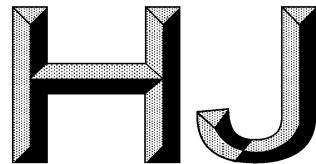


ICS 13.080.10

CCS Z 10



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1459—2026

土壤和沉积物 硫化物的测定 碘量法

Soil and sediment—Determination of sulfide—Iodometric method

本电子版为正式标准文件，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2026-01-20发布

2026-05-01实施

生态 环 境 部 发 布

目 次

前言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 干扰和消除	1
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	4
8 样品	5
9 分析步骤	6
10 结果计算与表示	7
11 准确度	8
12 质量保证和质量控制	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国土壤污染防治法》《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范土壤和沉积物中硫化物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中硫化物的碘量法。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：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和江苏康达检测技术股份有限公司。

本标准生态环境部 2026 年 1 月 20 日批准。

本标准自 2026 年 5 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤和沉积物 硫化物的测定 碘量法

警告：实验中使用的盐酸和硫酸有较强的腐蚀性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内操作，操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中硫化物的碘量法。

本标准适用于土壤和沉积物中硫化物的测定。

当取样量为 20 g 时，方法检出限为 1 mg/kg，测定下限为 4 mg/kg。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第5部分：沉积物分析

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 442.4 近岸海域环境监测技术规范 第四部分 近岸海域沉积物监测

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

硫化物 sulfide

本标准实验条件下，土壤和沉积物中的酸溶性硫化物。

4 方法原理

土壤和沉积物中的硫化物经酸化、加热吹气或蒸馏后，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。

5 干扰和消除

5.1 亚硫酸盐、亚硫酸氢盐和硫代硫酸盐对测定结果有正干扰。在试样的制备（8.3）吸收液中加入 0.05 mL 甲醛（6.8）可消除低于 20 mg/kg 的亚硫酸盐或亚硫酸氢盐以及低于 50 mg/kg 的硫代硫酸盐的干扰。

5.2 亚硝酸盐对测定结果有负干扰。在试样的制备（8.3）吸收液中加入 2.0 mL 碘胺溶液（6.24）可消除低于 20 mg/kg 的亚硝酸盐的干扰。

注：如基体加标不满足 12.3 的要求，可能存在干扰，可采用上述方式消除干扰。

6 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，实验用水为纯水。

6.1 除氧去离子水：在纯水中以 200 mL/min~300 mL/min 通氮气 20 min，除去水中溶解氧，立即密封贮存于玻璃试剂瓶中。临用现制。

注：除氧去离子水用于硫代硫酸钠标准溶液和硫化物标准溶液的配制和标定。

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

6.3 硫酸 (H₂SO₄): $w \in [95.0\%, 98.0\%]$ 。

6.4 氢氧化钠 (NaOH)。

6.5 二水合乙酸锌[Zn(CH₃COO)₂•2H₂O]。

6.6 抗坏血酸 (C₆H₈O₆)。

6.7 二水合乙二胺四乙酸二钠 (C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂•2H₂O)。

6.8 甲醛 (HCHO): $w \geq 37\%$ 。

6.9 碘胺 (C₆H₈N₂O₂S)。

6.10 碘 (I₂)。

6.11 碘化钾 (KI)。

6.12 五水合硫代硫酸钠 (Na₂S₂O₃•5H₂O)。

6.13 九水合硫化钠 (Na₂S•9H₂O)。

6.14 碳酸钠 (Na₂CO₃)。

6.15 可溶性淀粉 [(C₆H₁₀O₅)_n]。

6.16 重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇)：基准试剂。

使用前于 105°C~110°C 烘干 2 h，置于干燥器中冷却至室温，备用。

6.17 盐酸溶液。

量取 100 mL 盐酸（6.2），缓慢加入 100 mL 水中，冷却后密封贮存于玻璃试剂瓶中，常温可保存 1 a。

6.18 硫酸溶液。

量取 20 mL 硫酸（6.3），缓慢加入 100 mL 水中，冷却后密封贮存于玻璃试剂瓶中，常温可保存 1 a。

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

称取 10.0 g 氢氧化钠（6.4），溶于少量水，用水稀释至 1 000 mL，冷却后密封贮存于聚乙烯瓶中，常温可保存 1 a。

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

称取 100.0 g 二水合乙酸锌（6.5），溶于少量水，用水稀释至 1 000 mL，密封贮存于玻璃试剂瓶中，常温可保存 60 d。当出现浑浊、沉淀或颜色有变化等现象时，应重新制备。

6.21 抗氧化剂溶液。

称取 2.0 g 抗坏血酸（6.6）、0.1 g 二水合乙二胺四乙酸二钠（6.7）和 0.5 g 氢氧化钠（6.4），溶于少量水，用水稀释至 100 mL，贮存于棕色玻璃试剂瓶中。临用现配。

6.22 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（6.15），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，用水稀释至 100 mL，贮存于玻璃试剂瓶中。临用现配。

6.23 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 4.903 2 g 重铬酸钾（6.16），溶于 100 mL 水，转移至 1 000 mL 容量瓶，用水定容后混匀，转移至棕色玻璃试剂瓶密封贮存，常温可保存 1 a。也可使用市售有证标准溶液。

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

称取 4.0 g 碘胺（6.9），溶于 50 mL 硫酸溶液（6.18），用水稀释至 100 mL，贮存于棕色玻璃试剂瓶中。临用现配。

6.25 碘标准溶液 I： $c(1/2\text{I}_2)=0.05 \text{ mol/L}$ 。

称取 6.35 g 碘（6.10）和 30.0 g 碘化钾（6.11），溶于 100 mL 水，转移至 1 000 mL 棕色容量瓶，用水定容后混匀，转移至棕色玻璃试剂瓶密封贮存，冷藏避光可保存 180 d。也可使用市售标准溶液。

6.26 碘标准溶液 II： $c(1/2\text{I}_2)=0.01 \text{ mol/L}$ 。

准确移取 50.00 mL 碘标准溶液 I（6.25）至 250 mL 棕色容量瓶，用水定容后混匀，转移至棕色玻璃试剂瓶贮存。临用现配。

6.27 硫代硫酸钠标准溶液 I： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)\approx0.050 0 \text{ mol/L}$ 。

称取 12.4 g 五水合硫代硫酸钠（6.12），溶于 100 mL 除氧去离子水（6.1），再加入 0.2 g 碳酸钠（6.14），溶解后转移至 1 000 mL 棕色容量瓶中，用除氧去离子水（6.1）定容后混匀，转移至棕色玻璃试剂瓶密封贮存，常温避光可保存 180 d。临用现标。当溶液出现浑浊时，应过滤后重新标定。也可使用市售有证标准溶液。

标定方法：称取 1.0 g 碘化钾（6.11），置于碘量瓶（7.3）中，加入 50 mL 除氧去离子水（6.1）溶解，再加入 10.00 mL 重铬酸钾标准溶液（6.23）和 5.0 mL 硫酸溶液（6.18），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（6.27）滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 mL 淀粉溶液（6.22），继续滴定至蓝色刚好褪去，记录滴定重铬酸钾标准溶液（6.23）消耗硫代硫酸钠标准溶液 I（6.27）的体积 V_1 。另取 10.00 mL 除氧去离子水（6.1）代替重铬酸钾标准溶液（6.23）进行空白试验，记录滴定空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液 I（6.27）的体积 V_0 。硫代硫酸钠标准溶液 I（6.27）的浓度按公式（1）计算。标定应做平行双样，结果取平均值，平行双样的相对偏差应不大于 0.2%。

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

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_1 ——滴定重铬酸钾标准溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液 I 的体积，mL；

V_0 ——滴定空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液 I 的体积，mL。

6.28 硫代硫酸钠标准溶液 II： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)\approx0.010 0 \text{ mol/L}$ 。

准确移取 50.00 mL 新标定的硫代硫酸钠标准溶液 I（6.27）至 250 mL 棕色容量瓶中，用除氧去离子水（6.1）定容后混匀，转移至棕色玻璃试剂瓶贮存。临用现配。

6.29 硫化物标准贮备液： $\rho(\text{S})\approx1 000 \text{ mg/L}$ 。

取一定量九水合硫化钠（6.13）于布氏漏斗中，用水淋洗去除表面杂质，用滤纸（6.34）吸去水分后，称取 7.50 g，用 100 mL 除氧去离子水（6.1）溶解，经滤纸（6.34）过滤至 1 000 mL 棕色容量瓶中，用除氧去离子水（6.1）定容后混匀，转移至棕色玻璃试剂瓶密封贮存。临用现标。也可使用市售有证标准溶液。

标定方法：在碘量瓶（7.3）中，依次加入 10.0 mL 乙酸锌溶液（6.20）、10.00 mL 硫化物标准贮备液（6.29）和 20.00 mL 碘标准溶液 I（6.25），用除氧去离子水（6.1）稀释至约 60 mL，加入 5.0 mL 硫酸溶液（6.18），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（6.27）滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 mL 淀粉溶液（6.22），继续滴定至蓝色刚好褪去，记录滴定硫化物标准贮备液（6.29）消耗硫代硫酸钠标准溶液 I（6.27）的体积 V_3 。同时用 10.00 mL 除氧去离子水（6.1）代替硫化物标准

贮备液(6.29)进行空白试验,记录滴定空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液I(6.27)的体积 V_2 。硫化物标准贮备液(6.29)的浓度按公式(2)计算。标定应做平行双样,结果取平均值,平行双样的相对偏差应不大于0.2%。

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

式中:
 $\rho(S)$ ——硫化物标准贮备液的浓度, mg/L;
 V_2 ——滴定空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液I的体积, mL;
 V_3 ——滴定硫化物标准贮备液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;
1000 ——单位换算系数, mg/g;
10.00 ——硫化物标准贮备液的体积, mL。

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

准确移取10.00 mL硫化物标准贮备液(6.29)至100 mL棕色容量瓶中,用除氧去离子水(6.1)定容后混匀,转移至棕色玻璃试剂瓶贮存。临用现配。

6.31 石英砂: 粒径0.29 mm~0.84 mm(50目~20目)。

6.32 防暴玻璃珠。

6.33 氮气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6.34 滤纸: 定性滤纸。

7 仪器和设备

7.1 采样瓶: 200 mL棕色广口具塞玻璃瓶或40 mL棕色具塞玻璃瓶。

7.2 滴定管: 50 mL棕色滴定管(A级)或等效滴定设备。

7.3 碘量瓶: 250 mL碘量瓶。

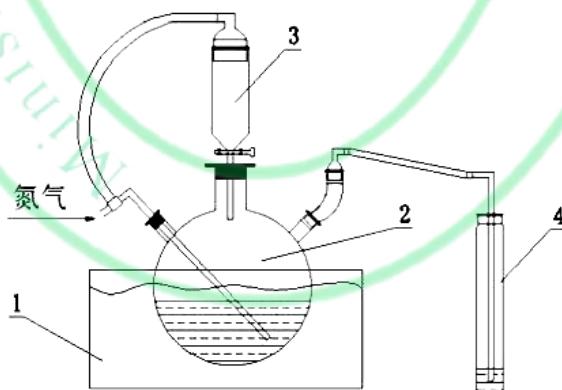
7.4 酸化-吹气-吸收装置: 见图1,各连接管均采用硅胶管。

7.5 酸化-蒸馏-吸收装置: 见图2。

7.6 分析天平: 分度值为0.01 g和0.1 mg。

7.7 吸收管: 100 mL具塞比色管。

7.8 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1 硫化物酸化-吹气-吸收装置示意图

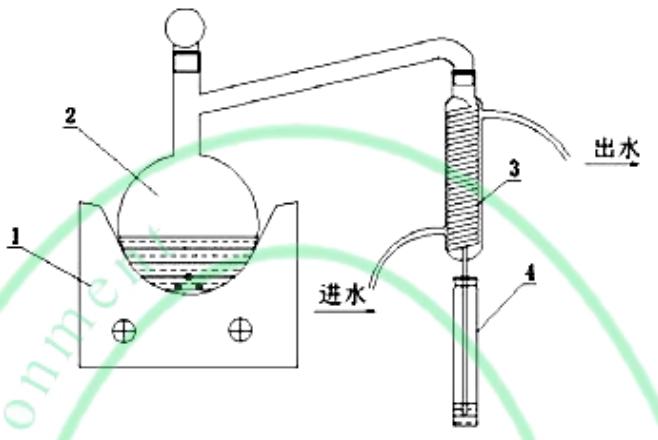


图 2 硫化物酸化-蒸馏-吸收装置示意图

8 样品

8.1 样品采集与保存

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/T 91 和 HJ 442.4 的相关要求采集。硫化物不能采集混合样品，每个采样点应单独采样。样品采集后置于 200 mL 采样瓶（7.1）中，充满容器，4℃以下冷藏保存，3 d 内测定，此样品同时用于土壤干物质含量或沉积物含水率的测定。

样品也可采用固定剂保存，采样前在实验室向 40 mL 采样瓶（7.1）中加入 10 mL 氢氧化钠溶液（6.19），贴标签并称重（精确到 0.1 g），现场采样后立即取约 20 g 样品置于上述采样瓶中，密封后轻摇样品瓶，使样品表面全部被氢氧化钠溶液（6.19）浸润，形成碱性水封，带回实验室称重（精确到 0.1 g），两次称重差值即为样品取样量 m ；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，不加固定剂。每个采用固定剂保存的样品至少采集 3 份平行样，常温下保存，5 d 内测定。

用石英砂代替样品以相同步骤采集全程序空白样品。

注：采用固定剂保存的 3 份平行样品，第 1 份样品采用低浓度样品的测定步骤（9.1）测定，当测定结果 $>150 \text{ mg/kg}$ 时，用第 2 份样品采用高浓度样品的测定步骤（9.2）重新测定。第 3 份样品为备用样品，可用于平行样分析或基体加标。

8.2 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。

8.3 试样的制备

8.3.1 “酸化-吹气-吸收”法

采用冷藏保存的样品称取 20 g（精确到 0.1 g）转移至 500 mL 反应瓶中；采用固定剂保存的样品应全部转移至 500 mL 反应瓶中。向反应瓶中加入 100 mL 水和 5.0 mL 抗氧化剂溶液（6.21），轻轻摇匀。关闭加酸分液漏斗活塞，向加酸分液漏斗中加入 20.0 mL 盐酸溶液（6.17）。量取 20.0 mL 乙酸锌溶液（6.20）加入吸收管（7.7）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（见图 1），开启氮气（6.33），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溶液缓慢注入反应瓶中，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。用少量水冲洗导气管，冲洗液并入吸收液中，待测。

注：试样制备过程中，可在玻璃磨口连接处加水封，保持酸化-吹气-吸收装置的气密性；应避免发生漏气或倒吸，否则需重新制备试样。当样品加酸后反应瓶出现大量密集气泡或吸收管中吸收液明显浑浊并伴有大量气泡，应适当降低氮气流量避免气泡逸出。

8.3.2 “酸化-蒸馏-吸收”法

采用冷藏保存的样品称取 20 g（精确到 0.1 g）转移至 500 mL 蒸馏瓶中；采用固定剂保存的样品全部转移至 500 mL 蒸馏瓶中。向蒸馏瓶中加入 100 mL 水、5.0 mL 抗氧化剂溶液（6.21）和数粒防暴玻璃珠（6.32），轻轻摇匀。量取 20.0 mL 乙酸锌溶液（6.20）加入吸收管（7.7）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（见图 2），打开冷凝水，向蒸馏瓶中加入 20.0 mL 盐酸溶液（6.17），立即盖紧塞子，开启加热装置，以 2 mL/min~4 mL/min 的馏出速度蒸馏。当吸收管中的溶液约 60 mL 时停止蒸馏，用少量水冲洗馏出液导管，冲洗液并入吸收液中，待测。

注：试样制备过程中，可在玻璃磨口连接处加水封，保持酸化-蒸馏-吸收装置的气密性；应避免发生漏气或倒吸，否则需重新制备试样。

8.4 空白试样的制备

用石英砂（6.31）代替样品，按照与试样的制备（8.3）相同步骤制备两个空白试样。

9 分析步骤

9.1 低浓度样品的测定

9.1.1 试样的测定

将待测吸收液（8.3）转移至碘量瓶（7.3），用 10 mL 水分 3 次淋洗吸收管，淋洗液并入碘量瓶。再加入 20.00 mL 的碘标准溶液 II（6.26）和 5.0 mL 硫酸溶液（6.18），立即加塞密闭，摇匀，避光放置 5 min。取出后，用硫代硫酸钠标准溶液 II（6.28）滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 mL 淀粉溶液（6.22），继续滴定至蓝色刚好褪去，记录滴定土壤或沉积物试样消耗硫代硫酸钠标准溶液 II（6.28）的体积 V_1 。

样品需先按 9.1 测定，如测定结果 $> 150 \text{ mg/kg}$ ，应重新取样，按 8.3 制备，按 9.2 测定。

9.1.2 空白试样的测定

按 9.1.1 相同步骤测定两个空白试样（8.4），记录滴定空白试样消耗硫代硫酸钠标准溶液 II（6.28）的体积，取平均值作为空白试样消耗硫代硫酸钠标准溶液 II（6.28）的体积 V_4 。

9.2 高浓度样品的测定

9.2.1 试样的测定

将待测吸收液（8.3）转移至碘量瓶（7.3），用 10 mL 水分 3 次淋洗吸收管，淋洗液并入碘量瓶。再加入 20.00 mL 的碘标准溶液 I（6.25）和 5.0 mL 硫酸溶液（6.18），立即加塞密闭，摇匀，避光放置 5 min。取出后，用硫代硫酸钠标准溶液 I（6.27）滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 mL 淀粉溶液（6.22），继续滴定至蓝色刚好褪去，记录滴定土壤或沉积物试样消耗硫代硫酸钠标准溶液 I（6.27）的体积 V_2 。

9.2.2 空白试样的测定

按 9.2.1 相同步骤测定两个空白试样 (8.4), 记录滴定空白试样消耗硫代硫酸钠标准溶液 I (6.27) 的体积, 取平均值作为空白试样消耗硫代硫酸钠标准溶液 I (6.27) 的体积 V_4 。

10 结果计算与表示

10.1 土壤样品结果计算

土壤样品中硫化物的含量 w_1 (mg/kg) 按照公式 (3) 计算。

$$w_1 = \frac{(V_4 - V) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 16.03 \times 1000}{m \times w_{\text{dm}}} \quad (3)$$

式中: w_1 ——土壤样品中硫化物的含量, mg/kg;

V_4 ——滴定空白试样消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

V ——滴定土壤试样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;

16.03 ——硫化物 (1/2S) 的摩尔质量, g/mol;

1000 ——单位换算系数, g/kg;

m ——土壤样品取样量, g;

w_{dm} ——土壤样品的干物质含量, %。

10.2 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) 按照公式 (4) 计算。

$$w_2 = \frac{(V_4 - V) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 16.03 \times 1000}{m \times (1 - w_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (4)$$

式中: w_2 ——沉积物样品中硫化物的含量, mg/kg;

V_4 ——滴定空白试样消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

V ——滴定沉积物试样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;

16.03 ——硫化物 (1/2S) 的摩尔质量, g/mol;

1000 ——单位换算系数, g/kg;

m ——沉积物样品取样量, g;

$w_{\text{H}_2\text{O}}$ ——沉积物样品的含水率, %。

10.3 结果表示

测定结果保留到整数位, 最多保留3位有效数字。平行样测定结果以算术平均值报出。

11 准确度

11.1 精密度

6家实验室对硫化物浓度为10 mg/kg、100 mg/kg和200 mg/kg的空白加标样品，采用酸化-吹气-吸收法重复测定6次，实验室内相对标准偏差分别为3.0%~10%、3.0%~9.3%和3.8%~4.5%，实验室间相对标准偏差分别为7.6%、5.0%和7.8%，重复性限分别为2 mg/kg、14 mg/kg和20 mg/kg，再现性限分别为2 mg/kg、17 mg/kg和42 mg/kg；采用酸化-蒸馏-吸收法重复测定6次，实验室内相对标准偏差分别为2.2%~11%、2.2%~7.5%和2.0%~3.2%，实验室间相对标准偏差分别为9.5%、5.4%和4.2%，重复性限分别为2 mg/kg、12 mg/kg和13 mg/kg，再现性限分别为3 mg/kg、17 mg/kg和23 mg/kg。

6家实验室对硫化物浓度为5 mg/kg~6 mg/kg的非统一土壤样品，采用酸化-吹气-吸收法重复测定6次，实验室内相对标准偏差为7.3%~9.1%；采用酸化-蒸馏-吸收法重复测定6次，实验室内相对标准偏差为8.8%~9.0%。6家实验室对非统一土壤样品加标10 mg/kg和50 mg/kg，采用酸化-吹气-吸收法重复测定6次，实验室内相对标准偏差分别为3.3%~7.9%和1.9%~6.6%；采用酸化-蒸馏-吸收法重复测定6次，实验室内相对标准偏差分别为3.7%~8.9%和3.6%~11%。

6家实验室对硫化物浓度为9 mg/kg~260 mg/kg的非统一沉积物样品，采用酸化-吹气-吸收法重复测定6次，实验室内相对标准偏差为1.9%~7.9%；采用酸化-蒸馏-吸收法重复测定6次，实验室内相对标准偏差为2.3%~10%。6家实验室对非统一沉积物样品加标50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg和600 mg/kg，采用酸化-吹气-吸收法重复测定6次，实验室内相对标准偏差分别为2.7%~6.2%、1.9%~8.2%、1.5%~7.3%和0.8%~2.9%；采用酸化-蒸馏-吸收法重复测定6次，实验室内相对标准偏差分别为3.6%~10%、2.3%~5.4%、1.0%~6.6%和0.7%~3.8%。

11.2 正确度

6家实验室对硫化物浓度为10 mg/kg、100 mg/kg和200 mg/kg的空白加标样品，采用酸化-吹气-吸收法重复测定6次，加标回收率范围分别为72.5%~88.4%、77.5%~88.6%和78.4%~98.3%，加标回收率最终值分别为79.1%±12.0%、82.7%±8.2%和87.4%±14.4%；采用酸化-蒸馏-吸收法重复测定6次，加标回收率范围分别为68.0%~89.5%、77.7%~90.5%和83.0%~92.9%，加标回收率最终值分别为83.9%±16.0%、84.4%±9.2%和85.9%±7.0%。

6家实验室对非统一土壤样品加标10 mg/kg和50 mg/kg，采用酸化-吹气-吸收法重复测定6次，加标回收率范围分别为63.2%~79.6%和66.4%~81.9%；采用酸化-蒸馏-吸收法重复测定6次，加标回收率范围分别为71.8%~83.2%和65.6%~82.2%。

6家实验室对非统一沉积物样品加标50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg和600 mg/kg，采用酸化-吹气-吸收法重复测定6次，加标回收率范围分别为64.7%~78.8%、64.3%~95.6%、66.1%~85.3%和69.2%~79.6%；采用酸化-蒸馏-吸收法重复测定6次，加标回收率范围分别为70.3%~92.6%、70.3%~98.6%、67.9%~84.9%和73.0%~79.7%。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每批样品应至少测定两个空白试样，两个空白试样硫代硫酸钠标准溶液滴定体积的相对偏差应不大于0.5%。

每批样品应至少测定1个全程序空白样品，其测定结果应低于方法检出限。

12.2 平行样

每批样品应至少测定5%的平行双样，样品数量不足20个时，应至少测定1个平行双样，其测定结果相对偏差应在30%以内。

12.3 基体加标

每批样品应至少测定5%的基体加标样品，样品数量不足20个时，应至少测定1个基体加标样品，其加标回收率应在60%~110%之间。