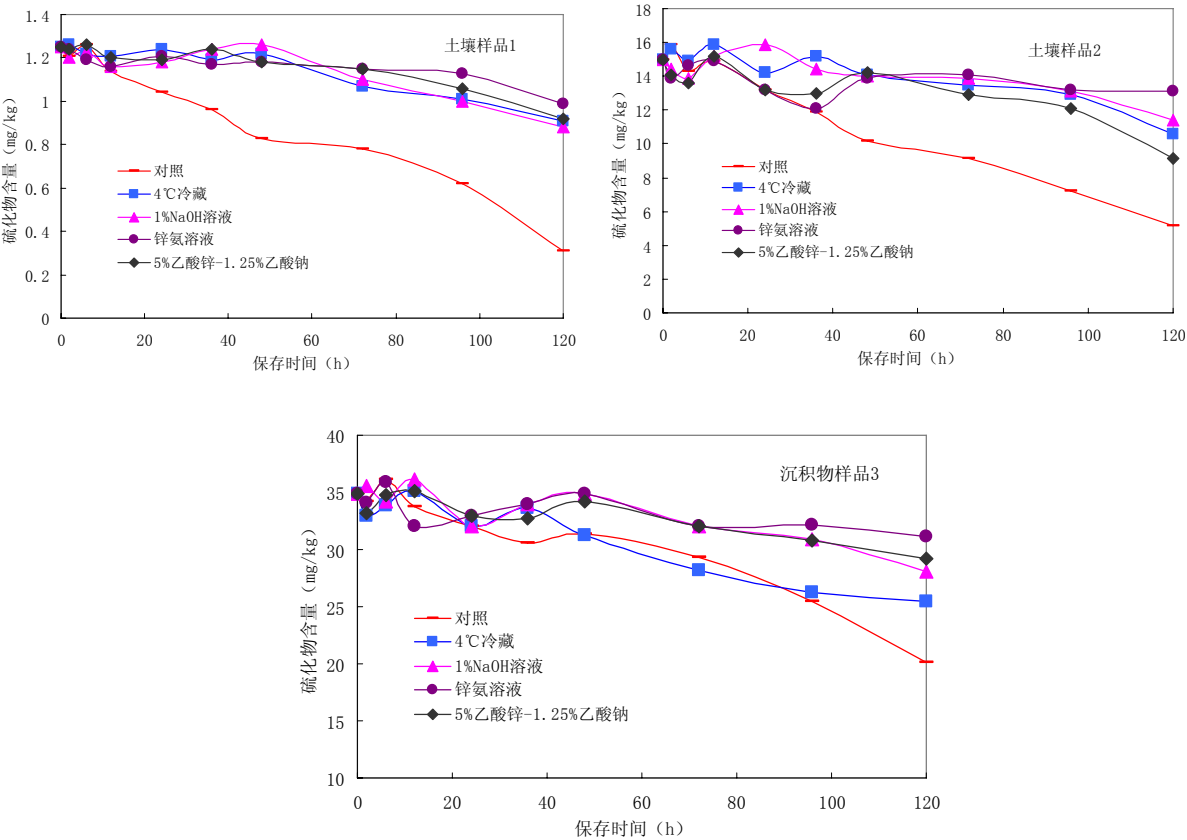


图5 不同土壤或沉积物加入不同保存剂的测定结果比较

由表 2 和图 5 可见，不加任何处理的土壤和沉积物样品的硫化物含量在 48h 以后明显降低，在 5d 时分别降为初始值的 24.8%、34.2%和 57.6%。除 4℃冷藏外，其他三种保存效果相近，48h 内的测定结果与初始值相差不大；3d 时，两份土壤样品中的硫化物含量降为初始值的 86.0%-92.3%，沉积物样品降为初始值的 86.5%-92.0%；4d 时，两份土壤样品降为初始

值的 83.3%-95.0%，沉积物样品降为初始值的 86.8%-94.4%；5d 时，两份土壤样品降为初始值的 69.7%-81.9%，沉积物样品降为初始值的 72.8%-89.1%。此外，采用锌氨溶液作为固定剂，5d 时的测定结果分别为初始值的 79.2%、81.9%和 89.1%，较其他几种方法测定结果高，但是锌氨溶液的配制方法较为复杂。因此，根据硫化物含量降低 20%即为保存效果不佳的原则，建议选择 1%NaOH 溶液为固定剂，加入时以土壤样品上部湿润、沉积物样品上部形成水封为准，并于 4d 内测定。对于 4℃冷藏，三种样品在 48h 内硫化物的测定结果与初始值相差不大，3d 时，三份土壤样品中硫化物含量降为初始值的 84.9%-86.5%，因此也可将样品于 4℃低温环境中运输、保存，2d 内测定。

5.6 分析步骤

5.6.1 硫化氢发生装置的选择

(1) 吹气式硫化氢发生装置

《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（GB/T 16489-1996）、《水和废水监测分析方法（第三版）》、《环境监测分析方法》（城乡建设环境保护部环境保护局，1983 年）以及 EPA 9030B 中均采用吹气式硫化氢发生装置（图3），该装置操作过程如下：

称取 20.0 g 土壤样品或 5.00 g 沉积物样品，迅速转移至 500 ml 反应瓶中，稀释至约 100 ml（若硫化物浓度高，可少取样品），加入 5 ml 抗氧化剂，轻轻摇动。量取 10 ml NaOH 溶液于吸收管中作为吸收液。连接好装置，开启氮气，调整氮气流量至 300 ml/min，通氮气 5 min，以除去反应瓶和吸收管中的溶解氧，同时将水浴温度升至 100℃。关闭分液漏斗活塞，在分液漏斗中加入 20 ml（1+1）盐酸溶液（盐酸溶液应先通氮气 30 min），打开活塞将酸缓慢注入反应瓶中，将反应瓶放入水浴中开始加热，控制氮气流量在 300 ml/min 左右。30 min 后，停止加热，并加大氮气流量至 500 ml/min 尾吹 10 min 后关闭氮气。用少量水冲洗吸收管各接口，吸收液和冲洗液一并转入 100 ml 显色管中，待测。

(2) 蒸馏式硫化氢发生装置

《海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析》（GB17378.5-2007）系采用蒸馏式硫化氢发生装置（图 4），其样品测定过程为：

将 20.0 g 土壤样品或 5.00 g 沉积物样品放入 500 ml 蒸馏瓶中，稀释至约 100 ml（若硫化物浓度高，可少取样品），加入 5 ml 抗氧化剂，轻轻摇动，加数粒玻璃珠。量取 10 ml NaOH 溶液于 100 ml 吸收显色管中作为吸收液。馏出液导管上端接冷凝管的出口，下端插入接收瓶的吸收液中，检查连接部位，使其严密。蒸馏时，馏出液导管下端要插入吸收液液面下，使吸收完全。向蒸馏瓶中迅速加入 20 ml（1+1）盐酸溶液，并立即盖紧塞子，打开冷凝水，馏出液以 2~4 ml/min 速度进行加热蒸馏。当吸收管中的溶液达到 60 ml 左右时，停止蒸馏，并用少量水冲洗连接管，冲洗液并入吸收显色管中，待测。

选择以上两种发生装置，分别采用 5%乙酸锌-1.25%乙酸钠、1%NaOH 为吸收液，采用三种不同浓度的硫化物标准溶液（0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.70 mg/L）进行回收率实验，以确定适合的硫化氢发生装置，结果见表 3 和表 4。

表3 不同H₂S发生装置（5%乙酸锌-1.25%乙酸钠为吸收液）测定硫化物标准溶液的结果比较

平行号		1		2		3	
		吹气式	蒸馏式	吹气式	蒸馏式	吹气式	蒸馏式
测定结果 (mg/L)	1	0.076	0.074	0.231	0.244	0.602	0.567
	2	0.066	0.079	0.256	0.249	0.589	0.583
	3	0.075	0.082	0.289	0.255	0.545	0.565
	4	0.089	0.081	0.255	0.249	0.594	0.569
	5	0.082	0.082	0.228	0.248	0.567	0.589
	6	0.078	0.085	0.265	0.245	0.575	0.579
平均值 (mg/L)		0.078	0.080	0.254	0.248	0.579	0.575
加标量 (mg/L)		0.10		0.30		0.70	
加标回收率 (%)		77.7	80.5	84.7	82.8	82.7	82.2
标准偏差 (mg/L)		0.0077	0.0037	0.023	0.0039	0.021	0.0098
相对标准偏差 (%)		9.9	4.6	8.9	1.6	3.6	1.7

表4 不同H₂S发生装置（1%NaOH为吸收液）测定硫化物标准溶液的结果比较

平行号		1		2		3	
		吹气式	蒸馏式	吹气式	蒸馏式	吹气式	蒸馏式
测定结果 (mg/L)	1	0.088	0.097	0.279	0.289	0.657	0.666
	2	0.094	0.092	0.298	0.280	0.619	0.657
	3	0.084	0.085	0.290	0.289	0.666	0.644
	4	0.096	0.088	0.270	0.272	0.635	0.649
	5	0.098	0.090	0.276	0.291	0.649	0.650
	6	0.088	0.092	0.257	0.287	0.669	0.669
平均值 (mg/L)		0.091	0.091	0.278	0.285	0.649	0.656
加标量 (mg/L)		0.10		0.30		0.70	
加标回收率 (%)		91.3	90.7	92.8	94.9	92.7	93.7
标准偏差 (mg/L)		0.0055	0.0041	0.0145	0.0073	0.0192	0.0100
相对标准偏差 (%)		6.0	4.5	5.2	2.6	3.0	1.5

由表3可见，以乙酸锌-乙酸钠为吸收液，吹气式H₂S发生装置的回收率为77.7%~84.7%，蒸馏式H₂S发生装置的回收率为80.5%~82.8%，对两种方式进行 t 检验，无显著差异（ $p < 0.05$ ）。分别对3个不同浓度的标准溶液平行测定6次，吹气式H₂S发生装置测定结果的相对标准偏差为3.6%-9.9%，蒸馏式H₂S发生装置测定结果的相对标准偏差为1.6%-4.6%，均能满足实验要求。从表4可见，以1%NaOH为吸收液，也可得出相同的结论，但回收率高于乙酸锌-乙酸钠吸收方式。

因此，选择以上两种发生方式，以1%NaOH为吸收液，采用四种不同的土壤或沉积物样品进行回收率实验，结果见表5和表6。

表5 吹气式H₂S发生装置（1%NaOH为吸收液）测定土壤样品的结果比较

平行号		褐土		黑土		沉积物		污泥	
		原土	加标土	原土	加标土	原土	加标土	原土	加标土
测定结果 (μg)	1	17.4	25.4	4.12	8.90	32.9	54.2	50.4	71.2
	2	18.9	27.9	4.89	8.24	39.0	52.6	54.4	70.0
	3	17.3	22.9	4.56	9.14	38.2	58.2	48.9	76.4
	4	14.4	26.8	3.89	8.74	35.4	51.9	48.0	67.1

	5	18.2	29.0	4.04	9.45	40.0	55.0	49.9	73.2
	6	15.9	26.5	4.22	8.05	34.8	53.1	51.0	70.9
平均值 (μg)		17.0	26.4	4.29	8.75	36.7	54.2	50.4	71.5
标准偏差 (μg)		1.6	2.1	0.4	0.5	2.8	2.3	2.2	3.1
相对标准偏差 (%)		9.6	8.0	8.7	6.1	7.5	4.2	4.4	4.4
加标量 (μg)		10.00		5.00		20.00		25.00	
加标回收率 (%)		94.0		89.2		87.5		84.4	

表6 蒸馏式H₂S发生装置（1%NaOH为吸收液）测定土壤样品的结果比较

平行号		褐土		黑土		沉积物		污泥	
		原土	加标土	原土	加标土	原土	加标土	原土	加标土
测定 结果 (μg)	1	17.9	27.7	4.25	8.69	39.8	56.9	52.4	70.2
	2	16.9	26.4	4.57	8.45	36.9	55.6	54.9	70.9
	3	16.6	26.2	4.83	8.88	39.7	57.1	47.5	72.8
	4	18.6	26.1	4.09	9.24	38.9	59.5	51.9	73.2
	5	17.7	28.7	4.24	9.09	40.7	59.3	49.9	69.2
	6	16.6	24.5	4.39	8.58	39.4	56.9	52.1	75.9
平均值 (μg)		17.4	26.6	4.40	8.82	39.2	57.6	51.4	72.0
标准偏差 (μg)		0.8	1.4	0.3	0.3	1.3	1.5	2.5	2.4
相对标准偏差 (%)		4.7	5.4	6.1	3.5	3.3	2.7	4.9	3.4
加标量 (μg)		10.00		5.00		20.00		25.00	
加标回收率 (%)		92.2		88.4		92.0		82.4	

由表5和表6可以看出，对4种不同土壤或沉积物样品、以1%NaOH为吸收液进行回收率实验，吹气式H₂S发生装置的回收率为84.4%~94.0%，蒸馏式H₂S发生装置的回收率为82.4%~92.2%，对两种方式进行 t 检验，无显著差异（ $p<0.05$ ）。对4种不同土壤或沉积物样品分别平行测定6次，吹气式H₂S发生装置测定结果的相对标准偏差为4.2%-9.6%，蒸馏式H₂S发生装置测定结果的相对标准偏差为2.7%~6.1%，均能满足实验要求。

5.6.2 抗氧化剂的选择

由于硫化物易被氧化的特殊性，样品测定时抗氧化剂的加入可最大程度除掉体系中各种途径带来的氧，减少硫化物氧化对测定结果的影响。相关标准及文献中关于硫化物样品的固定方法汇总如下：

《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（GB/T16489-1996）中抗氧化剂的配制和加入方法为：称取 2g 抗坏血酸、0.1g 乙二胺四乙酸二钠、0.5gNaOH 溶于 100ml 水，200ml 样品中加入量为 5ml。

文献资料中，李纪云等^[20]建议取一定土壤样品放入 500 ml 烧瓶中，分别加入 5 ml 2 mol/L NaOH、20 ml 0.2mol/L EDTA和 5 ml 0.2mol/L Vc，再加入 150 ml水。邱昌莲等^[15]称取混合均匀的 5.0~10.0 g新鲜土壤于反应瓶中，依次加入 20 ml醋酸锌溶液，2.5 ml抗坏血酸，2 ml半胱氨酸，摇匀。由此可见，各种抗氧化剂组合均类似于《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（GB/T 16489-1996），为固定剂（如NaOH、醋酸锌）和抗氧化剂（如抗坏血酸、Vc）组合。

因此，标准编制组选择《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（GB/T 16489-1996）中抗氧化剂的配制和加入方法，同时选择蒸馏式发生装置，以 1%NaOH 为吸收液，采用三

种不同浓度的硫化物标准溶液（0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.70 mg/L）进行回收率实验，结果见表 7。

表7 抗氧化剂对硫化物测定结果的影响

平行号		1		2		3	
		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 (mg/L)	1	0.084	0.097	0.241	0.241	0.619	0.666
	2	0.082	0.092	0.256	0.256	0.614	0.657
	3	0.080	0.085	0.25	0.25	0.625	0.644
	4	0.076	0.088	0.258	0.258	0.611	0.649
	5	0.085	0.090	0.266	0.266	0.624	0.650
	6	0.075	0.092	0.259	0.259	0.637	0.669
平均值 (mg/L)		0.080	0.091	0.255	0.285	0.622	0.656
加标量 (mg/L)		0.10		0.30		0.70	
加标回收率 (%)		80.0	90.7	85.0	94.9	88.9	93.7

由表 7 可见，加入抗氧化剂后，三种硫化物标准溶液的回收率分别为 90.7%、94.9%、93.7%，比对照组（未加抗氧化剂）分别高出 10.7%、9.9%、4.8%。分析原因如下：（1）抗坏血酸可在最大程度消除从各种途径带入体系的氧，减轻硫化物氧化的干扰；（2）EDTA 与金属离子络和，可减少金属离子与硫离子的结合，促进硫离子向硫化氢转化；（3）EDTA 与高价金属离子结合可屏蔽其氧化作用，从而增加硫离子与氢的结合几率。由此得出结论，硫化物测定时，尤其对于成分复杂样品，应加入抗氧化剂。

5.6.3 吹气式前处理条件优化

5.6.3.1 酸化酸型和用量的选择

《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（GB/T16489-1996）采用磷酸酸化；《水和废水监测分析方法（第三版）》、《环境监测分析方法》（城乡建设环境保护部环境保护局，1983 年）、GB17378.5-2007、DIN 19684-9-1977 均采用盐酸酸化产生硫化氢；美国 EPA 9030B 中采用硫酸，但对于酸不溶型硫化物则采用了盐酸。文献方法中^[15,16,21]大部分也采用盐酸作为酸化剂。同时，考虑到盐酸作为还原性酸，其氧化性物质含量较少，不会对硫化氢的产生环境造成影响，因此本标准选择盐酸酸化样品。

选择不同用量的（1+1）盐酸，对 0.70 mg/L 硫化物标准溶液进行回收率实验，结果见表 8。

表8 盐酸用量对硫化物回收率的影响（吹气式）

前处理方法	盐酸用量 (ml)	2	5	10	20	30
吹气式	测定结果 (mg/L)	0.487	0.587	0.659	0.671	0.670
	回收率 (%)	69.6	83.9	94.1	95.9	95.7

由表8可见，当用20 ml（1+1）盐酸酸化样品时，吹气式前处理硫化物回收率达到95.9%，结果最为满意。因此，选定用20ml（1+1）盐酸酸化样品。

大多数金属硫化物的溶度积常数都很小，只有酸达到足够强度时才能使其溶解。土壤和沉积物中存在的硫主要为铁、锰硫化物，包括非晶质FeS、MnS、Fe₃S₄、FeS₂^[22]。Cornwell^[23]等研究表明，1-6 mol/L的盐酸能完全溶解非晶质的FeS，而不能溶解FeS₂。Allen等^[24]人研究

表明, 1 mol/L的盐酸可溶解CdS、PbS等金属硫化物, 但由于CuS的溶度积常数较小, 1 mol/L酸度不足以把CuS中的S²⁻释放出来。本实验所选取的20 ml (1+1) 盐酸, 在100 ml土壤反应体系中的浓度即为1 mol/L, 此时CuS中硫化氢的产生率仅为0.27%-0.36% (见表9), 可认为其基本不溶。

表9 硫化铜中硫化氢产生率结果

前处理方法	CuS 质量 (g)	0.0100	0.0200
吹气式	测定结果 (μg)	10.4	19.2
	硫化氢产生率 (%)	0.31%	0.29%
蒸馏式	测定结果 (μg)	11.9	17.8
	硫化氢产生率 (%)	0.36	0.27

5.6.3.2 吸收液的类型和用量选择

吸收液的选择, 既要保证H₂S能够被全部吸收, 又要兼顾吸收后的溶液对后续实验无显著干扰。

美国EPA 9030B和 9031 中对于测定酸溶性硫化物吸收液的描述相同, 即“每个气体洗瓶中加入 10.0 ml的 0.5mol/L 乙酸锌溶液、5.0 ml的 37% 甲醛 (碘量法测定时可去除亚硫酸盐等干扰)”;《水和废水监测分析方法 (第三版)》、《环境监测分析方法》(城乡建设环境保护部环境保护局, 1983 年)和《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(GB/T16489-1996)均采用 5%乙酸锌-1.25%乙酸钠溶液作为吸收液;《海洋监测规范 第 5 部分: 沉积物分析》(GB17378.5-2007)采用 10%乙酸锌作为吸收液, 但实验发现, 单独使用乙酸锌溶液易产生沉淀, 不易长期保存。严于河^[25]采用 0.6mol/L NaOH溶液作为吸收液, 结果令人满意。

综上, 标准编制组选择 5%乙酸锌-1.25%乙酸钠、1%NaOH 两种吸收液, 对三种不同浓度的硫化物标准溶液 (0.10mg/L、0.30mg/L、0.70 mg/L) 进行回收率实验, 比较两种吸收液的吸收效率, 测定结果汇总于表 10。

表10 不同吸收液吸收效率比较

回收率 (%)	0.10 mg/L		0.30 mg/L		0.70 mg/L	
	吹气式	蒸馏式	吹气式	蒸馏式	吹气式	蒸馏式
5%乙酸锌-1.25%乙酸钠	77.7	80.5	84.7	82.8	82.7	82.2
1%NaOH	91.3	90.7	92.8	94.9	92.7	93.7

由表10可见, 采用5%乙酸锌-1.25%乙酸钠作为吸收液, 两种硫化氢发生装置中标准溶液的回收率为77.7%-84.7%, 均值81.8%, 采用1%NaOH作为吸收液, 两种硫化氢发生装置中标准溶液的回收率为90.7%~94.9%, 均值92.7%, 比前者平均高10.9%。这是因为NaOH作为强碱, 能瞬时中和弱酸性的H₂S气体, 反应快且完全, 因此选择1% NaOH为吸收液。

选择不同浓度的NaOH (体积为10 ml), 对0.70 mg/L硫化物标准溶液进行回收率实验, 结果见表11。

表11 NaOH浓度对硫化物回收率的影响

NaOH浓度	0.1%	0.2%	0.5%	1%	2%
测定结果 (mg/L)	0.578	0.619	0.633	0.661	0.656
回收率 (%)	82.6	88.4	90.4	94.4	93.7

由表11可见, 当采用10ml 1% NaOH 时, 硫化物回收率达到94.4%, 结果令人满意。再选择不同用量的1% NaOH, 对0.70 mg/L的硫化物标准溶液进行回收率实验, 结果见表12。

表12 NaOH用量对硫化物回收率的影响

NaOH用量 (ml)	5	10	15	20
测定结果 (mg/L)	0.658	0.661	0.650	0.660
回收率 (%)	94.0	94.4	92.9	94.3

由表12可见，当NaOH用量自10 mL继续加大后，回收率无明显增加。从反应原理上讲，NaOH与H₂S在NaOH过量时按下式反应： $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ 。据此，当硫化物含量达到曲线最高点的0.70 mg/L (70 μg) 水平时，需 1.8×10^{-4} g NaOH，而10 ml 1% NaOH约含0.1 g NaOH，是反应所需的500倍，足够过量。此外，当H⁺浓度在0.2-0.7 mol/L范围内时显色效果最佳，该浓度的NaOH溶液恰能保证。综上，选定10ml 1% NaOH作为吸收液。

5.6.3.3 加热温度的选择

对于吹气式硫化氢发生装置，各标准和文献中给出的反应温度如下：70℃（酸溶性硫化物，EPA9030B和EPA9031）、100℃（酸不溶性硫化物，EPA9030B和EPA9031）、50℃-60℃（《水和废水监测分析方法（第三版）》）、50℃-100℃（文献^[16,20]）。

取浓度为0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.70 mg/L的S²⁻标准溶液，分别在不同温度下测定回收率，结果见表13。

表13 不同反应温度下硫化物标准溶液的回收率测定结果

反应温度 (℃)		40	60	70	100
标准溶液 (mg/L)	0.10	66.2	94.9	96.2	94.9
	0.30	69.1	95.4	94.1	95.2
	0.70	60.2	92.6	91.6	93.7

由上表可见，当水浴温度过低（如40℃），反应缓慢，回收率仅为66.2%-69.1%；当温度提高至60℃时，硫化物的回收率即可达到92.6%-95.4%。温度继续升高，回收率无显著变化。

对成分更为复杂的土壤样品，分别加入三种不同浓度的硫化物标准溶液（10.0μg、30.0μg、70.0 μg）在不同温度进行回收率实验，结果见表14。

表14 不同反应温度下土壤样品的回收率测定结果

反应温度 (℃)		40	60	70	100
加标量 (μg)	10.0	60.2	82.1	85.4	94.6
	30.0	64.2	85.2	88.6	90.1
	70.0	66.5	80.3	89.5	91.2

由上表可见，土壤样品的回收率随温度升高而增加，如样品成分复杂，当反应温度过低时S²⁻很难在短时间内释放完全，致使测定效率较低。水浴温度为40℃时，回收率仅为60.2%-64.2%；温度为60℃时，回收率为80.3%-85.2%；温度为70℃时，回收率为85.4%-89.5%；沸水浴时，回收率测得结果较为满意，为90.1%-94.6%。综上，本标准选择100℃的沸水浴为反应温度。

5.6.3.4 反应时间的选择

对于吹气式硫化氢发生装置，各标准和文献中给出的反应时间如下：30 min（GB/T16489-1996）、90 min（美国EPA 9030B和9031）、30min-45min（文献^[20, 16]）。

取浓度为0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.70 mg/L的硫化物标准溶液，分别在不同反应时间下

(15 min、30 min、45 min、90 min) 测定回收率, 结果见图6。可见, 当反应时间为30 min时, 回收率为90.7%-95.9%, 反应时间继续增加, 回收率无明显升高, 由此选择30 min为最佳反应时间。

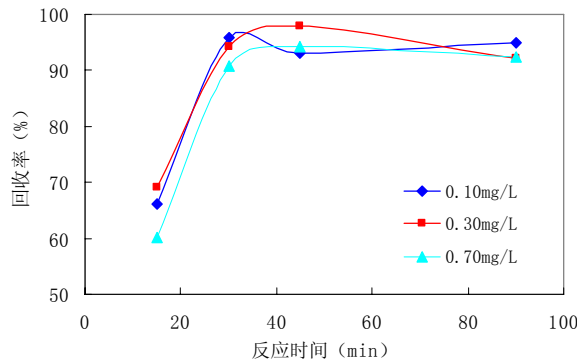


图6 不同反应时间下硫化物标准溶液的回收率测定结果

5.6.3.5 氮气流量的选择

在酸化吹气过程中, 氮气流量对加标回收率影响很大。流量过大, 硫化氢无法被完全吸收, 回收率降低; 流量过小, 硫化氢不能完全溢出, 残留于反应瓶中, 致使吸收不完全, 回收率也会降低。

取浓度为0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.70 mg/L的硫化物标准溶液, 分别进行以下操作: (1) 以100 ml/min速率吹气反应30 min后, 以600 ml/min (仪器最大设置流量) 速率吹气10 min, 使残余的硫化氢被完全吹出; (2) 以300 ml/min速率吹气反应30 min后, 以600 ml/min速率吹气10 min, 使残余的硫化氢被完全吹出; (3) 以600 ml/min速率吹气反应40 min, 结果见图7。

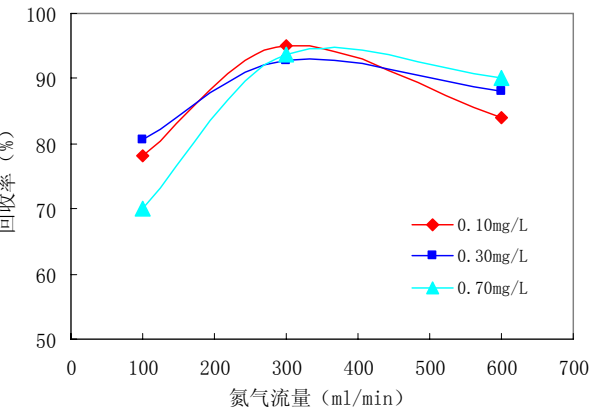


图7 氮吹速率对硫化物标准溶液的回收率测定结果

由上图可见, 当采用操作(2)时回收率最高, 可达92.9%-95.1%, 因此选择300 ml/min为最佳流量, 同时应注意加大尾吹流量, 使残余的硫化氢被完全吹出。如使用不同型号的仪器, 吹气速率设置可能会不同, 必要时可通过测定硫化物标准溶液的回收率进行检验。

5.6.4 蒸馏式前处理条件优化

5.6.4.1 盐酸用量的选择

选择不同用量的(1+1)盐酸,对0.70 mg/L硫化物标准溶液进行回收率实验,结果见表15。

表15 盐酸用量对硫化物回收率的影响(蒸馏式)

盐酸用量(ml)	2	5	10	20	30
测定结果(mg/L)	0.508	0.609	0.640	0.667	0.664
回收率(%)	72.6	87.0	91.4	95.3	94.9

由上表可见,当用20 ml(1+1)盐酸酸化样品时,蒸馏式前处理硫化物回收率达到95.3%,结果令人满意。因此,蒸馏式选用20ml(1+1)盐酸酸化样品。

5.6.4.2 NaOH 浓度的选择

选择不同用量的1% NaOH,对0.70 mg/L的硫化物标准溶液进行回收率实验,结果见表16。

表16 NaOH用量对硫化物回收率的影响(蒸馏式)

NaOH 用量(ml)	5	10	15	20
测定结果(mg/L)	0.651	0.670	0.657	0.672
回收率(%)	93.0	95.7	93.9	96.0

由上表可见,选择与吹气式体积、浓度相同的吸收液,即10ml 1% NaOH时,硫化物回收率达95.7%。因此,选择用10ml 1%NaOH作为蒸馏式吸收液,与吹气式保持一致。

5.6.5 显色过程

5.6.5.1 标准曲线的绘制

取9支100ml具塞比色管,各加10 ml NaOH溶液,分别取0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00和7.00 ml硫化钠标准使用溶液移入各比色管,加水至约60 ml,沿比色管壁缓慢加入10 ml N,N-二甲基对苯二胺溶液,立即密塞并缓慢倒转一次,开小口加入1 ml硫酸铁铵溶液,立即密塞并充分摇匀。放置10 min后,用水稀释至标线,摇匀。使用1 cm比色皿,以水作参比,在波长为665 nm处测量吸光度。

5.6.5.2 显色温度的影响

有文献^[1]表明,显色温度越高则硫化物的测定值越低,越低则测定值越高。取浓度为0.10mg/L、0.30mg/L、0.70mg/L的硫化物标准溶液,分别在不同温度下显色并测定吸光度,温度对测定结果的影响见表17。

表17 温度对硫化物测定的影响实验

温度(℃)	10	20	25	32	40
0.10mg/L	0.120	0.110	0.111	0.110	0.101
0.30mg/L	0.356	0.344	0.345	0.347	0.335
0.70mg/L	0.760	0.748	0.749	0.744	0.731

由上表可见,显色温度确实影响测定结果,温度较低时(10℃)测得值较高,温度较高时(40℃)测得值较低,温度为20℃、25℃和32℃时,测得值相近。因此,在制作标准曲线和实际样品测定时应保证显色温度一致,以保证方法准确度。

5.6.5.3 显色时间

取浓度分别为0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.70 mg/L的硫化物标准溶液，选择不同显色时间并测定其浓度，确定与显色稳定时间的关系，结果见表18。

表18 显色时间对硫化物测定的影响实验

显色时间	10 min	20 min	30 min	1h	2h	5h	12h	24h	48h	72h	96h	120h
吸光度 (0.10mg/L)	0.11 1	0.11 0	0.11 2	0.11 3	0.11 2	0.11 1	0.11 1	0.11 3	0.11 2	0.11 4	0.10 1	0.09 6
吸光度 (0.30mg/L)	0.34 5	0.34 8	0.34 5	0.34 9	0.34 6	0.34 6	0.34 5	0.34 7	0.34 8	0.34 6	0.32 8	0.31 2
吸光度 (0.70mg/L)	0.74 9	0.74 8	0.74 9	0.75 0	0.74 8	0.75 0	0.74 9	0.75 1	0.74 8	0.74 8	0.73 3	0.71 8

由上表可见，显色反应在10 min即可完成，并且在72 h内稳定，故选择显色时间为10 min。

5.6.5.4 液上空间的影响

显色时液上空间对吸光度也有影响，这是由于反应在酸性介质中进行， S^{2-} 在酸性条件下将挥发部分硫化氢进入容器上部空间，此部分无法定量，因而产率降低。液上空间对浓度分别为0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.70 mg/L的 S^{2-} 标准溶液的显色影响结果见表19。

表19 液上空间对硫化物测定的影响实验

液上空间 (ml)	80	40	20
吸光度 (0.10 mg/L)	0.102	0.111	0.114
吸光度 (0.30 mg/L)	0.328	0.345	0.340
吸光度 (0.70 mg/L)	0.716	0.749	0.756

由上表可见，在100 ml比色管中，液上空间为20 ml和40 ml（即水样体积为80 ml和60 ml）时，吸光度接近。液上空间为80 ml（即水样为20 ml）时的吸光度仅为液上空间为20 ml和40 ml时的91.1%~95.2%，即亚甲蓝生成量与液上空间体积成反比。因此，在显色前须保证溶液在比色管中充盈至60 ml以上，且标准系列和样品显色时的液上空间严格一致，尽量减少其影响。

5.6.5.5 显色剂的稳定性

显色剂质量的好坏是整个分析过程的关键。对氨基二甲基苯胺盐酸盐为白色粉末，酸性溶液为无色透明液体，可冷藏保存较长时间。存放时间过长的对氨基二甲基苯胺盐酸盐易被空气氧化成黑色，所配成的溶液为褐色，空白值偏高，且易很快失效而变为蓝色。失效的蓝色显色剂不和硫离子作用生成亚甲蓝，从而导致结果严重错误。

5.6.5.6 操作过程的影响

显色时加入的对氨基二甲基苯胺和硫酸铁铵均含有硫酸，所以均应沿管壁徐徐加入，然后迅速密塞混匀，避免硫化氢逸出损失。

吹气式 H_2S 发生装置在显色时，应先在吸收管中将吸收液稀释至60 ml左右，并用小段乳胶管连接导气管进气口和吸收管出气口，使二者形成封闭回路，确保导气管始终与加入的试剂在溶液里参与反应。待完全显色，用少量水冲洗管内外壁后，方可将导气管取出，并将吸收管中已显色的溶液移至100 ml比色管中定容、比色。

5.6.5.7 硫化物标准使用液储存时间与回收率的关系

硫化物标准溶液极易被氧化。表20表明，标准溶液（0.30 mg/L）吸光值在配置后2h内变化不大，如储存时间过长，吸光值变化较大，故建议实验中硫化物的标准溶液现配现用。

表20 硫化物标准溶液（0.30 mg/L）储存时间与回收率的关系

储存时间 (h)	0	0.5	1	2	3	4	6	12	18	24	48
吸光度	0.349	0.345	0.349	0.344	0.338	0.330	0.318	0.306	0.300	0.288	0.256

5.6.6 干扰实验

5.6.6.1 单质硫

我国主要土壤类型中硫的含量一般都在 110-490 mg/kg 之间。选择不同质量的单质硫，对 0.30 mg/L 的硫化物标准溶液进行回收率实验，结果见表 21。

表21 单质硫对硫化物回收率的影响

单质硫质量 (mg)	0	1.0	5.0	10.0
测定值 (mg/L)	0.279	0.277	0.281	0.285
回收率 (%)	93.1	92.4	93.7	94.9

由上表可见，单质硫对规定条件下硫化物的测定无干扰。因此，单质硫也不包含在本方法测定的硫化物范围内。

5.6.6.2 亚硝酸盐

在0.30 mg/LS²⁻标准溶液中添加不同浓度的亚硝酸盐溶液（以N计），测定回收率，结果见表22。

表22 亚硝酸盐对硫化物回收率的影响

NO ²⁻ (mg/L)	0.01	0.02	0.05	0.1	0.5	1.0	2.0	5.0
回收率 (%)	95.8	94.6	90.5	88.6	80.4	77.1	67.9	50.7

由上表可见，NO²⁻对硫化物测定存在一定影响，当NO²⁻浓度为5.0 mg/L时，回收率严重偏低，仅为50.7%。

5.6.6.3 亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐

在碘量法中，测定硫化物的干扰物质还有亚硫酸盐、亚硫酸氢盐和硫代硫酸盐。在前处理分离时，上述物质转化为SO₂进入吸收液，并生成亚硫酸盐。亚硫酸盐也会与碘反应（Na₂SO₃+I₂+H₂O→Na₂SO₄+2HI）造成干扰，使测定结果偏高。消除干扰的方法就是在吸收液中加入甲醛，使其与亚硫酸盐生成羟甲基磺酸，它在酸性溶液中十分稳定，从而消除亚硫酸盐的干扰。

从原理上讲，亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐酸化生成的亚硫酸盐，不会与N,N-二甲基对苯二胺进行反应生成亚甲基蓝（当Fe³⁺存在时），因此不会影响亚甲基蓝分光光度法的测定。实验中，在浓度0.30mg/LS²⁻标准溶液中添加不同浓度的亚硫酸钠溶液（浓度以SO₃²⁻计）测定回收率，结果见表23。

表23 亚硫酸盐对硫化物回收率的影响

SO ₃ ²⁻ (mg/L)	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0	5.0	10.0	15.0	20.0
回收率 (%)	94.6	95.8	94.6	95.1	94.8	94.9	94.3	92.3	92.7

由上表可见，SO₃²⁻浓度为20.0 mg/L时，回收率为92.7%，仅降低约2.0%，可认为SO₃²⁻对亚甲基蓝分光光度法测定硫化物几乎无影响。

5.7 结果计算

5.7.1 土壤样品的结果计算

土壤中硫化物的含量 ω_1 (mg/kg) 按公式 (1) 计算:

$$\omega_1 = \frac{\rho}{m \times w_{dm}}$$

式中: ω_1 ——土壤中硫化物的含量, mg/kg;

ρ ——由标准曲线查得的硫化物的含量, μg ;

w_{dm} ——土壤样品的干物质含量, %;

m ——称取土壤样品的质量, g。

5.7.2 沉积物样品的结果计算

沉积物中硫化物的含量 ω_2 (mg/kg) 按公式 (2) 计算:

$$\omega_2 = \frac{\rho}{m \times (1 - f)}$$

式中: ω_2 ——沉积物中硫化物的含量, mg/kg;

ρ ——由标准曲线查得的硫化物的含量, μg ;

f ——沉积物样品的含水率, %;

m ——称取沉积物样品的质量, g。

5.7.3 结果表示

当测定结果小于 1 mg/kg 时, 结果保留至小数点后两位; 当测定结果大于 1 mg/kg 时, 结果保留三位有效数字。

5.8 实验室内方法的特性指标的确定

5.8.1 吹气式特性指标的确定

5.8.1.1 方法检出限

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 中附录 A 1.1 所示方法确定硫化物测定的检出限。即, 重复测定空白样品 7 次, 按 5.7 中的计算公式换算测定结果, 并计算 7 次平行测定的标准偏差, 按下列公式计算方法检出限 (土壤按称样量 20.00g 计算, 沉积物按称样量 5.00g 计算), 以 4 倍检出限作为方法测定下限, 结果见表 24。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times s$$

式中: MDL ——方法检出限; n ——样品的平行测定次数; t ——自由度为 $n-1$, 置信度为 99% 时的 t 分布 (单侧); s —— n 次平行测定的标准偏差。

表24 方法检出限、测定下限测试数据表 (吹气式)

平行号		土壤	沉积物
测定结果 (mg/kg)	1	0.080	0.321
	2	0.062	0.248
	3	0.053	0.212
	4	0.062	0.248

	5	0.067	0.266
	6	0.053	0.212
	7	0.071	0.285
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.064	0.256
标准偏差 s (mg/kg)		0.010	0.039
t 值		3.143	3.143
检出限 (mg/kg)		0.031	0.123
测定下限 (mg/kg)		0.123	0.491

由表 24 可见, 采用吹气式前处理, 当土壤取样量为 20.00 g 时, 硫化物检出限为 0.04 mg/kg, 测定下限为 0.16 mg/kg; 当沉积物取样量为 5.00 g 时, 硫化物检出限为 0.13mg/kg, 测定下限为 0.52 mg/kg。

5.8.1.2 方法精密度

本实验室选取了 8 种不同类型的土壤和沉积物样品, 按照吹气式的测定步骤对每个样品分别平行测定 6 次, 计算每种土壤和沉积物样品的标准偏差和相对标准偏差, 结果见表 25。

表25 精密度测试数据表（吹气式）

平行号		褐土	黑土	红壤	黄土	沙土	于桥水库沉积物	渤海沉积物	污泥
测定结果 (mg/kg)	1	1.45	0.895	0.167	0.612	0.089	7.96	26.4	52.4
	2	1.48	0.845	0.189	0.668	0.098	7.38	28.2	54.9
	3	1.56	0.830	0.156	0.642	0.076	7.94	26.4	47.5
	4	1.36	0.930	0.172	0.604	0.082	7.78	25.3	51.9
	5	1.41	0.885	0.185	0.632	0.092	8.14	28.9	49.9
	6	1.52	0.830	0.155	0.602	0.073	7.88	25.4	52.1
平均值 (mg/kg)		1.46	0.869	0.171	0.627	0.085	7.85	26.8	51.4
标准偏差 S (mg/kg)		0.073	0.041	0.014	0.026	0.010	0.257	1.476	2.507
相对标准偏差 RSD (%)		5.0	4.7	8.4	4.1	11.4	3.3	5.5	4.9

由表 25 可知, 本实验室内吹气式测定结果的相对标准偏差为 3.3%~11.4%。

5.8.1.3 方法准确度

因土壤硫化物测定尚无标准土壤样品, 本实验室对方法准确度的测定为实际样品加标回收方式。本实验室对 8 种不同类型的土壤和沉积物样品进行加标回收率实验。加标量为样品硫化物本底值的 0.5-2 倍, 按照吹气式的分析步骤进行测定, 结果见表 26。

表26 准确度测试数据表（吹气式）

土样名称	本底硫化物含量 (μg)	加标量 (μg)	加标样品测定量 (μg)	加标回收率 (%)
褐土	29.2	25.00	51.2	88.0
黑土	17.4	25.00	38.1	82.8
红壤	3.42	5.00	7.76	86.8
黄土	12.6	25.00	35.3	90.8
沙土	1.70	2.00	3.33	81.5

于桥水库沉积物	39.2	25.00	60.1	83.6
渤海沉积物	26.8	25.00	48.4	86.4
污泥	25.7	25.00	49.1	93.6

由表26得到吹气式测定方法的加标回收率为81.5%~93.6%。

5.8.2 蒸馏式特性指标的确定

5.8.2.1 检出限

表27 方法检出限、测定下限测试数据表（蒸馏式）

平行号	土壤	沉积物
测定结果 (mg/kg)	1	0.230
	2	0.266
	3	0.212
	4	0.248
	5	0.285
	6	0.230
	7	0.266
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)	0.062	0.248
标准偏差 s (mg/kg)	0.006	0.026
t 值	3.143	3.143
检出限 (mg/kg)	0.020	0.081
测定下限 (mg/kg)	0.080	0.324

由表 27 可见，采用蒸馏式前处理，土壤取样量为 20.00 g 时，硫化物测定的检出限为 0.02 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg；沉积物取样量为 5.00 g 时，硫化物测定的检出限为 0.09 mg/kg，测定下限为 0.36 mg/kg。

5.8.2.2 方法精密度

对 8 种不同的土壤和沉积物样品采用蒸馏式前处理分别平行测定 6 次，计算每种土壤和沉积物样品的标准偏差和相对标准偏差，结果见表 28。

表28 精密度测试数据表（蒸馏式）

平行号		褐土	黑土	红壤	黄土	沙土	于桥水库 沉积物	渤海沉 积物	污泥
测定 结果 (mg/kg)	1	1.33	0.906	0.198	0.627	0.080	8.00	27.9	49.8
	2	1.28	0.867	0.165	0.614	0.098	7.34	30.9	51.9
	3	1.46	0.843	0.167	0.698	0.077	7.88	29.1	50.8
	4	1.36	0.821	0.148	0.619	0.069	7.56	27.4	46.9
	5	1.56	0.890	0.176	0.666	0.082	7.98	26.9	48.3
	6	1.34	0.812	0.185	0.609	0.067	7.80	26.4	51.9
平均值 (mg/kg)		1.39	0.856	0.173	0.639	0.079	7.76	28.1	49.9
标准偏差 S (mg/kg)		0.103	0.038	0.017	0.035	0.011	0.260	1.655	2.019
相对标准偏差 RSD (%)		7.4	4.4	10.0	5.5	14.1	3.4	5.9	4.0

由表 28 可知，本实验室内蒸馏式测定结果的相对标准偏差为 4.0%~14.1%。

5.8.2.3 方法准确度

对 8 种不同的土壤和沉积物样品加入不同量的硫化物标准溶液进行加标回收实验,加标量为样品硫化物本底值的 0.5-2 倍,采用蒸馏式前处理,结果见表 29。

表29 准确度测试数据表(蒸馏式)

土样名称	本底硫化物含量 (μg)	加标量 (μg)	加标样品测定量 (μg)	加标回收率 (%)
褐土	27.8	25.00	50.2	89.6
黑土	17.1	25.00	37.6	82.0
红壤	3.46	5.00	7.47	80.2
黄土	12.8	25.00	35.7	91.6
沙土	1.58	2.00	3.22	82.0
于桥水库沉积物	38.8	25.00	60.2	85.6
渤海沉积物	28.1	25.00	48.9	83.2
污泥	25	25.00	47.2	88.8

由表29得到该测定方法的加标回收率为80.2%~91.6%。

6 方法验证

依照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)的要求进行方法验证。

6.1 方法验证方案

6.1.1 参加验证的实验室、验证人员的基本情况

选择 6 家具有资质的实验室参加方法的验证工作,参加验证的实验室、验证人员的基本情况见表 30。

表30 参加验证的人员情况登记表

验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析 工作年限
辽宁省环境监测实验中心	薛程	女	32	工程师	环境工程	8
内蒙古环境监测中心站	王欣	女	31	助理工程师	化学教育	5
	周兴军	男	35	工程师	化学	7
福州市环境监测中心站	陈小霞	女	30	工程师	分析化学	4
湖南省环境监测中心站	陈燕	女	31	工程师	环境工程	5
	龙雯琪	女	24	助理工程师	环境工程	1
	李憬然	女	22	助理工程师	环境工程	1
天津市滨海新区环境保护监测站	张稚妍	女	33	工程师	环境科学	7
	史凤红	女	32	助理工程师	环境工程	7
	孔大为	女	40	工程师	工业分析	18
扬州市环境监测中心站	张益民	女	46	高工	环境工程	25
	邹丽	女	30	工程师	环境科学	3

6.1.2 方法验证方案

编制组根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求编写了《土壤 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法 方法验证方案》,主要技术要求如下:

6.1.2.1 检出限的验证

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中方法检出限的一般确定方法，按照样品的全部分析步骤，重复 n ($n \geq 7$) 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量（按 5.7 中的计算公式换算），计算 n 次平行测定的标准偏差，按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限（土壤按称样量 20.00g 计算，沉积物按称样量 5.00g 计算），以 4 倍检出限作为方法测定下限，取 6 家实验室的最大值为方法的检出限。结果填入《方法验证报告》（表 A1-4）中。

6.1.2.2 精密度的验证

选择硫化物含量分别为 0.50 mg/kg、1.50 mg/kg、3.00 mg/kg 和 12.0 mg/kg 的 3 种土壤（黑土、褐土、红壤）和 1 种沉积物作为统一样品，由各个实验室进行测定，每种样品平行测定 6 次。将所得数据填入《方法验证报告》（表 A1-5）中，并按规定公式进行平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数的计算。

6.1.2.3 准确度的验证

6 个实验室对四种实际土壤样品（验证单位当地代表性土壤和沉积物鲜样）进行了加标分析测试，加标量控制在原样品含量的 0.5~2 倍之间，每种样品平行测定 6 次。将所得数据填入《方法验证报告》（表 A1-6）中，并按规定公式计算平均值和加标回收率。

6.2 方法验证过程

2015 年 11 月邀请了 6 家通过计量认证或实验室认可、且具有相关分析仪器的实验室，分析人员利用本单位现有的仪器设备，按照统一的方法验证指导书进行方法的验证。在方法验证前，参与验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程，方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

对于精密度试验，我们选取了不同类型的三种土壤样品（黑土、褐土、红壤）和一种沉积物样品，分成 6 份发给各个实验室，4 种样品均采用干样加标的方式制成硫化物含量分别为 0.50 mg/kg、1.50 mg/kg、3.00 mg/kg 和 12.0 mg/kg 的样品后测定。

由于土壤硫化物测定尚无标准物质，准确度试验采用加标回收实验，土壤选择验证单位当地具有代表性的土壤和沉积物鲜样，加标量为样品硫化物本底值的 0.5-2 倍。

6.3 方法验证数据统计

（1）本课题组在进行方法验证报告数据统计时，均按照 GB/T6379.6-2009 进行了异常数据的剔除。

（2）方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。详细结果见附件 1《方法验证报告》。

6.4 方法验证结论

本验证方法采用亚甲基蓝分光光度法测定土壤中的硫化物含量。现将 6 家实验室方法验证结果汇总如下：

（1）采用吹气式前处理：

当土壤取样量为 20.00 g 时，硫化物检出限为 0.04 mg/kg，测定下限为 0.16 mg/kg；当沉积物取样量为 5.00 g 时，硫化物检出限为 0.13mg/kg，测定下限为 0.52mg/kg。

6家实验室对含硫化物含量为 0.50mg/kg、1.50mg/kg、3.00mg/kg 和 12.0mg/kg 的统一样品进行了测定,实验室内相对标准偏差为: 2.3%~13.4%、3.1%~9.2%、3.6%~9.7%、2.6%~11.8%;实验室间相对标准偏差为: 14.1%、14.3%、7.2%、2.8%;重复性限为: 0.049 mg/kg、0.067 mg/kg、0.164 mg/kg、0.766 mg/kg;再现性限为: 0.179 mg/kg、0.434 mg/kg、0.545mg/kg、0.822 mg/kg。

6家实验室对4个土壤样品进行加标分析测定,加标回收率分别为: 70.6%~94.8%、75.9%~94.8%、75.4%~101%、73.4%~92.0%;加标回收率最终值为: (84.6±17.2) %、(84.8±15.0) %、(86.9±21.2) %、(83.2±14.4) %。

(2) 采用蒸馏式前处理:

当土壤取样量为 20.00 g 时,硫化物检出限为 0.03 mg/kg,测定下限为 0.12 mg/kg;当沉积物取样量为 5.00 g 时,硫化物检出限为 0.10 mg/kg,测定下限为 0.40 mg/kg。

6家实验室对含硫化物含量为0.50 mg/kg、1.50 mg/kg、3.00 mg/kg和12.0mg/kg的统一样品进行了测定,实验室内相对标准偏差为: 5.4%~10.4%、3.7%~11.8%、2.5%~7.8%、1.3%~6.8%;实验室间相对标准偏差为: 6.4%、11.7%、6.6%、8.8%;重复性限为: 0.018 mg/kg、0.086 mg/kg、0.129 mg/kg、0.499 mg/kg;再现性限为: 0.076 mg/kg、0.403 mg/kg、0.481 mg/kg、2.52 mg/kg。

6家实验室对4个土壤样品进行加标分析测定,加标回收率分别为: 67.5%~92.3%、65.0%~94.2%、71.9%~112%、84.5%~103%;加标回收率最终值为: (78.2±17.8) %、(78.3±22.0) %、(85.2±29.2) %、(89.4±13.6) %。

7 与开题报告的差异说明

- (1) 增加了蒸馏式前处理方法,详细描述实验过程中的现象以及注意事项。
- (2) 细化质量保证和质量控制措施。
- (3) 通过试验确定方法特征参数,以各类典型样品的平行测定和加标回收率试验开展验证实验。

10 参考文献

- [1] 黄昌勇. 土壤学[M]. 中国农业出版社, 2010.
- [2] GB/T 16489-1996. 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法[S].
- [3] 李红阳等. 常见硫化物的氧化作用及其环境效应[J]. 北京地质,13(2): 6-11.
- [4] Tabatabai M A, Al-Khafaji A A. Comparision of nitrogen and sulfur mineralization in soil[J]. Soil Science Society of America Journal, 1980,44:1000-1006.
- [5] 党志等. 金属硫化物矿区环境污染的源头控制与修复技术[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 40(10): 83-87.
- [6] 霍文毅等. 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.
- [7] 国家环保总局《水和废水监测分析法方法》编委会. 水和废水监测分析法方法(第三版)[M]. 中国环境科学出版社, 1989.
- [8] GB17378.5-2007, 海洋监测规范 第5部分: 沉积物分析[M]. 中国标准出版社, 2008.
- [9] EPA Method 9030B, Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides: Distillation[S].

- [10] EPA Method 9031, Extractable Sulfides[S].
- [11] EPA Method 9034, Titrimetric Procedure for Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides[S].
- [12] 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
- [13] 戴克慧等. 亚甲基蓝法测定水中硫化物[J]. 上海环境科学, 1985, (6): 27.
- [14] 沈子才等. 醋酸锌-碳酸钠沉淀法测定地面水中硫化物[J]. 环境污染与防治, 13(4): 36-36.
- [15] 邱昌莲等. 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.
- [16] 吴玉珍. 废水中硫化物测定样品预处理方法的改进[J]. 环境科学, 1993,14(4): 78.
- [17] 夏畅斌等. 流动注射光度法测定污泥中可酸解硫化物[J]. 分析化学, 31(6): 767-768.
- [18] 李文军. 利用薄膜技术测定沉积物中硫化物和 Fe^{2+} 方法研究[D]. 南京林业大学, 2012.
- [19] 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.
- [20] 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, 10(2):28-30.
- [21] 邱万军, 黎国钢, 陈涛. 亚甲基蓝光度法测定水中硫化物的影响因素探讨[J]. 理化检验化学分册, 1995, 31(1): 49-50.
- [22] 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.
- [23] Cornwell J C, J W Morse. The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediment[J]. Mar.Chem., 1987, (22): 193-206.
- [24] Allen H E, G Fu and B Denlg. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals(SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments[J]. Environ. Toxicol. Chem., 1993. (12): 1441-1453.
- [25] 严于河. 水中硫化物测定的预处理方法探讨[J].上海环境科学, 1990, 9(12): 27.

附件一

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法

项目主编单位：天津市环境监测中心

验证单位：辽宁省环境监测实验中心、内蒙古环境监测中心站、福州市环境监测中心站、湖南省环境监测中心站、天津市滨海新区环境保护监测站、扬州市环境监测中心站

项目负责人及职称：关玉春 高级工程师

通讯地址：天津市南开区复康路 19 号 电话：022-87671670

报告编写人及职称：赵莉 工程师

报告日期：2016 年 1 月 25 日

依照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的要求，组织 6 家有资质的实验室进行验证。其中实验室 1 为辽宁省环境监测实验中心、实验室 2 为内蒙古环境监测中心站、实验室 3 为福州市环境监测中心站、实验室 4 为湖南省环境监测中心站、实验室 5 为天津市滨海新区环境保护监测站、实验室 6 为扬州市环境监测中心站。

A.1 原始测试数据

A.1.1 实验室基本情况

表 A1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析 工作年限
辽宁省环境监测实验中心	薛程	女	32	工程师	环境工程	8
内蒙古环境监测中心站	王欣	女	31	助理工程师	化学教育	5
	周兴军	男	35	工程师	化学	7
福州市环境监测中心站	陈小霞	女	30	工程师	分析化学	4
湖南省环境监测中心站	陈燕	女	31	工程师	环境工程	5
	龙雯琪	女	24	助理工程师	环境工程	1
	李憬然	女	22	助理工程师	环境工程	1
天津市滨海新区环境保护监测站	张稚妍	女	33	工程师	环境科学	7
	史凤红	女	32	助理工程师	环境工程	7
	孔大为	女	40	工程师	工业分析	18
扬州市环境监测中心站	张益民	女	46	高工	环境工程	25
	邹丽	女	30	工程师	环境科学	3

表 A1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	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
辽宁省环境监测实验中心	水质硫化物酸化吹气仪	TTL-HS	50918288	良好	
	紫外可见分光光度计	Uvmini-1240	A1093503244 0CS	良好	
	天平	AR2140	1201310771	d=0.001g	
内蒙古环境监测中心站	水质硫化物酸化吹气仪	TTL-HS	50918289	良好	
	分光光度计	DR4000	0405U000560 6	良好	
	天平	SC4010	131389076	d=0.001g	
福州市环境监测中心站	水质硫化物酸化吹气仪	KDB-6	L2015011070 4	良好	
	VIS-可见分光光度计	VIS-7220	043021	良好	
	天平	BS224S	50560529	Max 220g, d=0.001g	
湖南省环境监测中心站	水质硫化物酸化吹气仪	TTL-HS	50918288	良好	

	紫外可见分光光度计	DR4000	无	性能良好 测量范围：400～1100nm、准确度： ±0.1nm	
	天平	JY3001	无	d=0.001g	
天津市滨海新区环境保护监测站	水质硫化物酸化吹气仪	TTL-HS	50918275	良好	
	分光光度计	723 可见	9723013	良好	
	天平	AB204-S	1125272737	d=0.001g	
扬州市环境监测中心站	水质硫化物酸化吹气仪	TTL-HS	50918286	校准合格 2015 年 5 月 19 日	
	分光光度计	DR6000	1464415	良好	
	天平	SC4010	131389076	d=0.001g	

表 A1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证实验室	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
辽宁省环境监测实验中心	硫酸	国药集团化学试剂有限公司，500ml，化学纯	——	
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司，500ml，化学纯	——	
	氢氧化钠	天津科密欧化学试剂有限公司，500g，化学纯	——	
	N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐	sigma-aldrich，25g	——	
	硫酸铁铵	天津博迪化工股份有限公司，500g，分析纯	——	
	抗坏血酸	天津博迪化工股份有限公司，25g，分析纯	——	
内蒙古环境监测中心站	硫酸铁铵	天津化学试剂三厂，500g，分析纯	——	
	N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐	sigma-aldrich，25g	——	
	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司，500g，分析纯	——	
	抗坏血酸	国药集团化学试剂有限公司，100g，分析纯	——	
	硫酸	天津试剂有限公司，500ml，优级纯	——	
	盐酸	天津试剂有限公司，500ml，优级纯	——	
福州市环境监测中心站	硫酸	广东汕头市西陇化工厂，500ml，优级纯	——	
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司，500ml，分析纯	——	
	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司，500g，分析纯	——	
	N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐	国药集团化学试剂有限公司，25g，化学纯	——	
	硫酸铁铵	上海化学试剂总厂，500g，分析纯	——	
	抗坏血酸	国药集团化学试剂有限公司，100g，分析纯	——	
湖南省环境监测中心站	硫酸	国药集团化学试剂有限公司，500mL，优级纯	——	

湖南省 环境监测中 心站	浓盐酸	国药集团化学药剂有限公司, 500mL/ 瓶, 优级纯	——	
	氢氧化钠	天津化学试剂三厂, 250g/瓶, 优级纯	——	
	N,N-二甲基对 苯二胺盐酸盐	天津市化学试剂研究所, 25g/瓶, 分 析纯	——	
	硫酸铁铵	广东汕头市陇西化工厂, 500g/瓶, 分 析纯	——	
	抗坏血酸	国药集团化学药剂有限公司, 25g/瓶, 分 析纯	——	
天津市滨海 新区环境保 护监测站	抗坏血酸	天津百世化工有限公司, 25g, 分析纯	——	
	氢氧化钠	天津风船化学试剂科技有限公司, 500g, 优级纯	——	
	硫酸铁铵	天津风船化学试剂科技有限公司, 500g, 分析纯	——	
	盐酸	国药集团化学药剂有限公司, 500mL, 优 级纯	——	
	硫酸	国药集团化学药剂有限公司, 500mL, 优 级纯	——	
	N,N-二甲基对苯二 胺盐酸盐	国药集团化学试剂有限公司, 25g, 化学 纯	——	
扬州市 环境监测中 心站	硫酸	国药集团化学试剂有限公司, 500mL, 优级纯	——	
	浓盐酸	国药集团化学试剂有限公司, 500mL, 优级纯	——	
	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司, 500g, 分 析纯	——	
	硫酸铁铵	国药集团化学试剂有限公司, 500g, 分 析纯	——	
	抗坏血酸	国药集团化学试剂有限公司, 100g , 分析纯	——	
	N,N-二甲基对 苯二胺盐酸盐	国药集团化学试剂有限公司, 25g, 分 析纯	——	

A.1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中方法检出限的一般确定方法，按照样品的全部分析步骤，重复 n ($n \geq 7$) 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的含量，计算 n 次平行测定的标准偏差，按公式 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times s$ 计算方法检出限（沉积物按称样量 5g 计算，土壤按称样量 20g 计算），以 4 倍检出限作为方法测定下限。取 6 家实验室的最大值作为方法检出限。

表 A1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 1

测试日期: 2015-11-5

平行号	试样 (土壤)	试样 (沉积物)	备注
吹气式 测定结果 (mg/kg)	1	0.012	0.050
	2	0.022	0.088
	3	0.017	0.069
	4	0.012	0.050
	5	0.012	0.050
	6	0.017	0.069
	7	0.017	0.069
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)	0.016	0.064	
标准偏差 S (mg/kg)	0.004	0.014	
t 值	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.012	0.045	
测定下限 (mg/kg)	0.048	0.181	

平行号	试样 (土壤)	试样 (沉积物)	备注
蒸馏式 测定结果 (mg/kg)	1	0.008	0.031
	2	0.017	0.069
	3	0.017	0.069
	4	0.012	0.050
	5	0.008	0.031
	6	0.017	0.069
	7	0.017	0.069
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)	0.014	0.055	
标准偏差 S (mg/kg)	0.004	0.018	
t 值	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.014	0.057	
测定下限 (mg/kg)	0.054	0.227	

验证单位: 2

测试日期: 2015-11-2

平行号	试样 (土壤)	试样 (沉积物)	备注
吹气 测定结果 (mg/kg)	1	0.005	0.021
	2	0.001	0.044
	3	0.005	0.021
	4	0.001	0.044
	5	0.019	0.075
	6	0.023	0.093
	7	0.023	0.093
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)	0.011	0.056	
标准偏差 S (mg/kg)	0.010	0.031	

t 值	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.032	0.098	
测定下限 (mg/kg)	0.128	0.392	

平行号		试 样（土壤）	试 样（沉积物）	备注
蒸馏 测定结果 （mg/kg）	1	0.034	0.137	
	2	0.026	0.103	
	3	0.022	0.086	
	4	0.030	0.120	
	5	0.043	0.171	
	6	0.034	0.137	
	7	0.026	0.103	
平均值 $\bar{x}$ （mg/kg）		0.031	0.122	
标准偏差 S （mg/kg）		0.007	0.028	
t 值		3.143	3.143	
检出限（mg/kg）		0.022	0.090	
测定下限（mg/kg）		0.088	0.358	

验证单位: 3

测试日期: 2015-12-17

平行号		试 样（土壤）	试 样（沉积物）	备注
吹气 测定结果 （mg/kg）	1	0.063	0.250	
	2	0.063	0.250	
	3	0.058	0.232	
	4	0.063	0.250	
	5	0.067	0.269	
	6	0.049	0.195	
	7	0.053	0.214	
平均值 $\bar{x}$ （mg/kg）		0.059	0.237	
标准偏差 S （mg/kg）		0.006	0.025	
t 值		3.143	3.143	
检出限（mg/kg）		0.020	0.080	
测定下限（mg/kg）		0.080	0.318	

平行号		试 样（土壤）	试 样（沉积物）	备注
蒸馏 测定结果 （mg/kg）	1	0.058	0.232	
	2	0.067	0.269	
	3	0.053	0.214	
	4	0.063	0.250	
	5	0.072	0.287	
	6	0.053	0.214	
	7	0.067	0.269	
平均值 $\bar{x}$ （mg/kg）		0.062	0.248	
标准偏差 S （mg/kg）		0.007	0.029	

t 值	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.023	0.091	
测定下限 (mg/kg)	0.091	0.363	

验证单位: 4

测试日期: 2015-12-12

平行号	试 样 (土壤)	试 样 (沉积物)	备注
吹气 测定结果 (mg/kg)	1	0.062	0.247
	2	0.035	0.138
	3	0.051	0.203
	4	0.040	0.160
	5	0.035	0.138
	6	0.051	0.203
	7	0.040	0.160
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)	0.045	0.179	
标准偏差 S (mg/kg)	0.010	0.041	
t 值	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.031	0.129	
测定下限 (mg/kg)	0.124	0.516	

平行号	试 样 (土壤)	试 样 (沉积物)	备注
蒸馏 测定结果 (mg/kg)	1	0.013	0.051
	2	0.002	0.008
	3	0.002	0.008
	4	0.007	0.030
	5	0.007	0.030
	6	0.013	0.051
	7	0.002	0.008
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)	0.007	0.027	
标准偏差 S (mg/kg)	0.005	0.019	
t 值	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.016	0.060	
测定下限 (mg/kg)	0.064	0.240	

验证单位: 5

测试日期: 2015-11-2

平行号	试 样 (土壤)	试 样 (沉积物)	备注
吹气 测定结果 (mg/kg)	1	0.026	0.035
	2	0.035	0.053
	3	0.026	0.024
	4	0.017	0.071
	5	0.035	0.024
	6	0.017	0.035
	7	0.026	0.071

平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)	0.026	0.045	
标准偏差 S (mg/kg)	0.007	0.020	
t 值	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.023	0.064	
测定下限 (mg/kg)	0.092	0.256	

平行号	试 样 (土壤)	试 样 (沉积物)	备注
蒸馏 测定结果 (mg/kg)	1	0.026	0.053
	2	0.017	0.035
	3	0.017	0.035
	4	0.017	0.035
	5	0.008	0.016
	6	0.008	0.016
	7	0.035	0.071
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)	0.018	0.037	
标准偏差 S (mg/kg)	0.010	0.020	
t 值	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.030	0.062	
测定下限 (mg/kg)	0.121	0.246	

验证单位: 6

测试日期: 2015-12-17

平行号	试 样 (土壤)	试 样 (沉积物)	备注
吹气 测定结果 (mg/kg)	1	0.049	0.191
	2	0.043	0.209
	3	0.048	0.226
	4	0.048	0.209
	5	0.052	0.174
	6	0.057	0.226
	7	0.061	0.191
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)	0.051	0.204	
标准偏差 S (mg/kg)	0.006	0.019	
t 值	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.019	0.061	
测定下限 (mg/kg)	0.077	0.244	

平行号	试 样 (土壤)	试 样 (沉积物)	备注
蒸馏 测定结果 (mg/kg)	1	0.045	0.161
	2	0.040	0.179
	3	0.040	0.196
	4	0.054	0.179
	5	0.049	0.179
	6	0.036	0.143
	7	0.058	0.143

平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)	0.046	0.169	
标准偏差 S (mg/kg)	0.008	0.020	
t 值	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.025	0.063	
测定下限 (mg/kg)	0.101	0.254	

A.1.3 方法精密度测试数据

选择硫化物量分别为 0.50 mg/kg、1.50 mg/kg、3.00 mg/kg 和 12.0 mg/kg 的 4 种土壤和沉积物样品作为统一样品，分别由各个实验室进行测定，每种样品平行测定 6 次，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。

表 A1-5 精密度测试数据

验证单位: 1

测试日期: 2015-11-10

平行号		试 样				备注
		红壤	褐土	黑土	沉积物	
吹气式 测定结果 (%)	1	0.564	0.948	2.85	10.2	
	2	0.532	1.12	3.16	10.6	
	3	0.558	0.99	3.01	10.2	
	4	0.546	0.94	2.94	10.9	
	5	0.549	1.02	2.86	10.6	
	6	0.535	1.08	2.75	10.6	
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.547	1.02	2.93	10.5	
标准偏差 S (mg/kg)		0.013	0.072	0.144	0.271	
相对标准偏差 RSD(%)		2.3	7.1	4.9	2.6	

平行号		试 样				备注
		红壤	褐土	黑土	沉积物	
蒸馏式 测定结果 (%)	1	0.482	1.31	2.68	8.66	
	2	0.446	1.13	2.29	9.11	
	3	0.465	1.41	2.71	8.93	
	4	0.436	1.32	2.40	9.18	
	5	0.473	1.4	2.44	9.28	
	6	0.362	1.43	2.78	8.07	
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.444	1.33	2.55	8.87	
标准偏差 S (mg/kg)		0.044	0.111	0.199	0.449	
相对标准偏差 RSD(%)		9.8	8.3	7.8	5.1	

验证单位： 2

测试日期： 2015-11-4

平行号		试样				备注
		红壤	褐土	黑土	沉积物	
吹气式 测定结果 (mg/kg)	1	0.376	1.19	2.86	9.56	
	2	0.465	1.17	2.56	9.74	
	3	0.518	1.07	2.44	10.8	
	4	0.429	1.21	2.24	9.54	
	5	0.554	1.20	2.66	11.3	
	6	0.474	1.20	2.35	9.88	
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.469	1.17	2.52	10.1	
标准偏差 S (mg/kg)		0.063	0.052	0.224	0.736	
相对标准偏差 RSD (%)		13.4	4.5	8.9	7.3	

平行号		试样				备注
		红壤	褐土	黑土	沉积物	
蒸馏式 测定结果 (mg/kg)	1	0.475	0.916	2.60	9.97	
	2	0.423	1.00	2.53	9.66	
	3	0.422	1.06	2.59	9.35	
	4	0.462	1.00	2.61	9.72	
	5	0.456	1.06	2.64	9.36	
	6	0.421	0.950	2.46	9.20	
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.443	0.998	2.57	9.54	
标准偏差 S (mg/kg)		0.024	0.058	0.066	0.288	
相对标准偏差 RSD (%)		5.4	5.8	2.5	3.0	

验证单位： 3

测试日期： 2015-11-18

平行号		试样				备注
		红壤	褐土	黑土	沉积物	
吹气式 测定结果 (mg/kg)	1	0.452	1.09	2.76	10.9	
	2	0.401	1.28	2.88	9.86	
	3	0.389	1.22	2.45	9.45	
	4	0.442	1.11	2.56	10.9	
	5	0.361	1.24	2.67	11.4	
	6	0.443	1.31	2.56	11.2	
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.415	1.21	2.65	10.6	
标准偏差 S (mg/kg)		0.037	0.090	0.156	0.781	
相对标准偏差 RSD (%)		8.8	7.4	5.9	7.4	

平行号		试样				备注
		红壤	褐土	黑土	沉积物	
蒸馏式	1	0.423	1.26	2.56	10.6	
	2	0.463	1.34	2.78	9.67	

测定结果 (%)	3	0.409	1.28	2.59	9.54	
	4	0.376	1.39	2.56	9.4	
	5	0.398	1.28	2.88	9.32	
	6	0.356	1.32	2.57	10.9	
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.404	1.31	2.66	9.90	
标准偏差 S (mg/kg)		0.037	0.048	0.138	0.672	
相对标准偏差 RSD(%)		9.3	3.7	5.2	6.8	

验证单位: 4

测试日期: 2015-12-14

平行号		试样				备注
		红壤	褐土	黑土	沉积物	
吹气式 测定结果 (mg/kg)	1	0.458	0.895	2.40	9.92	
	2	0.378	0.819	2.31	11.1	
	3	0.361	0.911	2.41	12.2	
	4	0.442	1.02	2.44	9.44	
	5	0.422	1.04	2.59	9.07	
	6	0.336	0.884	2.52	9.52	
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.400	0.928	2.44	10.2	
标准偏差 S (mg/kg)		0.048	0.085	0.098	1.200	
相对标准偏差 RSD (%)		12.1	9.2	4.0	11.8	

平行号		试样				备注
		红壤	褐土	黑土	沉积物	
蒸馏式 测定结果 (mg/kg)	1	0.344	1.22	2.52	10.2	
	2	0.325	1.28	2.63	10.3	
	3	0.435	1.05	2.63	10.3	
	4	0.398	0.987	2.59	10.3	
	5	0.376	1.18	2.5	10.4	
	6	0.388	0.964	2.47	10.6	
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.378	1.11	2.56	10.4	
标准偏差 S (mg/kg)		0.039	0.131	0.069	0.138	
相对标准偏差 RSD (%)		10.4	11.8	2.7	1.3	

验证单位: 5

测试日期: 2015-11-3

平行号		试样				备注
		红壤	褐土	黑土	沉积物	
吹气 测定结果 (mg/kg)	1	0.408	1.22	2.74	11.9	
	2	0.481	1.24	2.18	10.8	
	3	0.399	1.09	2.62	9.87	
	4	0.481	1.18	2.53	10.8	
	5	0.378	1.25	2.25	10.4	
	6	0.435	1.38	2.75	11.7	

平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)	0.430	1.23	2.51	10.9	
标准偏差 S (mg/kg)	0.043	0.095	0.245	0.771	
相对标准偏差 RSD (%)	10.1	7.7	9.7	7.1	

平行号		试样				备注
		红壤	褐土	黑土	沉积物	
蒸馏 测定结果 (mg/kg)	1	0.399	1.35	2.66	10.6	
	2	0.462	1.48	2.68	11.6	
	3	0.378	1.37	2.44	9.95	
	4	0.434	1.25	2.75	10.9	
	5	0.422	1.37	2.38	10.5	
	6	0.402	1.25	2.56	10.2	
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.416	1.34	2.58	10.6	
标准偏差 S (mg/kg)		0.030	0.087	0.145	0.579	
相对标准偏差 RSD (%)		7.1	6.4	5.6	5.5	

验证单位: 6

测试日期: 2015-11-10

平行号		试样				备注
		红壤	褐土	黑土	沉积物	
吹气 测定结果 (mg/kg)	1	0.380	0.915	2.38	10.7	
	2	0.348	0.883	2.54	11.1	
	3	0.393	0.857	2.37	9.92	
	4	0.372	0.834	2.37	9.85	
	5	0.381	0.869	2.56	11.1	
	6	0.362	0.871	2.48	11.2	
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.373	0.872	2.45	10.6	
标准偏差 S (mg/kg)		0.016	0.027	0.088	0.614	
相对标准偏差 RSD (%)		4.3	3.1	3.6	5.8	

平行号		试样				备注
		红壤	褐土	黑土	沉积物	
蒸馏 测定结果 (mg/kg)	1	0.396	1.14	1.97	11.6	
	2	0.408	1.19	2.21	11.8	
	3	0.438	1.11	2.15	10.8	
	4	0.427	1.11	2.32	11.1	
	5	0.348	1.16	2.18	11.1	
	6	0.362	1.26	2.32	12.1	
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.396	1.16	2.19	11.4	
标准偏差 S (mg/kg)		0.036	0.057	0.130	0.496	

相对标准偏差 RSD (%)	9.0	4.9	5.9	4.3	
------------------	-----	-----	-----	-----	--

A.1.4 方法准确度测试数据

6 个实验室对四种实际土壤样品进行了加标分析测试，每种样品平行测定 6 次。计算平均值和加标回收率。

表 A1-6 准确度测试数据

验证单位：_____ 1 _____

测试日期：_____ 2015-11-12 _____

平行号		实际样品								备注
		褐土		红土		黑土		沉积物		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
吹气式 测定结果 (ug)	1	13.1	30.4	20.2	52.1	38.4	57.2	29.3	50.2	
	2	14.7	29.2	27.8	50.9	34.5	55.1	30.6	55.7	
	3	14.2	28.3	25.0	53.1	33.7	55.5	34.9	56.9	
	4	14.4	30.0	27.2	49.6	28.8	51.1	31.3	54.1	
	5	14.6	26.5	23.0	53.8	32.9	55.4	29.3	56.9	
	6	14.0	25.9	26.2	52.6	36.1	56.6	33.7	48.6	
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (ug)		14.2	28.4	24.9	52.0	34.1	55.2	31.5	53.7	
加标量 μ (ug)		15.00		30.00		25.00		25.00		
加标回收率 P (%)		94.8		90.4		84.3		88.9		

平行号		实际样品								备注
		褐土		红土		黑土		沉积物		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
蒸馏式 测定结果 (ug)	1	6.60	24.6	20.4	30.8	35.5	57.4	19.1	47.6	
	2	8.23	26.7	17.9	53.6	36.8	55.8	21.6	43.9	
	3	10.2	26.2	17.3	41.7	37.1	56.6	18.4	45.2	
	4	14.8	23.3	18.4	52.5	35.2	58.2	20.4	47.1	
	5	13.4	24.1	21.4	49.3	36.2	55.8	21.1	44.5	
	6	14.7	26.1	19.2	45.8	36.5	54.8	19.0	45.2	
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (ug)		11.3	25.2	19.1	45.6	36.2	56.4	19.9	45.6	
加标量 μ (ug)		15.00		30.00		25.00		30.00		
加标回收率 P (%)		92.3		88.4		80.9		85.5		

验证单位: 2

测试日期: 2015-11-8

平行号		实际样品								备注
		灰色森林土		栗钙土		盐土		沉积物		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
吹气式 测定结果 (ug)	1	2.42	6.61	4.02	12.8	0.552	1.55	2.51	5.70	
	2	2.33	6.06	4.74	10.7	0.819	1.41	2.24	5.60	
	3	2.24	6.45	3.40	11.7	0.908	1.76	2.24	5.91	
	4	2.24	6.88	3.76	13.4	0.641	1.63	2.51	6.24	
	5	2.24	5.8	3.76	12.6	0.908	1.23	2.15	6.39	
	6	2.33	6.45	3.13	10.7	0.730	1.50	2.24	6.08	
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (ug)		2.30	6.38	3.80	12.0	0.760	1.51	2.32	5.99	
加标量 μ (ug)		5.00		10.00		1.00		5.00		
加标回收率 P (%)		81.5		81.8		75.4		73.4		

平行号		实际样品								备注
		灰色森林土		栗钙土		盐土		沉积物		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
蒸馏式 测定结果 (ug)	1	3.65	11.3	6.45	14.2	0.517	1.27	2.66	7.08	
	2	3.48	10.6	6.96	13.8	0.602	1.25	2.89	7.25	
	3	3.74	11.4	6.96	14.6	0.517	1.15	2.66	6.82	
	4	3.57	11.3	6.62	14.4	0.347	1.29	2.54	7.32	
	5	3.48	11.3	6.53	13.5	0.378	1.11	3.05	7.59	
	6	3.48	11.1	6.45	14.5	0.463	1.07	2.98	6.08	
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (ug)		3.57	11.2	6.66	14.2	0.471	1.19	2.80	7.02	
加标量 μ (ug)		10.00		10.00		10.00		10.00		
加标回收率 P (%)		76.0		75.0		71.9		84.5		

验证单位: 3

测试日期: 2015-11-18

平行号		实际样品								备注
		红壤		赤红壤		黑土		沉积物		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
吹气式 测定结果 (ug)	1	5.43	14.6	7.34	15.8	30.9	51.4	40.8	67.4	
	2	4.56	12.4	7.9	13.6	33.9	52.7	45.8	68.9	
	3	4.23	11.8	6.81	15.7	28.6	53	47.3	61.2	
	4	4.23	13.3	6.66	14.8	32.1	51.8	44.8	60.9	
	5	4.53	14.1	6.98	13.9	29.5	55.6	44.9	64.5	
	6	4.77	11.8	6.43	15.1	36.5	56.2	42.3	66.8	
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (ug)		4.62	13.0	7.02	14.8	31.9	53.4	44.3	65.0	
加标量 μ (ug)		10.00		10.00		25.00		25.00		
加标回收率 P (%)		83.8		78.0		86.1		82.5		

平行号		实际样品								备注
		红壤		赤红壤		黑土		沉积物		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
蒸馏式 测定结果 (ug)	1	4.23	11.7	7.03	13.9	33.0	51.4	43.2	68.9	
	2	4.47	13.9	7.56	15.8	34.2	52.7	46.5	70.3	
	3	4.13	12.1	7.24	16.7	30.9	53	42.7	65.4	
	4	4.54	12.9	7.48	14.8	32.6	53.8	45.9	66.4	
	5	4.03	11.2	7.12	13.1	31.2	55.6	46.8	67.8	
	6	4.01	12.9	7.54	15.1	33.0	56.2	47.8	67.2	
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (ug)		4.24	12.4	7.33	14.9	32.5	53.8	45.5	67.7	
加标量 μ (ug)		10.00		10.00		25.00		25.00		
加标回收率 P (%)		82.2		75.7		85.2		88.7		

验证单位: 4

测试日期: 2015-12-16

平行号		实际样品								备注
		红壤		褐土		黑土		沉积物		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
吹气式 测定结果 (ug)	1	2.9	17.1	2.3	15.5	16.3	30.8	6.05	22.8	
	2	3.53	16	1.16	16	13	24.9	5.44	22.8	
	3	3.26	16	1.89	17.5	14.7	32.5	6.39	20.4	
	4	2.41	16.2	1.52	17.6	12.4	30.4	5.34	23.7	
	5	2.79	18.6	1.6	19.1	12.7	23.6	5.68	24.5	
	6	3.23	18.9	1.81	15.7	13.1	32.1	6.23	23.5	
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (ug)		3.02	17.1	1.71	16.9	13.7	29.0	5.86	23.0	
加标量 μ (ug)		20.00		20.00		20.00		20.00		
加标回收率 P (%)		70.6%		75.9%		76.8%		85.5%		

平行号		实际样品								备注
		红壤		褐土		黑土		沉积物		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
蒸馏式 测定结果 (ug)	1	5.48	21.6	3.24	18.8	16.4	35.8	4.61	23	
	2	6.45	20.7	3.39	18.6	18.3	32.9	6.02	24.5	
	3	5.87	20.1	3.3	17.3	19.1	28.4	4.65	24.2	
	4	5.58	20.4	3.37	17.5	19.2	34.7	5.48	21.3	
	5	5.69	18.3	3.72	17.6	17.8	31.4	5.15	20.4	
	6	6.24	19.2	3.74	16.8	18.5	34.1	4.82	21.9	
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (ug)		5.88	20.0	3.46	17.8	18.2	32.9	5.12	22.6	
加标量 μ (ug)		20.00		20.00		20.00		20.00		
加标回收率 P (%)		70.8%		71.5%		73.3%		87.1%		

验证单位: 5

测试日期: 2015-11-3

平行号		实际样品								备注
		样品 1（蓟运河）		样品 2（塘沽站）		样品 3（底泥）		样品 4（公园）		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
吹气式 测定结果 (ug)	1	6.65	10.9	31.9	52.1	10.9	20.9	34.8	61.9	
	2	5.32	9.12	29.4	50.9	12.0	19.9	30.2	58.2	
	3	5.19	9.34	27.5	54.2	10.4	21.2	34.8	62.4	
	4	5.23	9.45	26.5	57.9	9.96	20.3	33.2	57.6	
	5	5.01	9.88	27.9	59.1	9.03	22.2	32.0	60.9	
	6	4.92	9.02	28.2	55.2	10.2	18.4	36.9	66.5	
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ （ug）		5.39	9.62	28.6	54.9	10.4	20.5	33.6	61.2	
加标量 μ （ug）		5.00		30.00		10.00		30.00		
加标回收率 P （%）		84.6		87.8		101		92.0		

平行号		实际样品								备注
		样品 1（蓟运河）		样品 2（塘沽站）		样品 3（底泥）		样品 4（公园）		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
蒸馏式 测定结果 (ug)	1	7.63	11.0	32.4	52.1	13.8	22.4	32.3	60.5	
	2	4.44	9.91	29.3	61.5	12.6	24.7	34.4	68.5	
	3	5.26	9.86	31.6	57.4	12.0	19.8	29.7	63.9	
	4	4.81	10.0	23.5	56.0	9.54	20.3	29.1	66.4	
	5	6.37	9.26	25.6	60.0	7.34	21.3	31.4	58.4	
	6	7.02	9.58	33.3	58.3	10.1	24.0	35.9	61.2	
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ （ug）		5.92	9.94	29.3	57.6	10.9	22.1	32.1	63.2	
加标量 μ （ug）		5.00		30.00		10.00		30.00		
加标回收率 P （%）		80.3		94.2		112		103		

验证单位: 6

测试日期: 2015-11-12

平行号		实际样品								备注
		棕壤		红壤		黑土		沉积物		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
吹气 测定结果 (ug)	1	2.71	31.0	0	57.4	1.36	11.1	27.9	72.9	
	2	2.74	31.3	0	56.9	1.27	11.4	28.9	72.1	
	3	2.84	29.8	0	57.3	1.18	11.4	26.2	74.8	
	4	2.98	28.6	0	57.5	1.30	10.8	26.8	76.8	
	5	3.15	31.1	0	56.3	1.13	10.6	29.7	72.3	
	6	2.65	31.4	0	55.8	1.39	11.0	28.0	74.9	
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (ug)		2.84	30.5	0	56.9	1.27	11.0	27.9	74.0	

加标量 μ (ug)	30.0	60.0	10.0	60.0	
加标回收率 P (%)	92.3	94.8	97.8	76.8	

平行号		实际样品								备注
		棕壤		红壤		黑土		沉积物		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
蒸馏 测定结果 (ug)	1	2.96	26.2	0	36.8	1.39	11.0	29.0	56.0	
	2	3.17	24.2	0	36.1	1.98	11.9	30.1	57.6	
	3	2.57	25.0	0	37.1	1.58	10.8	31.21	57.1	
	4	2.48	20.6	0	43.1	2.08	10.6	27.51	52.9	
	5	2.65	19.8	0	43.8	1.78	9.37	28.31	51.5	
	6	2.84	22.4	0	37.2	1.88	9.70	28.0	57.1	
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (ug)		2.78	23.0	0	39.0	1.78	10.6	29.0	55.4	
加标量 μ (ug)		30.0		60.0		10.0		30.0		
加标回收率 P (%)		67.5		65.0		87.8		87.8		

A.2 方法验证数据汇总（以下结果均按照 GB/T6379.6-2009 进行了异常数据的剔除）

A.2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

A.2.1 方法检出限数据汇总

表 A2-1 方法检出限数据汇总表

实验室编号	吹气式	
	检出限 (mg/kg)	
	土壤	沉积物
1	0.012	0.045
2	0.032	0.098
3	0.020	0.080
4	0.031	0.129
5	0.023	0.064
6	0.019	0.061

实验室编号	蒸馏式	
	检出限 (mg/kg)	
	土壤	沉积物
1	0.014	0.057
2	0.022	0.090
3	0.023	0.091
4	0.016	0.060
5	0.030	0.062
6	0.025	0.063

结论:6个实验室测定方法检出限的最大值为:采用吹气式前处理,当土壤取样量为 20.00 g 时,硫化物检出限为 0.04 mg/kg,测定下限为 0.16 mg/kg;当沉积物取样量为 5.00 g 时,硫化物检出限为 0.13mg/kg,测定下限为 0.52 mg/kg。

采用蒸馏式前处理,当土壤取样量为 20.00 g 时,硫化物检出限为 0.03 mg/kg,测定下限为 0.12 mg/kg;当沉积物取样量为 5.00 g 时,硫化物检出限为 0.10 mg/kg,测定下限为 0.40 mg/kg。

A.2.2 方法精密度测试数据汇总

表 A2-2 精密度测试数据汇总表

单位: mg/kg

实验室 号	吹气式											
	红壤			褐土			黑土			沉积物		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	0.547	0.013	2.3	1.02	0.072	7.1	2.93	0.144	4.9	10.5	0.271	2.6
2	0.469	0.063	13.4	1.17	0.052	4.5	2.52	0.224	8.9	10.1	0.736	7.3
3	0.415	0.037	8.8	1.21	0.090	7.4	2.65	0.156	5.9	10.6	0.781	7.4
4	0.400	0.048	12.1	0.928	0.085	9.2	2.44	0.098	4.0	10.2	1.2	11.8
5	0.430	0.043	10.1	1.23	0.095	7.7	2.51	0.245	9.7	10.9	0.771	7.1
6	0.373	0.016	4.3	0.872	0.027	3.1	2.45	0.088	3.6	10.6	0.614	5.8
$\bar{x}$	0.439			1.07			2.58			10.5		
S'	0.062			0.153			0.186			0.293		
RSD' (%)	14.1			14.3			7.2			2.8		
重复性 限 r	0.049			0.067			0.164			0.766		
再现性 限 R	0.179			0.434			0.545			0.822		

实验室 号	蒸馏式											
	红壤			褐土			黑土			沉积物		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	0.444	0.044	9.8	1.33	0.111	8.3	2.55	0.199	7.8	8.87	0.449	5.1
2	0.443	0.024	5.4	0.998	0.058	5.8	2.57	0.066	2.5	9.54	0.288	3.0
3	0.404	0.037	9.3	1.31	0.048	3.7	2.66	0.138	5.2	9.90	0.672	6.8
4	0.378	0.039	10.4	1.11	0.131	11.8	2.56	0.069	2.7	10.4	0.138	1.3
5	0.416	0.030	7.1	1.34	0.087	6.4	2.58	0.145	5.6	10.6	0.579	5.5
6	0.396	0.036	9.0	1.16	0.057	4.9	2.19	0.130	5.9	11.4	0.496	4.3
$\bar{x}$	0.414			1.21			2.52			10.1		
S'	0.026			0.140			0.166			0.883		
RSD' (%)	6.4			11.7			6.6			8.8		
重复性	0.018			0.086			0.129			0.499		

限 r				
再现性 限 R	0.076	0.403	0.481	2.52

结论：采用吹气式前处理，6 个实验室对含硫化物含量为 0.50mg/kg、1.50mg/kg、3.00mg/kg 和 12.0mg/kg 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差为：2.3%~13.4%、3.1%~9.2%、3.6%~9.7%、2.6%~11.8%；实验室间相对标准偏差为：14.1%、14.3%、7.2%、2.8%；重复性限为：0.049 mg/kg、0.067 mg/kg、0.164 mg/kg、0.766 mg/kg；再现性限为：0.179 mg/kg、0.434 mg/kg、0.545mg/kg、0.822 mg/kg。

采用蒸馏式前处理，6 个实验室对含硫化物含量为 0.50mg/kg、1.50mg/kg、3.00mg/kg 和 12.0mg/kg 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差为：5.4%~10.4%、3.7%~11.8%、2.5%~7.8%、1.3%~6.8%；实验室间相对标准偏差为：6.4%、11.7%、6.6%、8.8%；重复性限为：0.018 mg/kg、0.086 mg/kg、0.129 mg/kg、0.499 mg/kg；再现性限为：0.076 mg/kg、0.403 mg/kg、0.481 mg/kg、2.52 mg/kg。

A.2.3 方法准确度测试数据汇总（以下结果均按照 GB/T6379.6-2009 进行了异常数据的剔除）

表 A2-3 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	吹气式			
	样品1	样品2	样品3	样品4
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	94.8	90.4	84.3	88.9
2	81.5	81.8	75.4	73.4
3	83.8	78.0	86.1	82.5
4	70.6	75.9	76.8	85.5
5	84.6	87.8	101	92.0
6	92.3	94.8	97.8	76.8
$\bar{P}$ (%)	84.6	84.8	86.9	83.2
$S_{\bar{P}}$ (%)	8.6	7.5	10.6	7.2

实验室号	蒸馏式			
	样品1	样品2	样品3	样品4
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	92.3	88.4	80.9	85.5
2	76.0	75.0	71.9	84.5
3	82.2	75.7	85.2	88.7
4	70.8	71.5	73.3	87.1
5	80.3	94.2	112	103
6	67.5	65.0	87.8	87.8
$\bar{P}$ (%)	78.2	78.3	85.2	89.4
$S_{\bar{P}}$ (%)	8.9	11.0	14.6	6.8

结论：采用吹气式前处理，6家实验室对4个土壤样品进行加标分析测定，加标回收率分别为：70.6%~94.8%、75.9%~94.8%、75.4%~101%、73.4%~92.0%；加标回收率最终值为： $(84.6 \pm 17.2)\%$ 、 $(84.8 \pm 15.0)\%$ 、 $(86.9 \pm 21.2)\%$ 、 $(83.2 \pm 14.4)\%$ 。

采用蒸馏式前处理，6家实验室对4个土壤样品进行加标分析测定，加标回收率分别为：67.5%~92.3%、65.0%~94.2%、71.9%~112%、84.5%~103%；加标回收率最终值为： $(78.2 \pm 17.8)\%$ 、 $(78.3 \pm 22.0)\%$ 、 $(85.2 \pm 29.2)\%$ 、 $(89.4 \pm 13.6)\%$ 。

A.3 方法验证结论

A.3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由。

异常值的检验和处理按照 GB/T6379.6-2009 标准进行。在统计分析时未发现异常值。

A.3.2 方法特性指标的描述

(1) 检出限

采用吹气式前处理，当土壤取样量为 20.00 g 时，硫化物检出限为 0.04 mg/kg，测定下限为 0.16 mg/kg；当沉积物取样量为 5.00 g 时，硫化物检出限为 0.13 mg/kg，测定下限为 0.52 mg/kg。采用蒸馏式前处理，当土壤取样量为 20.00 g 时，硫化物检出限为 0.03 mg/kg，测定下限为 0.12 mg/kg；当沉积物取样量为 5.00 g 时，硫化物检出限为 0.10 mg/kg，测定下限为 0.40 mg/kg。

(2) 精密度

采用吹气式前处理，6家实验室对含硫化物含量为0.50mg/kg、1.50mg/kg、3.00mg/kg和12.0mg/kg的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差为：2.3%~13.4%、3.1%~9.2%、3.6%~9.7%、2.6%~11.8%；实验室间相对标准偏差为：14.1%、14.3%、7.2%、2.8%；重复性限为：0.049 mg/kg、0.067 mg/kg、0.164 mg/kg、0.766 mg/kg；再现性限为：0.179 mg/kg、0.434 mg/kg、0.545mg/kg、0.822 mg/kg。采用蒸馏式前处理，6家实验室对含硫化物含量为0.50mg/kg、1.50mg/kg、3.00mg/kg和12.0mg/kg的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差为：5.4%~10.4%、3.7%~11.8%、2.5%~7.8%、1.3%~6.8%；实验室间相对标准偏差为：6.4%、11.7%、6.6%、8.8%；重复性限为：0.018 mg/kg、0.086 mg/kg、0.129 mg/kg、0.499 mg/kg；再现性限为：0.076 mg/kg、0.403 mg/kg、0.481 mg/kg、2.52 mg/kg。

(3) 准确度

采用吹气式前处理，6家实验室对4个土壤样品进行加标分析测定，加标回收率分别为：70.6%~94.8%、75.9%~94.8%、75.4%~101%、73.4%~92.0%；加标回收率最终值为： $(84.6 \pm 17.2)\%$ 、 $(84.8 \pm 15.0)\%$ 、 $(86.9 \pm 21.2)\%$ 、 $(83.2 \pm 14.4)\%$ 。采用蒸馏式前处理，6家实验室对4个土壤样品进行加标分析测定，加标回收率分别为：67.5%~92.3%、65.0%~94.2%、71.9%~112%、84.5%~103%；加标回收率最终值为： $(78.2 \pm 17.8)\%$ 、 $(78.3 \pm 22.0)\%$ 、 $(85.2 \pm 29.2)\%$ 、 $(89.4 \pm 13.6)\%$ 。