

《土壤 硫的测定 逆王水消解-电感耦合等离子体发射光谱法》

编

制

说

明

《土壤 硫的测定 逆王水消解-电感耦合等离子体发射光谱法》

标准编制组

2024 年 08 月

目 录

1 工作简况	1
1.1 任务来源	1
1.2 起草单位	1
1.3 协作单位	2
1.4 主要起草人	3
2 制定标准的必要性和意义	3
2.1 相关标准及行业工作的需要	3
2.2 土壤中硫的影响	4
3 主要工作过程	5
3.1 成立标准编制小组	5
3.2 前期调研及文献、标准资料查询	6
3.3 项目立项	6
3.4 研究工作实施	6
3.5 标准文本编制	6
3.6 标准文本确定及上报	7
4 制定标准的原则和依据，与现行法律、法规、标准的关系	7
4.1 制定标准的原则和依据	7
4.2 与现行法律、法规、标准的关系	8
5 标准主要条款说明	9
5.1 编制原则	9
5.2 标准主要内容	9
5.3 标准主要技术内容及解释	10
5.3.1 适用范围	10
5.3.2 规范性引用文件	10
5.3.3 术语和定义	11
5.3.4 方法原理	11
5.3.5 试剂和材料	11
5.3.6 仪器和设备	12
5.3.7 样品	12

5.3.8 分析步骤	13
5.3.9 干扰和消除	14
5.3.10 结果计算与表示	14
5.3.11 精密度和正确度	15
5.3.12 质量保证和质量控制	16
5.3.13 废物处理	17
5.3.14 注意事项	17
6 方法验证	17
6.1 方法验证方案	17
6.1.1 方法验证的实验室及人员情况	17
6.1.2 方法验证方案	18
6.2 方法验证过程	20
6.3 方法验证结论	20
7 重大分歧意见的处理经过和依据	20
8 贯彻山东环境科学学会团体标准的要求和措施建议	20
8.1 组织措施	20
8.2 技术措施	21
9 其他说明事项	21
附件 1 方法验证方案	23
附件 2 方法验证报告（汇总）	27
1 原始测试数据	28
1.1 实验室基本情况	28
1.2 方法检出限、测定下限测试数据	30
方法检出限、测定下限测试数据见表 1-2-1。	30
1.3 方法精密度和正确度测试数据	30
2 方法验证数据汇总	34
2.1 方法检出限、测定下限汇总	34
2.2 精密度数据汇总	35
2.2.1 标准物质精密度数据汇总	35
2.2.2 实际样品精密度数据汇总	35
2.3 正确度数据汇总	35
3 方法验证结论	37

3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由	37
3.2 各测试水平的方法特性指标的最终结果	37
3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求	38
3.4 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	38

1 工作简况

1.1 任务来源

为规范土壤中硫元素的测定，制订科学性、合理性的分析方法，山东省地质矿产勘查开发局第七地质大队土壤污染调查修复中心（实验室）承担了团体标准《土壤 硫的测定 逆王水消解-电感耦合等离子体发射光谱法》的制订工作。该方法来源为山东省地质矿产勘查开发局第七地质大队院控项目《土壤 硫的测定 逆王水消解-电感耦合等离子体发射光谱法检测方法研究》。

1.2 起草单位

起草单位山东省地质矿产勘查开发局第七地质大队组建于 1957 年，现有职工 1051 人，其中在职职工 426 人，拥有正高级工程师 17 名，高级工程师 86 名，其他专业技术人员 136 名，设备资产精良，人才、技术力量雄厚。拥有各类甲级（壹级）资质 20 项，乙级（贰级）资质 7 项。是一家集地质矿产勘查、大地质服务、地理信息、实验测试、国家高分辨率对地观测系统数据与应用、地质资源环境大数据应用等多种职能的综合性地质勘查单位。先后获得“全国科学大会奖”、原地质部“地质找矿重大贡献嘉奖令”、全国“十大地质找矿成果”、原国土资源部“抗旱找水打井工作先进集体”、国土资源科学技术二等奖等国家、省、部级以上荣誉及各类科技成果奖百余项。在服务山东经济社会发展中多次受到省委省政府、临沂市委市政府的表彰和赞誉，为临沂被命名为“中国金刚石之都”“中国地热城”“中国最大的建材基地”“沂蒙山世界地质公园”做出了巨大贡献。获得全

国“模范职工小家”、国土资源系统“模范职工之家”、省“海洋强省建设”突出贡献、省“职工职业道德建设先进单位”、省“先进县级党委理论学习中心组”、省“工人先锋号”等荣誉称号，是“省级文明单位”和“省级守合同重信用”单位。

本文件具体制定和实施部门为山东省第七地质矿产勘查院实验室，于 1958 年由山东省地矿局批准成立，是集产、学、研于一体的地质矿产综合检验综合实验室，2019 年被授予山东地矿局金刚石检测中心，实验室以“公正可靠、科学准确、诚实守信、优质服务为质量方针，以“惟精惟一”为发展品牌。实验室现有职工 51 名，其中高级工程师 6 名，工程师 6 名，助理工程师 8 名；实验室占地面积 2500 余平方米，拥有雷尼绍 invia 拉曼光谱仪、帕纳克 AXIOS-X 荧光光谱仪、赛默飞 ICS-600 离子色谱、赛默飞 iCAP-RQ 等离子体质谱仪、TRACE1300 气相质谱仪等 140 余台大小型仪器设备，固定资产总值 3000 余万元。实验室于 1998 年首次获得山东省技术监督局颁发的“检验检测机构资质认定证书”，目前拥有检验检测资质 1049 项。健全的组织机构和质量保证体系，确保向社会委托方提供科学、准确、公正的检测服务。自实验室成立以来，先后承担多项土地质量地球化学调查样品分析测试，完成样品测试量数万余件。

1.3 协作单位

协作单位为山东省国土空间生态修复中心、山东省科学院生态研究所、山东省物化探院、山东省地质矿产勘查开发局第一地质大队（山东省第一地质矿产勘查院）、山东省地质矿产勘查开发局第

八地质大队（山东省第八地质矿产勘查院）、山东省地质矿产勘查开发局第四地质大队（山东省第四地质矿产勘查院）、蚯蚓测土实验室（山东）有限公司、河南神火集团有限公司、山东省地质矿产勘查开发局第二地质大队（山东省第二地质矿产勘查院）、山东省鲁北地质工程勘察院（山东省地矿局第二水文地质工程地质大队）、山东省地质矿产勘查开发局第三地质大队（山东省第三地质矿产勘查院）、山东微谱检测技术有限公司。

1.4 主要起草人

本文件主要起草人：赵月华、王苗、徐张芸、于洋、初琳、赵书宝、王亮、孙鹏飞、梁培伟、刘潇、秦枫翔、杨学字、梁云、李得军、褚志远、毕建玲、李洁、刘加召、黄鑫、李莹希、胡秀涛。

2 制定标准的必要性和意义

2.1 相关标准及行业工作的需要

土壤是地球表面生态系统的基础，是人类生产和生活中不可或缺的资源。土壤环境质量关系人民群众身体健康、关系美丽中国建设。然而随着工业化、城市化的快速发展，土壤污染问题日益严重。因此，土壤检测成为环境保护、农业生产、生态系统管理等方面的重要手段。

土壤中的硫是评估土壤质量的重要指标之一。硫是植物生长不可或缺的营养元素，参与植物体内的多种生理过程，对作物的生长发育及产量和品质有着直接的影响。通过检测土壤中硫的含量，可以评估含硫化肥的效果，为测土配方施肥提供准确数据。本文件的

建立为第三次全国土壤普查、促进农业生产健康发展具有重要的实际应用价值和科学意义。

第三次全国土壤普查重金属和全量指标包含全硫；《土壤分析技术规范》（第二版）中规定了硝酸镁氧化-硫酸钡比浊法测定土壤中硫。三普培训教材中增加了燃烧红外光谱法。

本文件的实施对于真实准确掌握土壤质量、性状和利用状况等基础数据，提升土壤资源保护和利用水平，为加快农业农村现代化、全面推进乡村振兴、促进自然资源及生态文明建设提供有力的技术支撑。

2.2 土壤中硫的影响

土壤中硫的影响是多方面的，包括对植物生长、土壤性质、重金属形态和作物生长的影响。硫作为继氮、磷和钾之后第四位重要的营养元素，是植物生长的必需元素之一，对作物的产量和质量有着直接的影响。硫的缺乏或过多都会对植物生长产生不利影响，作物缺硫时，不仅影响其正常发育，而且能导致作物产量和品质下降。但土壤含硫量过高会产生土壤酸化、土壤板结、作物生长受阻和土壤微生物失衡等不良影响，从而影响作物生长。世界土壤硫含量变幅在 30 ~ 1600 mg/kg，平均值为 700 mg/kg。中国土壤全硫含量约为 100 ~ 500 mg/kg，南方土壤有效硫含量平均为 34.3 mg/kg。不同类型土壤含硫量相差也很大，土壤含硫量与成土母质、风化程度、降水量、土壤质地和有机质含量等因素有密切关系。

因此快速准确的得到土壤中硫元素的含量对土壤质量的评判具

有重要意义。目前国家标准、行业标准及地方标准中测定土壤中硫的方法中尚未有电感耦合等离子体发射光谱法测定的标准方法。使用本文件方法至少可降低时间成本人工和材料成本，同时大大提高测试方法的精密度和正确度。

3 主要工作过程

编制组严格按照相关要求，加强组织调研，广泛听取意见，紧抓标准编制的质量和水平，着重对标标准的适用性和实效性、可操作性，按期完成了标准编制工作。

3.1 成立标准编制小组

2023年3月，由山东省地质矿产勘查开发局第七地质大队（山东省第七地质矿产勘查院）牵头，山东省国土空间生态修复中心、山东省科学院生态研究所、山东省物化探勘查院、山东省地质矿产勘查开发局第一地质大队（山东省第一地质矿产勘查院）、山东省地质矿产勘查开发局第八地质大队（山东省第八地质矿产勘查院）、山东省地质矿产勘查开发局第四地质大队（山东省第四地质矿产勘查院）、蚯蚓测土实验室（山东）有限公司、河南神火集团有限公司、山东省地质矿产勘查开发局第二地质大队（山东省第二地质矿产勘查院）、山东省鲁北地质工程勘察院（山东省地矿局第二水文地质工程地质大队）、山东省地质矿产勘查开发局第三地质大队（山东省第三地质矿产勘查院）、山东微谱检测技术有限公司组成标准编写小组。编制组初步拟定了标准编制的题目、范围、目标、内容，形成标准编制方案。

3.2 前期调研及文献、标准资料查询

2023年4月，按照《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1—2020）的相关规定及管理要求，开展项目前期调研，查阅相关文献资料以及国家、省（区、市）、市相关法律、法规、规章、方针政策及技术标准，收集有关土壤中硫的测定的标准和文献材料，对国内外相关测定方法进行比较研究与分析，分类归纳形成调研报告，经过初步讨论、分析、研究，确定了标准制定原则和技术路线，形成了本文件的立项文本。

3.3 项目立项

2023年5月，编制小组根据标准的编制工作方案，初步确定标准名称为“土壤 硫的测定 逆王水消解-电感耦合等离子体发射光谱法”，拟定了标准大纲，由山东环境科学学会组织立项。

3.4 研究工作实施

2023年5月-12月编制小组在前期调研成果的基础上，按照编制方案开展系统研究和论证，具体工作安排如下：

- ① 前处理条件的优化；
- ② 仪器条件的建立；
- ③ 确定方法的正确度与精确度，并建立规范的实验流程；
- ④ 不同实验室间对比，验证数据可靠性。

3.5 标准文本编制

2024年1-3月，编制小组根据研究和论证成果，按照标准编制规范要求，编制《土壤 硫的测定 逆王水消解-电感耦合等离子体发

射光谱法》文本和《土壤 硫的测定 逆王水消解-电感耦合等离子体发射光谱法》编制说明初稿。

2024年5月，召开专家研讨会。组织专家和各相关方对本文件文本及编制说明初稿进行内部研讨。

3.6 标准文本确定及上报

2024年6-7月，编制小组汇总整理研讨会上的修改意见，并根据采纳的修改意见对标准进行逐条理解、反复推敲，形成本文件的征求意见稿和编制说明文本，并上报山东环境科学学会。

4 制定标准的原则和依据，与现行法律、法规、标准的关系

4.1 制定标准的原则和依据

本文件依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《山东省环境保护标准制修订工作管理办法》（2017年第3号公报）、《标准化工作导则第一部分：标准的结构和编写》(GB/T1.1-2020)、《标准编写规则第4部分：试验方法标准》（GB/T2001.4-2015）及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T168-2020）等的要求，参考国内外文献，考虑国内现有的监测机构的能力和实际情况，确保方法标准易于推广。标准制订基本原则如下：

- (1) 方法的检出限和测定范围满足环保标准和环保工作的要求；
- (2) 方法稳定可靠，能够去除干扰物质的影响，具有科学性、合理性和适用性；
- (3) 标准内容完整，表述准确，易于理解，便于实施。

4.2 与现行法律、法规、标准的关系

本文件与现行法律、法规和强制性国家标准及相关的行业标准没有冲突。本文件的规范性引用文件有以下标准，所设定指标值与下列标准没有矛盾。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法；

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定；

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范；

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法。

本文件遵循《中华人民共和国标准化法》和《中华人民共和国标准化法实施条例》有关规定，以及部门规章；本文件中的计量单位采用法定计量单位；本文件的格式、编制及表达方式按国家标准要求制定；对没有国家标准和行业标准而又需要在省、自治区、直辖市范围内统一执行的标准，可以制定地方标准。因此本文件的制定只是在相关国家或行业标准尚未颁布实施之前有效，是对以上标准空缺期的一个补充，如果国家或行业标准颁布实施，随即作废。

在上述现行国家标准中，《LY/T 1255-1999》中采用了燃烧碘量法和EDTA 间接滴定法测定森林土壤与粘粒矿质中的全硫。然而管式高温电炉不易购置，增加了实验成本，且升温时间长，实验所需温度较高，存在一定的安全隐患，后续的实验操作也较为繁复。EDTA 滴定法，使用试剂多，滴定终点受人为影响较大。对于硝酸镁氧化硫酸钡比浊法测定硫，使用的试剂同样种类多，反应时间长，比浊前放置时间的长短会影响其结果的测定，因此不适合进行大批量的样

品检测。本文件的制定和实施作为国家、行业和地方标准的补充与完善，能较好地解决上述问题，更加适合我省实际测试工作，有利于实现土壤中硫的快速高效检测。采用电感耦合等离子体发射光谱测定土壤中的硫，不仅节省了时间、人工和材料成本，该测试方法还更加简便、准确、高效。

5 标准主要条款说明

5.1 编制原则

(1) 标准编制工作组本着全面、科学、合理、实用的原则进行本文件的制定工作。

(2) 本文件的编制是根据行业现状和治理技术需求，结合实际情况，做到了优化、量化、细化，维护了标准的协调与统一。

(3) 本文件规范具有广泛的适宜性，具有充分的理论和实践依据，具有较强的可操作性。

(4) 本文件规范根据《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》(GB/T 1.1—2020)的规定起草。

5.2 标准主要内容

标准的结构由12章和3个附录组成，从行为规范、质量五要素（人机料法环）角度出发进行编写主要内容如表5-1所示。

表5-1 标准主要内容

章节	标题	主要内容
1	范围	明确了本文件的主要内容与适用范围
2	规范性引用文件	介绍了本文件中引用的相关规范性文件
3	术语和定义	列出了本文件中出现的相关术语及其定义

4	方法原理	介绍了本文件涉及的实验方法原理
5	试剂和材料	介绍了本文件涉及的化学试剂和耗材
6	仪器和设备	介绍了本文件涉及的仪器和设备及其相应的技术参数
7	样品	明确了样品采集、保存、制备等要求。
8	分析步骤	明确了仪器调试、标准曲线的绘制、测定等要求
9	干扰和消除	介绍了方法中存在的干扰及消除办法，包括质谱型干扰和非质谱型干扰
10	结果计算与表示	规定了数据结果的计算与表示
11	精密度和正确度	列出了6家实验室的精密度和正确度数据
12	质量保证和质量控制	规定了标准曲线相关系数、内标响应值、空白、实验室控制样品和平行样要求
13	废物处理	规定了废物处理要求
14	注意事项	列出了实验过程中需要注意的相关事项
附录部分(资料性) 主要提供了相关参数及精密度正确度数据进行参考: 多原子离子干扰、干扰校正方程, 推荐的分析物质量与内标物, 方法的精密度和正确度。		

5.3 标准主要技术内容及解释

5.3.1 适用范围

本文件适用于土壤中的硫(S)元素的测定。当取样量为0.2000g, 消解后定容体积为25.0 mL时, 方法检出限为3.30 mg/kg, 检出下限为13.2 mg/kg, 测定范围是13.0~5000 mg/kg。对于更高硫含量的土壤样品, 可采取减少取样量, 或增大定容体积的方式实现土壤中硫的测定。

5.3.2 规范性引用文件

本文件主要引用的标准包括《分析实验室用水规格和试验方法》(GB/T 6682)、《数值修约规则与极限数值的表示和判定》(GB/T 8170)、《土壤 干物质和水分的测定 重量法》(HJ 613)及《土

壤环境监测技术规范》（HJ/T 166）等。考虑到以上述标准由于管理需求的不断深化可能出现更新的情况，因此凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本文件。

5.3.3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

5.3.4 方法原理

对本文件涉及的实验方法原理进行说明，土壤样品在水浴中经过逆王水和溴水长时间的高温氧化消解，样品中各种形态的硫氧化成 SO_4^{2-} ，将消解过后的样品溶液定容。待澄清后，采用电感耦合等离子体发射光谱仪检测，待测液由毛细管经蠕动泵引入雾化器雾化，形成气溶胶，进入高温等离子体中，进行蒸发、原子化、激发、电离、并产生辐射，光源进入像室处理系统，测定待测元素的强度，溶液待测元素浓度和光谱仪测出的元素强度成正比，排除掉酸中和土壤中各类盐分的干扰，用系列做出线性，就可以进一步测定待测液中硫元素的浓度，从而计算出土壤中硫元素含量。

5.3.5 试剂和材料

介绍了实验过程中所需要的化学试剂和耗材及其要求，其中盐酸硝酸和溴水均为优级纯，实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水，相关标准参照《分析实验室用水规格和试验方法》（GB/T 6682）中的规定进行确定；硫元素标准储备液可用硫标准物质配制或购买市售有证标准物质。

5.3.6 仪器和设备

(1) 电感耦合等离子体质谱仪

本文件拟采用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）对土壤中的硫进行测定，电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）目前已广泛应用于环境、地质、矿产等样品的元素检测。仪器工作环境和对电压的要求需根据仪器说明书进行执行。

(2) 尼龙筛、分析天平、行星式球磨机

尼龙筛：2 mm（100目），用于将风干、粗磨的样品过筛；尼龙筛：（100目），用于将风干、粗磨、细磨的样品过筛；分析天平：精度为0.0001g，用于准确称取0.2000g土壤样品进行前处理；行星式球磨机用于将粗磨后的样品进一步细磨至过0.15 mm筛。

(3) 水浴锅和25 mL试管

前处理过程为水浴消解，样品中加入消解试剂后需将其置于水浴锅中，水浴锅温度波动度： $\leq 1^{\circ}\text{C}$ ，控温范围：室温～100℃，硬质玻璃试管：25 mL，耐酸、耐腐蚀，有清晰的刻度线。

5.3.7 样品

样品采集、保存与制备均按照HJ/T 166中的第6、7、8和9相关章节中的相关规定进行。其中，样品采集、保存应避免沾污和待测元素损失；样品的制备过程，应除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物，将采集的样品进行风干、粗磨至过孔径2 mm筛、用行星式球磨机细磨至过孔径0.15 mm（100目）筛，过程中应避免沾污和待测元素损失。

试样的制备过程：准确称取 0.2000g (± 0.0002g) 土壤样品于 25 mL硬质玻璃试管内，加入 10 mL逆王水和 0.5 mL溴水，摇匀，放置于恒温水浴锅中，升温至100℃，开始计时1小时，消解完成后，样品从水浴锅中拿出，待温度降至室温后，用水定容至刻度。摇匀，上机测试。实验过程中，随同样品同时制备实验室空白试样。

5. 3. 8 分析步骤

(1) 仪器调试

不同型号的仪器应按照仪器使用说明书确定其最佳工作条件。经过数据测试，确定仪器条件为：RF 发生器功率：1150 W；辅助气：氩气，流量为 0.50 L/min；冷却气：氩气，流量为 12 L/min；雾化气：氩气，流量为 0.70 L/min；分析泵速：50rpm/min；稳定时间：20 s；重复测量次数：3 次；积分方式：自动积分；积分时间：30 s；观测方向：垂直；高度：8mm。

(2) 标准曲线的绘制

分别移取一定体积的标准使用液于同一组100 mL容量瓶中，用2%的逆王水溶液稀释定容至刻度，混匀。以2%的逆王水溶液为标准系列的最低浓度点，另制备7个浓度点的标准系列，标准系列浓度为 0.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 3.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 5.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 30.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 50.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 100.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。以标准溶液浓度为横坐标，以样品信号强度为纵坐标建立校准曲线。用线性回归分析方法求得其斜率用于样品含量计算。

(3) 测定

试样开始测定前，先用硝酸溶液冲洗信号直到信号降至最低，待分析信号稳定后才可开始测定。先测定标准溶液，以标准溶液浓度为横坐标，以样品信号强度纵坐标建立校准曲线。用线性回归分析方法求得其斜率用于样品含量计算。

若样品中待测元素的浓度超出校准曲线范围，需用逆王水溶液稀释后重新测定。在与试样相同的测试条件下测定实验室空白试样。

5.3.9 干扰和消除

介绍了方法中存在的干扰及消除办法，包括空白背景校正法和干扰系数校正法。

5.3.10 结果计算与表示

样品中元素含量按照公式(1)进行计算。样品测试结果的保留位数依据GB/T 817《土壤 干物质和水分的测定 重量法》进行确定(HJ 613)。

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times W_{dm} \times 1000} \dots \dots \dots \quad (1)$$

式中：

ω 一样品中硫元素的含量, mg/kg:

ρ —由标准曲线计算所得试样中金属元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_0 —实验室空白试样中对应金属元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

m—称取过筛后样品的质量, g;

V—消解后试样的定容体积, mL;

f —试样的稀释倍数;

W_{dm} —土壤样品干物质的含量, %。

测定结果小数位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。数据修约按照《数值修约规则与极限数值的表示和判定》（GB/T 8170）进行。

5.3.11 精密度和正确度

精密度和正确度采用有证土壤标准样品和实际样品进行测定，分别计算样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

有证土壤标准样品：验证实验室采用本文件草案方法对土壤和沉积物标准样品GBW07983（GSS-41）、GBW07536（GSS-45）、GBW07541（GSS-50）、GBW07542（GSS-51）、GBW07553（GSS-62）、GBW07566（GSS-75）进行测定，按照标准草案中全部实验过程测定样品，每个样品平行测定6次，分别计算样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数，数据见下表1。

表1 方法精密度和准确度

	GSS-41	GSS-45	GSS-50	GSS-51	GSS-62	GSS-75
1	2703	360	2145	1208	167	237
2	2720	353	2092	1184	171	238
3	2709	345	2099	1206	179	234
4	2729	346	2108	1180	173	236
5	2744	358	2133	1204	161	252
6	2712	339	2140	1216	171	243
平均值	2720	350	2120	1200	170	240
标准偏差	15.0	8.2	22.6	14.3	6.0	6.6
相对标准偏差（%）	0.55	2.34	1.07	1.19	3.54	2.75

实际样品：验证实验室采用本文件草案方法对两个实际样品（土壤实际样品2023YP1、沉积物实际样品2023YP2）进行测定，两个样品均通过样品均匀性检验。按照标准草案中全部实验过程测定样品，

每个样品平行测定6次，分别计算样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数，数据见下表2。

表 2 方法精密度和准确度

	2023YP1	2023YP2
1	455	266
2	451	261
3	466	279
4	453	289
5	460	287
6	456	271
平均值	457	281
标准偏差	6	12
相对标准偏差 (%)	1.36	4.09

5.3.12 质量保证和质量控制

规定了标准曲线相关系数、空白、实验室控制样品和平行样要求：

(1) 标准曲线：每次分析样品均应绘制标准曲线，曲线的相关系数应在0.999以上。

(2) 空白：每批样品至少做2个实验室空白试样，其测定结果均应低于测定下限。

(3) 实验室控制样品：每批样品中，应在试剂空白中加入每种分析物质，其加标回收率应在80%~120%之间；也可直接使用有证标准物质，其测定值应在标准要求的范围内。

(4) 平行样：每批应至少有10%的平行双样，样品数量少于10个时，应测定一个平行双样；两个平行样品测定结果的相对偏差应小于等于20%。

5.3.13 废物处理

实验过程中产生的废液和废物，应集中收集，分类保管并清楚地做好标记贴上标签，委托有资质的单位处理。

5.3.14 注意事项

(1) 实验所用器皿，在使用前需用硝酸溶液浸泡至少12h后，用去离子水冲洗干净后方可使用。

(2) 在连续分析浓度差异较大的样品标准品时，样品中待测元素会导致记忆干扰，可通过延长样品间的洗涤时间来避免这类干扰的发生。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 方法验证的实验室及人员情况

6家单位参与方法验证工作，参与方法验证的实验室及验证人员情况见表 6-1。

表 6-1 参加验证的人员情况登记表

编号	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
1	山东省第七地质矿产勘查院	赵月华	男	42	高级工程师	环境工程	18
		王苗	女	28	工程师	化学工程与工艺	4
		杨学字	男	53	高级工程师	分析化学	30
		徐张芸	女	37	工程师	高分子材料与工程	12
2	山东省物化探院	毕建玲	女	42	高级工程师	分析化学	15
		陈璐	女	39	高级工程师	化学工程与工艺	16
3	山东省第一地质矿产勘查院	李洁	女	40	高级工程师	应用化学	17
		孙爽	男	38	高级工程师	应用化学	17
4	山东省第四地质矿产勘查院	黄鑫	男	33	工程师	水工环	2
		于梦翌	男	40	工程师	化学工程	18
5	山东省第八地质矿产勘查院	刘加召	男	46	高级工程师	选矿工程	22
		刘美晨	男	41	高级工程师	应用化学	17
6	蚯蚓测土实验室(山东)有限公司	胡秀涛	男	37	工程师	物理化学	7
		王洪富	男	38	工程师	化学	4

6.1.2 方法验证方案

方法验证按《国家环境保护方法制修订工作管理办法》、《山东省环境保护标准制修订工作管理办法》(2017年第3号公报)和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2020)的要求进行。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，

选择合适的实验室、样品类型、含量水平和分析设备等，在6家有资质的实验室进行验证。本次验证使用统一发放的土壤标准样品、土壤实际样品，采用逆王水前处理方式，消解完成后用ICP进行测定。

方法验证内容包括：

（1）方法检出限、测定下限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2020)附录A. 1方法确定检出限、测定下限。

验证实验室取n个($n \geq 7$)全程序空白，向空白中添加各元素标准溶液，按照标准草案中样品分析的全部分析步骤，平行重复测定，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算n次平行测定的标准偏差，按照HJ168-2020附录A. 1. 1计算方法检出限。最终方法的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。测定下限为检出限值的4倍。

（2）精密度、正确度

有证土壤标准样品：验证实验室采用本文件草案方法对土壤标准样品(GBW07983(GSS-41)、GBW07536(GSS-45)、GBW07541(GSS-50)、GBW07542(GSS-51)、GBW07553(GSS-62)、GBW07566(GSS-75))进行测定，按照标准草案中全部实验过程测定样品，每个样品平行测定6次，分别计算样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

实际样品：验证实验室采用本文件草案方法对两个实际样品(土壤实际样品2023YP1、沉积物实际样品2023YP2)进行测定，两个样品均通过样品均匀性检验。按照标准草案中全部实验过程测定样品，

每个样品平行测定6次，分别计算样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

6.2 方法验证过程

联系并确定了6家方法验证单位，按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，对参加验证的试验人员说明验证内容、要求及步骤方法，对试验过程中有疑问或有问题的地方进行解答或指导，统一发放验证样品。按《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ168-2020）的规定，提供验证报告表格。

具体的方法验证报告，见附件2。

6.3 方法验证结论

最终验证的方法检出限、精密度和正确度等统计结果，基本能满足方法特性指标要求。《方法验证报告》详见本报告附件2。

7 重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见。

8 贯彻山东环境科学学会团体标准的要求和措施建议

8.1 组织措施

为确保该项目保质保量按期完成任务，院成立“土壤 硫的测定逆王水消解-电感耦合等离子体发射光谱法”项目组，项目依托院质量保证体系，建立以项目负责为核心的项目管理运行机制，实行项目管理责任制和院、中心和项目组三级质量检查制度。项目实施过

程中，接受院总工及院技术管理部的全程监督，项目实行逐级审查，各负其责的质量保障措施，以确保项目按时、按质完成。同时接受山东省地质矿产勘查开发局对项目的质量监督、财务稽查、项目审计与验收等。

8.2 技术措施

项目组主要技术人员长期从事区域地球化学样品分析测试工作，具有专业的分析测试知识，工作作风严谨，勇于钻研，敢于创新，苦干实干，在新方法研究实践方面具有较高的实力和水平，能胜任该项目的实验工作。在本项目实施过程中技术人员不断加强专业知识学习，努力提高业务水平，严格按照规范要求开展测试工作，加强资料综合整理和研究，以正确的理论指导实际工作。

中心拥有 icp7400 电感耦合等离子体发射光谱仪、硬质玻璃试管若干、恒温数显水浴锅多台。每台套仪器设备均配备至少 2 名能熟练操作该仪器设备的技术人员，以确保项目顺利实施。

9 其他说明事项

9.1 标准的先进性及特色性

在目前的现行国家标准、行业标准中，《LY/T 1255-1999》中采用了燃烧碘量法和 EDTA 间接滴定法测定森林土壤与粘粒矿质中的全硫。然而管式高温电炉不易购置，增加了实验成本，且升温时间长，实验所需温度较高，存在一定的安全隐患，后续的实验操作也较为繁复。EDTA 滴定法，使用试剂多，滴定终点受人为影响较大。对于硝酸镁氧化硫酸钡比浊法测定硫，使用的试剂同样种类多，反

应时间长，比浊前放置时间的长短会影响其结果的测定，因此不适合进行大批量的样品检测。本文件的制定和实施作为国家、行业和地方标准的补充与完善，能较好地解决上述问题，更加适合我省实际测试工作，有利于实现土壤中硫的快速高效检测。采用电感耦合等离子体发射光谱测定土壤中的硫，不仅节省了时间、人工和材料成本，该测试方法还更加简便、准确、高效。

9.2 标准的重要意义

开展土壤中硫元素检测，通过改进新技术新方法，解决土壤分析测试领域中的关键性和综合性问题，既对推动土地质量调查、维护生态系统健康循环有重要作用，又能促进土壤资源永续利用，保障农产品质量、优化农业生产布局、确保国家粮食安全。

附件 1 方法验证方案

《土壤 硫的测定 逆王水消解-电感耦合等离子体发射光谱法》验证方案

1. 试剂和材料

本文件所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂。实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水，根据《分析实验室用水规格和试验方法》(GB/T 6682) 确定。

1.1 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.42 \text{ g/mL}$, 优级纯。

1.2 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/mL}$, 优级纯。

1.3 溴水: 优级纯。

1.4 逆王水溶液: 盐酸+硝酸 (1+3) 用 (1.1, 1.2) 配制。

1.5 标准溶液

1.5.1 硫元素标准储备液

用高纯度的硫酸钾配制成1000 mg/L的标准储备溶液，亦可购买市售有证标准物质。

1.5.2 硫元素标准使用液: $\rho = 100.0 \text{ mg/L}$ 。

$\rho (\text{S}) = 100 \text{ mg/L}$: 准确吸取10.00 mL硫标准储备液 (5.6) 于100 mL容量瓶中，混匀，备用。

1.6 氩气: 纯度不低于99.999%。

2. 仪器和设备

2.1 电感耦合等离子体发射光谱仪: 仪器工作环境和对电压的要求应根据仪器说明书进行执行, RF 发生器功率: 1150 W ; 辅助气: 氩气, 流量为 0.50 L/min ; 冷却气: 氩气, 流量为 12 L/min ; 雾化气: 氩气, 流量为 0.70 L/min ; 分析泵速: 50rpm/min ; 稳定时间: 20 s ; 重复测量次数: 3 次; 积分方式: 自动积分; 积分时间: 30 s ; 观测方向: 垂直; 高度: 8mm。

2.2 恒温水浴锅: 温度波动度: $\pm 1^\circ\text{C}$, 控温范围: RT+10~250°C。2.3 聚四氟乙烯密闭消解罐: 可抗压、耐酸、耐腐蚀, 具有泄压功能。

2.3 分析天平: 精度为0.0001g。

2.4 行星式球磨机。

2.5 尼龙筛: 0.15 mm (100目)。

2.6 一般实验室常用仪器和设备。

3. 样品

3.1 样品采集与保存

按照HJ/T 166中的第6、7章节的相关规定采集和保存土壤和沉积物样品。样品采集、运输和保存过程应避免沾污和待测元素损失。

3.2 样品的制备

按照HJ/T 166中第8、9节的要求，除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物，将采集的样品进行风干、粗磨、细磨至过孔径0.15 mm（100目）筛。样品的制备过程应避免沾污和待测元素损失。

3.3 试样的制备

准确称取 0.2000g（± 0.0002g）土壤样品于25 mL硬质玻璃试管内，加入 10 mL逆王水（1.4）和 0.5 mL溴水（1.3），摇匀，放置于恒温水浴锅中，升温至100℃，开始计时1小时，消解完成后，样品从水浴锅中拿出，待温度降至室温后，用水定容至刻度。摇匀，上机测试。

3.4 实验室空白试样的制备

不加样品，按照与试样的制备（3.3）相同步骤制备实验室空白试样。

4. 分析步骤

4.1 仪器参数设置

不同型号的仪器应按照仪器使用说明书确定其最佳工作条件。经过数据测试，确定仪器条件为：RF发生器功率：1150 W；辅助气：氩气，流量为 0.50 L/min；冷却气：氩气，流量为 12 L/min；雾化气：氩气，流量为 0.70 L/min；分析泵速：50 rpm/min；稳定时间：20 s；重复测量次数：3 次；积分方式：自动积分；积分时间：30 s；观测方向：垂直；高度：8mm。

4.2 标准曲线的绘制

分别移取一定体积的标准使用液于同一组100 mL容量瓶中，用2%的逆王水溶液稀释定容至刻度，混匀。以2%的逆王水溶液为标准系列的最低浓度点，另制备7个浓度点的标准系列，标准系列浓度为0.00μg/mL、1.00μg/mL、3.00μg/mL、5.00μg/mL、7.00μg/mL、10.00μg/mL、30.00μg/mL。以标准溶液浓度为横坐标，以样品信号强度为纵坐标建立校准曲线。用线性回归分析方法求得其斜率用于样品含量计算。

4.3 测定

试样开始测定前，先用硝酸溶液冲洗信号直到信号降至最低，待分析信号稳定后才可开始测定。先测定标准溶液，以标准溶液浓度为横坐标，以样品信号强度纵坐标建立校准曲线。用线性回归分析方法求得其斜率用于样品含量计算。

若样品中待测元素的浓度超出校准曲线范围，需用逆王水溶液稀释后重新测定。在与试样相同的测试条件下测定实验室空白试样。

5. 结果计算与表示

5.1 结果计算

样品中元素含量按照公式(1)进行计算。土壤样品干物质的含量依据《土壤干物质和水分的测定重量法》（HJ 613）进行测定。

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times W_{dm} \times 1000} \dots \dots \dots \quad (1)$$

式中：

ω —样品中硫元素的含量, mg/kg;

ρ —由标准曲线计算所得试样中硫元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_0 —实验室空白试样中对应硫元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

m—称取过筛后样品的质量, g;

V—消解后试样的定容体积, mL;

f —试样的稀释倍数;

W_{dm} —土壤样品干物质的含量, %。

5.2 结果表示

测定结果小数位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。数据修约按照《数值修约规则与极限数值的表示和判定》（GB/T 8170）进行。

6.方法验证方案

6.1 方法检出限和测定下限

根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(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倍的空白加标样品进行7次平行测定,计算7次平行测定的标准偏差S,按公式(2)计算方法检出限,以4倍检出限作为测定下限。将标准曲线数据列入《方法验证报告》表2-1,检出限和测定下限数据列入《方法验证报告》表2-2。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S \quad (2)$$

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), n=7时, t=3.143;

$s_{\bar{x}}$ — n 次平行测定的标准偏差。

注：各验证实验室应根据各自估计方法检出限值确定空白加标样品浓度，以保证其浓度在估计方法检出限值3~5倍之间。

6.2 方法正确度

6.2.1 精密度的验证

标准物质的测定：各验证实验室采用GBW07983（GSS-41）、GBW07536（GSS-45）、GBW07541（GSS-50）、GBW07542（GSS-51）、GBW07553（GSS-62）、GBW07566（GSS-75）共6个不同浓度有证标准物质，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算各标

准物质样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。将上述实验结果列于《方法验证报告》表3-1。

实际样品的测定：各验证实验室采用土壤（2023YP1）、沉积物（2023YP2）样品共2个，按全程序每个实际样品平行测定6次，分别计算各标准物质样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。将上述实验结果列于《方法验证报告》。

6.2.2 正确度的验证

标准物质的测定：同精密度验证中的标准物质测定，分别计算各浓度样品测定的相对误差，结果列入《方法验证报告》。

实际样品的测定：同精密度验证中的实际样品测定，分别计算各类型样品的相对误差，结果列入《方法验证报告》。

附件 2 方法验证报告（汇总）

方法名称： 土壤 硫的测定 逆王水消解-电感耦合等离子体发射光谱法

项目主编单位： 山东省第七地质矿产勘查院

验证单位： 山东省第七地质矿产勘查院、山东省物化探院、山东省第一地质矿产勘查院、山东省第四地质矿产勘查院、山东省第八地质矿产勘查院、蚯蚓测土实验室（山东）有限公司

项目负责人及职称： 赵月华 高级工程师

通讯地址： 临沂市兰山区蒙山大道 97 号 电话： 0539-8363603

报告编写人及职称： 王苗 工程师

报告日期： 2024 年 09 月 10 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

本方法的6家验证实验室依次为：山东省第七地质矿产勘查院、山东省物化探院、山东省第一地质矿产勘查院、山东省第四地质矿产勘查院、山东省第八地质矿产勘查院、蚯蚓测土实验室（山东）有限公司，具体参加验证人员见表1-1，使用仪器见表1-2，使用试剂及耗材见表1-3。

表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	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
1	山东省第七地质矿产勘查院	赵月华	男	42	高级工程师	环境工程	18
		王苗	女	28	工程师	化学工程与工艺	4
		杨学字	男	53	高级工程师	分析化学	30
		徐张芸	女	37	工程师	高分子材料与工程	12
2	山东省物化探院	毕建玲	女	41	高级工程师	分析化学	15
		陈璐	女	39	高级工程师	化学工程与工艺	16
3	山东省第一地质矿产勘查院	李洁	女	40	高级工程师	应用化学	17
		孙爽	男	38	高级工程师	应用化学	17
4	山东省第四地质矿产勘查院	黄鑫	男	33	工程师	水工环	2
		于梦翌	男	40	工程师	化学工程	18
5	山东省第八地质矿产勘查院	刘加召	男	46	高级工程师	选矿工程	22
		刘美晨	男	41	高级工程师	应用化学	17

6	蚯蚓测土实验室(山东)有限公司	胡秀涛	男	37	工程师	物理化学	7
		王洪富	男	38	工程师	化学	4

表 1-1-2 使用仪器情况登记表

编号	仪器名称	仪器厂家	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
1	电感耦合等离子体发射光谱仪	赛默飞世尔	Icp7400	IC74RC194711	良好
2	电感耦合等离子体发射光谱仪	PerkinElmer	AvioTM 200	079S17071901	良好
3	电感耦合等离子体发射光谱仪	PerkinElmer	AvioTM 200	079C18110701	良好
4	电感耦合等离子体发射光谱仪	赛默飞世尔	Icp7400	IC74RC162106	良好
5	电感耦合等离子体发射光谱仪	赛默飞世尔	Icp7400	IC74RA202082	良好
6	电感耦合等离子体发射光谱仪	PerkinElmer	AVIO 500	081s1803121	良好

表 1-1-3 使用试剂及耗材登记表

名称	生产厂家、规格	备注
盐酸	烟台远东精细化工有限公司 500mL/瓶 GR	
硝酸	烟台远东精细化工有限公司 500mL/瓶 GR	
溴水	烟台远东精细化工有限公司 500mL/瓶 GR	

硫酸钾	国药集团化学试剂有限公司、500g/瓶	
土壤成分分析标准物质 GBW07983 (GSS-41)	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所、70克/瓶	
土壤成分分析标准物质 GBW07536 (GSS-45)	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所、70克/瓶	
土壤成分分析标准物质 GBW07541 (GSS-50)	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所、70克/瓶	
土壤成分分析标准物质 GBW07542 (GSS-51)	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所、70克/瓶	
土壤成分分析标准物质 GBW07553 (GSS-62)	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所、70克/瓶	
土壤成分分析标准物质 GBW07566 (GSS-75)	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所、70克/瓶	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

方法检出限、测定下限测试数据见表 1-2-1。

表 1-2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
测定结果 (mg/kg)	1	12.95	12.34	11.63	11.45	13.77	11.09
	2	12.61	11.33	13.51	11.89	11.08	12.99
	3	11.50	13.41	11.12	14.02	11.98	13.56
	4	11.00	11.52	12.56	12.07	13.05	13.69
	5	13.72	12.76	11.34	13.87	13.69	11.77
	6	11.52	10.78	13.67	12.78	12.42	11.83
	7	11.05	13.06	13.11	11.86	11.78	13.69
平均值 (mg/kg)		12.05	12.17	12.42	12.56	12.54	12.66
标准偏差 S (mg/kg)		1.05	0.98	1.06	1.03	1.01	1.08
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/kg)		3.30	3.08	3.33	3.22	3.18	3.39
测定下限 (mg/kg)		13.18	12.33	13.31	12.89	12.71	13.57

1.3 方法精密度和正确度测试数据

6家实验室进行了方法精密度的验证工作。采用本方法消解了国家一级标准样品(GBW07983(GSS-41)、GBW07536(GSS-45)、GBW07541

(GSS-50)、GBW07542 (GSS-51)、GBW07553 (GSS-62)、GBW07566 (GSS-75)，及实际样品(土壤)2023YP1、2023YP2，按照方法样品分析步骤进行分析。验证数据见附表1-3-1至附表1-3-48。

表 1-3-1 标准物质测试数据表

序号	标准物质 (GBW07983 (GSS-41))					
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
测定结果 (mg/kg)	2703	2750	2672	2825	2650	2750
	2720	2704	2663	2827	2674	2764
	2709	2725	2700	2812	2685	2725
	2729	2727	2713	2801	2637	2727
	2744	2712	2691	2795	2652	2718
	2712	2721	2700	2763	2661	2761
平均值 (mg/kg)	2720	2723	2690	2804	2660	2741
标准物质值 (mg/kg)	2700	2700	2700	2700	2700	2700
标准偏差 S (mg/kg)	15.0	15.7	18.9	23.7	17.4	20.0
相对标准偏差 RSD (%)	0.55	0.58	0.70	0.84	0.65	0.73

表 1-3-2 标准物质测试数据表

序号	标准物质 (GBW07536 (GSS-45))					
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
测定结果 (mg/kg)	360	362	369	368	368	371
	353	360	367	377	359	366
	345	364	356	396	366	378
	346	355	358	386	350	379
	358	340	349	375	375	386
	339	368	366	393	366	368
平均值 (mg/kg)	350	358	361	383	364	375
标准物质值 (mg/kg)	351	351	351	351	351	351
标准偏差 S (mg/kg)	8.2	9.9	7.8	11.0	8.6	7.6
相对标准偏差 RSD (%)	2.34	2.76	2.16	2.87	2.35	2.04

表 1-3-3 标准物质测试数据表

序号	标准物质 (GBW07541 (GSS-50))					
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
测定结果 (mg/kg)	2145	2135	2083	2152	2118	2052
	2092	2155	2128	2093	2083	2092
	2099	2142	2073	2146	2070	2083
	2108	2089	2152	2139	2112	2106
	2133	2141	2132	2131	2113	2133
	2140	2153	2093	2156	2046	2105
平均值 (mg/kg)	2120	2136	2110	2136	2090	2095
标准物质值 (mg/kg)	2130	2130	2130	2130	2130	2130
标准偏差 S (mg/kg)	22.6	24.2	31.5	23.0	28.9	27.1
相对标准偏差 RSD (%)	1.07	1.13	1.49	1.08	1.38	1.29

表 1-3-4 标准物质测试数据表

序号	标准物质 (GBW07542 (GSS-51))					
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
测定结果 (mg/kg)	1208	1232	1263	1296	1304	1194
	1184	1260	1222	1284	1326	1226
	1206	1256	1263	1302	1286	1239
	1180	1268	1237	1280	1324	1234
	1204	1240	1224	1279	1296	1220
	1216	1232	1232	1308	1285	1215
平均值 (mg/kg)	1200	1248	1240	1292	1304	1221
标准物质值 (mg/kg)	1230	1230	1230	1230	1230	1230
标准偏差 S (mg/kg)	14.3	15.4	18.5	12.2	18.1	16.0
相对标准偏差 RSD (%)	1.19	1.23	1.49	0.95	1.39	1.31

表 1-3-5 标准物质测试数据表

序号	标准物质 (GBW07553 (GSS-62))					
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
测定结果 (mg/kg)	167	173	174	167	181	171
	171	161	168	165	176	172
	179	171	156	174	185	163
	173	174	171	168	171	165
	161	168	166	174	189	171
	171	174	168	162	180	179
平均值 (mg/kg)	170	170	167	168	180	170
标准物质值 (mg/kg)	173	173	173	173	173	173
标准偏差 S (mg/kg)	6.0	5.0	6.1	4.8	6.4	5.7
相对标准偏差 RSD (%)	3.54	2.96	3.68	2.88	3.54	3.33

表 1-3-6 标准物质测试数据表

序号	标准物质 (GBW07566 (GSS-75))					
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
测定结果 (mg/kg)	237	235	253	252	240	228
	238	243	251	247	234	234
	234	249	252	260	230	236
	236	242	250	240	242	226
	252	235	265	241	249	239
	243	237	240	252	232	236
平均值 (mg/kg)	240	240	252	249	238	233
标准物质值 (mg/kg)	247	247	247	247	247	247
标准偏差 S (mg/kg)	6.6	5.5	8.0	7.6	7.2	5.1
相对标准偏差 RSD (%)	2.75	2.30	3.17	3.05	3.01	2.18

表 1-3-7 实际样品测试数据表

序号	样品 (2023YP1 (土壤))					
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	
测定结果 (mg/kg)	455	475	460	453	483	455
	451	467	467	467	465	451
	466	466	461	461	469	466
	453	473	470	454	474	453
	460	465	465	460	469	460
	456	476	456	456	473	456
平均值 (mg/kg)	457	470	463	459	472	457
标准偏差 S (mg/kg)	5.4	4.9	5.1	5.2	6.2	5.4
相对标准偏差 RSD (%)	1.19	1.04	1.10	1.14	1.32	1.19

表 1-3-8 实际样品测试数据表

序号	样品 (2023YP2 (土壤))					
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	
测定结果 (mg/kg)	266	257	286	276	273	268
	261	269	279	267	246	254
	279	262	298	265	253	246
	289	253	288	256	245	236
	287	265	275	281	259	249
	271	277	268	262	266	256
平均值 (mg/kg)	276	264	282	268	257	252
标准偏差 S (mg/kg)	11.4	8.6	10.6	9.2	11.2	10.7
相对标准偏差 RSD (%)	4.13	3.26	3.75	3.43	4.34	4.27

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

方法检出限、测定下限见表 2-1-1。

表 2-1-1 方法检出限 (MDL) 、测定下限 (LOQ) 结果汇总表

单位: mg/kg

实验室编号	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
硫	MDL	3.30	3.08	3.33	3.22	3.18
	LOQ	13.18	12.33	13.31	12.89	12.71

2.2 精密度数据汇总

2.2.1 标准物质精密度数据汇总

标准物质测定的精密度结果见表 2-2-1。

表 2-2-1 标准样品方法精密度

元素	标准物质	标准物质值 (mg/kg)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
S	GBW07983 (GSS-41)	2700±200	0.55~0.84	1.80	52.3	145
	GBW07536 (GSS-45)	351±17	2.04~2.87	3.21	25.0	39.9
	GBW07541 (GSS-50)	2130±90	1.07~1.49	0.93	74.0	87.1
	GBW07542 (GSS-51)	1230±50	0.95~1.49	3.21	44.5	119
	GBW07553 (GSS-62)	173±9	2.88~3.68	2.75	16.0	19.7
	GBW07566 (GSS-75)	247±12	2.18~3.17	2.89	18.9	26.1

2.2.2 实际样品精密度数据汇总

实际样品测定的精密度结果见表 2-2-2。

表 2-2-1 实际样品方法精密度

元素	标准物 质	总体平均值 (mg/kg)	实验室内相对标 准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
硫	2023YP1	463	1.04~1.32	1.48	15.1	23.6
	2023YP2	266	3.26~4.34	4.30	28.9	41.5

2.3 正确度数据汇总

标准物质测定的正确度结果见表 2-3-1~2-3-2。

表 2-3-1 正确度结果汇总表

序号	硫						
	标准物质	GBW07983 (GSS-41)	GBW07536 (GSS-45)	GBW07541 (GSS-50)	GBW07542 (GSS-51)	GBW07553 (GSS-62)	GBW07566 (GSS-75)
	标准物质值 (mg/kg)	2700±200	351±17	2130±90	1230±50	173±9	247±12
1	平均值 (mg/kg)	2720	350	2120	1200	170	240
	相对误差 RE (%)	0.72	0.24	0.49	2.47	1.54	2.83
2	平均值 (mg/kg)	2723	358	2136	1248	170	240
	相对误差 RE (%)	0.86	2.04	0.27	1.46	1.64	2.77
3	平均值 (mg/kg)	2690	361	2110	1240	167	252
	相对误差 RE (%)	0.38	2.80	0.93	0.83	3.37	1.96
4	平均值 (mg/kg)	2804	383	2136	1292	168	249
	相对误差 RE (%)	3.85	8.97	0.29	5.00	2.70	0.67
5	平均值 (mg/kg)	2660	364	2090	1304	180	238
	相对误差 RE (%)	1.49	3.70	1.86	5.98	4.24	3.71
6	平均值 (mg/kg)	2741	375	2095	1221	170	233
	相对误差 RE (%)	1.51	6.74	1.64	0.70	1.64	5.60
相对误差均值 \bar{RE}		1.47	4.08	0.91	2.74	2.52	2.92
相对误差的标准偏差 $S_{\bar{RE}}$		1.25	3.22	0.69	2.24	1.12	1.66

表 2-3-2 正确度结果汇总表

标准物质		GBW07983 (GSS-41)	GBW07536 (GSS-45)	GBW07541 (GSS-50)	GBW07542 (GSS-51)	GBW07553 (GSS-62)	GBW07566 (GSS-75)
硫	$\bar{RE}(\%)$	1.47	4.08	0.91	2.74	2.52	2.92
	$S_{\bar{RE}} (\%)$	1.25	3.22	0.69	2.24	1.12	1.66
	$\bar{RE} \pm 2S_{\bar{RE}}(\%)$	1.47±2.50	4.08±6.44	0.91±1.38	2.74±4.48	2.52±2.24	2.92±3.32

3 方法验证结论

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 标准执行。在统计分析时未发现异常值。

3.2 各测试水平的方法特性指标的最终结果

(1) 方法检出限和测定下限

6 家实验室按照“土壤 硫的测定 逆王水消解-电感耦合等离子体发射光谱法”中样品分析的全部步骤进行分析，按 HJ168-2020 中检出限的计算公式得出方法检出限 (MDL) 及测定下限 (LOQ)。统计结果显示：取样量为 0.2000g，定容体积 25.0mL 时，硫的方法检出限为 3.08 mg/kg ~ 3.39 mg/kg，测定下限 12.3mg/kg ~ 13.6mg/kg。

(2) 重复性限和再现性限

6 家实验室标准物质测定的精密度结果均具有较好的重复性和再现性。硫的实验室间重复性限为 16.0mg/kg ~ 74.0mg/kg，再现性限为 19.7mg/kg ~ 145mg/kg。

6 家实验室实际样品测定的精密度结果均具有较好的重复性和再现性。硫的实验室间重复性限为 15.1mg/kg ~ 28.9mg/kg，再现性限为 23.6mg/kg ~ 41.5mg/kg。

(3) 相对误差

6 家实验室标准物质测定的正确度结果相对误差较小。硫的实验室间相对误差为 0.91% ~ 4.08%，相对误差的标准偏差为 0.69 ~ 3.22。

3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

方法验证结果显示，本方法具有较好的重复性和再现性。方法各项特性指标均能达到预期要求。

3.4 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

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。