

附件三：

《土壤 可溶性硫酸盐的测定 重量法》（征求意见稿）编制说明

《土壤 可溶性硫酸盐的测定 重量法》标准编制组

2010 年 7 月

项目名称：土壤 可溶性硫酸盐的测定 重量法

项目统一编号：1015

项目承担单位：鞍山市环境监测中心站

编制组主要成员：韩岩、杨洪彪、于亮

标准所技术管理负责人：黄翠芳

标准处项目负责人：李晓弢

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	1
2.1 硫酸盐的环境危害.....	1
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
2.3 可溶性硫酸盐分析方法的最新研究进展.....	2
3 国内外相关分析方法研究.....	2
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	2
3.2 国内相关分析方法研究.....	2
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	2
4.1 标准制订的基本原则.....	2
4.2 标准修订的技术路线.....	3
5 方法研究报告.....	4
5.1 方法研究的目标.....	4
5.2 方法原理.....	4
5.3 仪器和设备.....	4
5.4 试剂和材料.....	4
5.5 样品.....	5
5.6 分析步骤.....	6
5.7 方法检出限、测定下限和测定上限的确定.....	12
5.8 结果计算.....	13
5.9 精密度和准确度.....	13
5.10 附录 A.....	17
6 方法验证.....	18
7 与转化标准的差异说明.....	18
8 参考文献.....	19

《土壤 可溶性硫酸盐的测定 重量法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

《土壤质量 可溶性硫酸盐的测定 氯化钡重量法》标准制(修)订项目列入环境保护部 2008 年度计划,由《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》(环办函[2008]44 号)下达。本标准制订由鞍山市环境监测中心站承担。项目统一编号: 1015。

1.2 工作过程

鞍山市环境监测中心站承担此项标准以来,首先成立了标准编制组。查阅了相关文献,编制了标准开题报告和标准草案。标准编制组围绕方法开展了国内外相关资料的调查收集工作,并进行方法前处理条件的选择、和方法精密度、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。2009 年 6 月环境保护部组持开题论证会,本方法通过了专家们的开题论证。

开题论证会以后,我们根据专家们的意见又仔细研究了方法。修改了方法标题,增加了土壤中可酸溶性硫酸盐的测定内容,并进行了一系列相关实验;根据专家意见又重新测定了方法检出限;在此基础上在逐字逐句对标准文本多次进行了仔细修改,形成了征求意见稿和编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 硫酸盐的环境危害

硫酸盐是在自然界中分布广泛,在土壤和岩石中常以微溶或不溶的矿物盐形式存在。土壤中硫酸盐含量的增高可能来源于以下原因:由于不合理施肥,可能引起土壤的盐碱化,使土壤退化造成对作物的损害;污水灌溉也是另一个侵害的重要原因;另外空气中含有硫化化合物的污染通过酸雨和自然沉降也可造成表层土壤的硫酸盐侵蚀。

硫是有机体的一个不可缺少的组成部分,土壤中的硫酸盐是自然界中硫循环的一个重要中间体,土壤有机质中的硫被土壤中的厌氧菌还原成硫化物,硫化物再被硫化物氧化菌氧化成可被植物直接吸收的硫酸盐。硫酸盐对植物的影响主要来源于两个方面:改变土壤 pH 值,影响植物根系对其它矿物盐和微量元素的吸收;直接影响植物对硫元素的吸收和利用。

地表水和地下水中硫酸盐的自然来源主要是岩石土壤中矿物组分的风化和溶淋。水质中硫酸盐超过 750mg/L 时,饮用后可致腹泻。国标要求生活饮用水硫酸盐的含量应小于 250 mg/L。另外,硫酸盐在土壤中重金属污染的迁移和转化过程起着至关重要的作用,最新的研究表明,

硫酸盐厌氧菌的作用被认为是土壤中金属转化和混凝土腐蚀的主要原因。因此，对土壤中硫酸盐进行监测能够掌握其污染状况十分必要。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

(1) 目前，国内仅有测定生活饮用水中硫酸盐含量的标准方法，没有排放（控制）标准涉及到硫酸盐项目的监测。

(2) 目前，国内突发性污染事故、土壤本底调查等工作涉及到硫酸盐项目监测要求。

2.3 可溶性硫酸盐分析方法的最新研究进展

国内目前硫酸盐测定方法较多集中在水质测定方面，土壤中硫酸盐的测定还没有制订相关标准。目前有文献报道采用 X 射线荧光法测定土壤中可提取态硫酸盐，采用等离子发射光谱法可以同时测定土壤易溶盐中的钾、钠、钙、镁、硫酸盐。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

《可水溶性和可酸溶性硫酸盐的测定》(ISO 11048) 标准中分别采用不同比例的水和盐酸溶解提取土壤中的可水溶性和可酸溶性硫酸盐，酸性沸腾条件下加入过量氯化钡沉淀提取液中的硫酸根离子，G4 坩埚漏斗过滤沉淀烘干称重沉淀，以沉淀的量计算土壤中磷酸盐含量。方法成型、重现性好、干扰少，对实验室设备要求不高等优点，应用较广。

美国 EPA SOP I-1-42 中推荐用 1:10 土水比水溶振荡提取、用离子交换柱前处理提取液，离子色谱法测定包括硫酸根的一系列阴离子，但对仪器投入和提取液前处理有一定要求。

本方法等效转化《可水溶性和可酸溶性硫酸盐的测定》(ISO 11048)。

3.2 国内相关分析方法研究

国内开展的硫酸盐监测分析方法很多，应用得比较多的主要有重量法、滴定法、光度法、浊度法、离子选择性电极、离子色谱法等，较适用于土壤监测主要有硫酸钡重量法、钡盐滴定法、EDTA 间接滴定法、氯钼酸钡光度法等。中科院南京土壤研究所编写的《土壤理化分析》中介绍了重量法、EDTA 容量法、硫酸钡比浊法等。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

(1) 采用氯化钡重量法测定土壤中硫酸盐含量方法的检出限和测定范围能够满足相关环保工作的要求。

(2) 氯化钡重量法测定土壤中硫酸盐含量方法准确可靠，可以满足土壤硫酸盐测定特性

指标的要求。

(3) 氯化钡重量法测定土壤中硫酸盐含量方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准修订的技术路线

(1) 技术路线

土壤中可水溶性和可酸溶性硫酸盐分析方法技术路线涉及前处理和检测分析，具体的技术路线，见图 1。

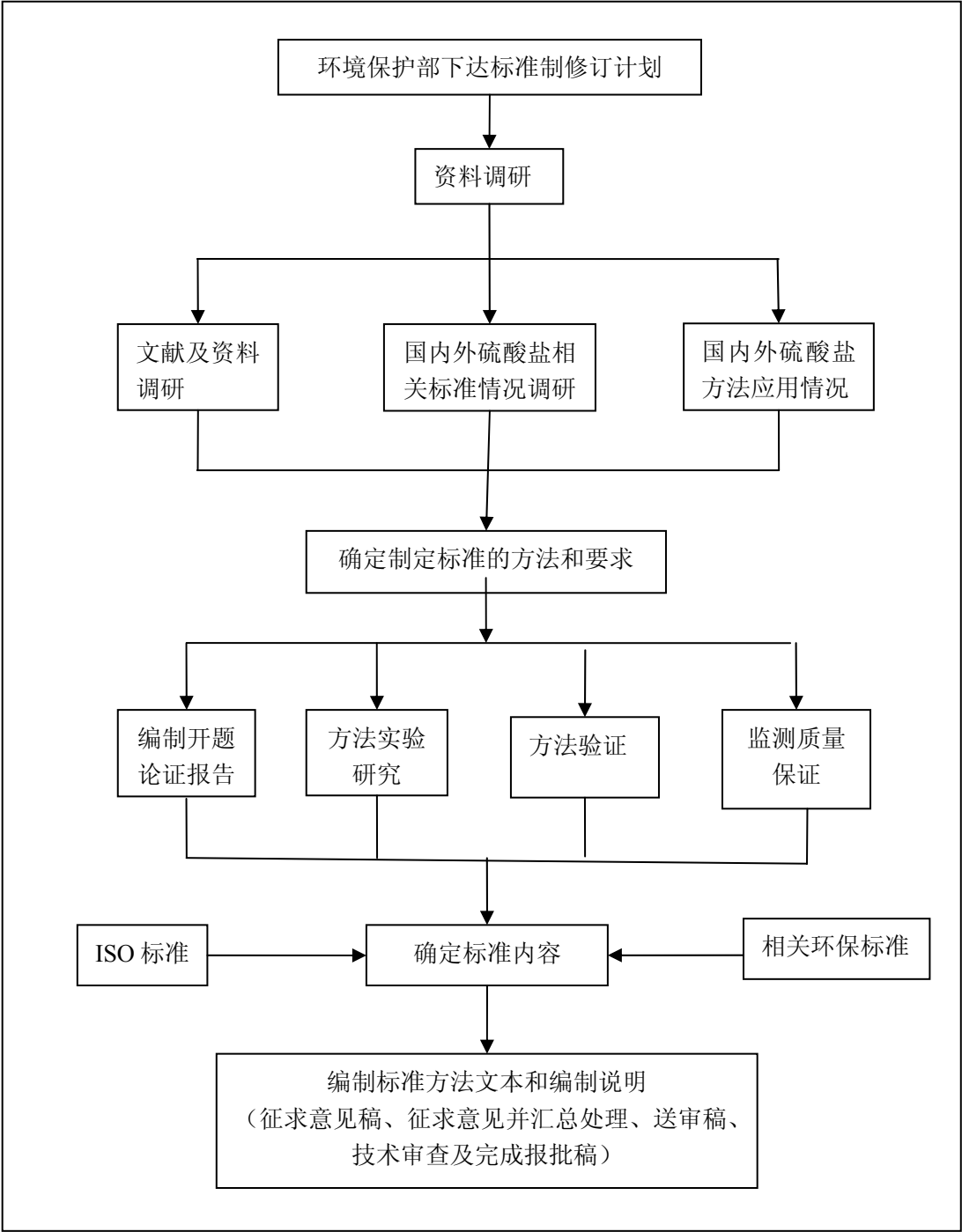


图 1 本标准制定的技术路线图

(2) 技术难点

技术难点是土壤前处理条件选择、质量保证措施制定等是本方法的技术难点，ISO 方法的器皿型号配置和级别特性与国内相比有一定差异，需要通过分析并进行大量的实验摸索，兼顾国内大多数实验室的基础条件和器皿型号配置和级别特性，最终将形成标准方法。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本方法研究用氯化钡重量法测定土壤中可水溶性硫酸盐和可酸溶性硫酸盐。

本方法提取液的检出限为 0.45mg 硫酸根。测定可水溶性硫酸盐土壤，当取样量为 10g 时，本方法的检出限为 45 mg/kg，测定范围为 180~7000 mg/kg；测定可酸溶性硫酸盐土壤，当取样量为 2g 时，本方法的检出限为 300 mg/kg，测定范围为 1200~35000 mg/kg。

5.2 方法原理

用去离子水或稀盐酸提取土壤中的硫酸盐，提取液经慢速滤纸减压过滤后，加入热的氯化钡溶液使提取液中的硫酸根离子转化为硫酸钡沉淀，沉淀经过滤、烘干、恒重，根据硫酸钡沉淀的重量计算土壤中可溶性硫酸盐的含量。

5.3 仪器和设备

- 5.3.1 土壤前处理装置（土壤粉碎机、研钵、筛等）；
- 5.3.2 天平，精度分别为 0.1g 和 0.0001g 天平。用于称取土样试份和称量硫酸钡沉淀质量；
- 5.3.3 恒温电动振荡器（最大振荡频率 360 周/min）。用于水溶性硫酸盐振荡提取；
- 5.3.4 负压抽滤装置（真空泵、橡胶管、橡皮塞、接收瓶等）。过滤土样提取液和沉淀；
- 5.3.5 平底聚乙烯瓶带盖，250ml。作提取瓶；
- 5.3.6 具塞比色管，10ml。与硝酸银溶液一起用于分析沉淀抽滤液是否含有氯离子；
- 5.3.7 瓷漏斗（布氏漏斗 100mm 直径）。分离土壤提取液；
- 5.3.8 慢速定量滤纸(12.5 厘米)。分离土壤提取液；
- 5.3.9 G4 烧结玻璃坩埚（古氏坩埚）。过滤和称量硫酸钡沉淀；
- 5.3.10 恒温烘箱及干燥塔（内装无水硅胶）烘干及冷却硫酸钡沉淀。
- 5.3.11 一般实验室常用仪器和设备。

5.4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为去离子水。

5.4.1 浓盐酸: $\rho(\text{HCl}) = 1.12\text{g/ml}$ 。

5.4.2 乙醇: 95%。

5.4.3 氨水: $\rho(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.88\text{g/ml}$ 。

5.4.4 浓硝酸: $\rho(\text{HNO}_3) = 1.39\text{g/ml}$ 。

5.4.5 无水碳酸钠(Na_2CO_3)。

5.4.6 乙二胺四乙酸二钠 ($\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

5.4.7 乙醇胺 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)。

5.4.8 硫酸钾, 优级纯。

5.4.9 氯化钠溶液: $\rho(\text{NaCl}) = 100\text{ g/L}$ 。

称取 10 g 氯化钠溶于水中, 并稀释至 100 ml。

5.4.10 盐酸溶液: $c(\text{HCl}) = 6\text{mol/L}$

量取浓盐酸 (5.4.1) 500ml 溶于水中, 定容至 1L。玻璃或聚乙烯瓶中保存, 该溶液稳定。

5.4.11 氯化钡水溶液: $\rho(\text{BaCl}_2) = 100\text{g/L}$

称取 $100 \pm 1\text{g}$ 氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于约 800ml 水中, 如必要加热助溶, 冷却后稀释至 1L。玻璃或聚乙烯瓶中保存, 该溶液稳定。

5.4.12 氢氧化钠水溶液: $c(\text{NaOH}) = 5\text{mol/L}$

称取 $200\text{g} \pm 1\text{g}$ 氢氧化钠溶于 1000ml 水中, 放在聚乙烯瓶中保存。

5.4.13 甲基橙溶液: $\rho(\text{甲基橙}) = 1\text{g/L}$

称取 $0.100\text{g} \pm 0.001\text{g}$ 甲基橙溶于 50ml 水, 加热助溶, 冷却后稀释至 100ml。玻璃或聚乙烯瓶中保存, 该溶液稳定。

5.4.14 硝酸银溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 0.1\text{mol/L}$

称取约 17g AgNO_3 溶于约 800ml 水后稀释至 1L。棕色瓶中避光保存, 该溶液稳定。

5.4.15 氨水溶液: 1+1。

5.4.16 硫酸钾标准溶液: $\rho(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.0100\text{g/L}$

称取 $18.142\text{g} \pm 0.001\text{g}$ (105°C 烘干 2h) 硫酸钾溶解于 500ml 去离子水中, 准确定容至 1L。贮于聚乙烯瓶中, 冰箱内冷藏。

5.4.17 G4 坩埚洗液: 5g 乙二胺四乙酸二钠盐 (5.4.6) 和 25ml 三乙醇胺 (5.4.7) 溶于 1 L 水。

5.4.18 红色石蕊试纸。

5.5 样品

5.5.1 采集与保存

样品的采集按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T166-2004)规定采集。

样品在采集后送至实验室后应室温风干或置于不高于 40℃干燥塔内烘干。土壤样品严禁在高于 75℃烘干,因为土壤可能含有的石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)可能有一部分失去结晶水转变成溶解度更大的熟石膏($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),后者溶解度大于前者,从而可能会在很大程度上影响硫酸盐的测定结果。

5.5.2 试样的制备

采集后的土壤样品风干至近干后,要除去杂物,用土木锤把大土块砸碎,充分混合均匀,用分格缩分铲法、四分铲法或《土壤环境监测技术规范》(HJ/T166-2004)其它推荐的方法缩分土样通过 2mm 筛,产生出足够的土壤分样(约 100~200g),研磨此分样通过 0.25 mm 筛。筛后的样品贮于磨口瓶中室温保存。

称取约 10 g(如需要可更多)土样置于不高于 40℃干燥塔内,每 4h 称重的重量差不大于土样重量的 0.1% (m/m) 可认为土样已完全干燥。

5.6 分析步骤

5.6.1 实验条件的确立

由于水中硫酸盐的硫酸钡重量法比较成形,本实验重点讨论的是土壤浸提条件和提取液的分离方式。本实验主要采用和土壤样本类型见表 1。

表 1 实验土壤种类

土壤样品编号	种类及性状描述
A	参照地土壤,棕黄色细质土,土壤硫酸盐含量较少
B	工业厂区污染地土壤,黑色油性粘土,土壤硫酸盐含量较高
C	一般农田土,棕黄色细质土,土壤硫酸盐含量较少
D	工业厂区污染地土壤,黑色油性粘土,土壤硫酸盐含量较高
E	红褐色细质土,土壤硫酸盐含量中等

5.6.1.1 提取液与土壤分离方式的选择

实验室普遍的固液分离方式主要有两类:过滤和离心分离。以滤器不同过滤又可分为滤纸和滤膜两种。由于本次实验要过滤土壤颗粒较细,滤纸主要考虑使用中速和慢速定量滤纸;滤膜采用一种离子色谱用醋酸纤维滤膜和一种市售的 8μm 滤膜;离心分离用离心机的最大转数 3000 转/min 离心 10min 和 1 小时比较。比较评价的因素有空白干扰、分离效果、操作方便、操作快慢等,其中:空白干扰评价的标准是以 50ml 去离子水过滤作空白实验,测定结果不超出以去离子水直接做硫酸盐沉淀测试的 95%置信区间为不干扰;分离效果以同种土样提取液过滤后硫酸盐沉淀试验结果是否较低(几种方法空白干扰均很小,同样土样氯化钡沉淀重量法后结果高显示土样提取液分离效果不好,提取液中有细微土样颗粒未被分离)和土样提取液清亮

程度来评价。表 2 是几种分离方式测试评价结果。实验结果显示，慢速定量滤纸减压抽滤以抽滤速度快、能得到稳定清亮滤液、无空白干扰、操作方便等优点被选定为分离提取液的方法。

表 2 几种分离方式测试评价结果一览

分离方式		空白干扰	分离效果	操作	操作快慢	综合评价
离心	10min	——	滤液混浊	方便	快	本实验颗粒较细，离心效果不好；且移液管移取离心液时，易搅起下面的土样颗粒，弃用
	1h	——	滤液较混浊	方便	快	
过滤	中速定量滤纸	无	A 样滤液较混浊，结果偏高	较方便	较慢	对较细颗粒土样分离效果不好，弃用
	慢速定量滤纸	无	滤液清亮，结果较低	较方便	较慢	选用
	醋酸纤维滤膜	无	滤液清亮，结果较低	较方便	很慢	过滤太慢，弃用
	8um 滤膜	无	滤液较清亮，结果不稳定	滤膜较脆，易裂	较慢	装滤膜时须十分小心，稍有破裂，前功尽弃，弃用

5.6.1.2 水浸提条件的讨论

振荡浸提的条件主要应包括振荡时间、振荡频率、浸提温度、土壤粒径、提取瓶的型号等。查阅有关资料，几乎都提及振荡浸提温度在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ；几乎都未提到振荡频率；《土壤理化分析》建议土样过 1mm 筛 100g 混合 500ml 水盛于 1000ml 提取瓶振荡 3min，其测定的结果不包含溶解较慢的石膏等微溶硫酸盐；EPA 则在 SOP I-1-42 中提到用 2L 提取瓶盛 100g 通过 10 目（1.6mm）筛的土样混合 1000ml 水振荡 1h，似乎想用更大的土水比提高提取的速度，但后续的硫酸盐测定方法得选用灵敏度更高的离子色谱法；而 ISO11048 中则规定用 100ml 提取瓶装 10g 通过 0.25mm 筛的土样混合 50ml 水振荡 16h 之多，且还提及可用 100ml 离心管直接振荡 16h 后直接离心分离，但未涉及振荡的频率、及离心分离的时间和转速。ISO 方法的硫酸盐测定值包含部分溶解的石膏等微溶盐。理论上讲，土壤颗粒越细，浸提效果应越好。

（1）初步试验

因此综合考虑根据实验室的现有条件，土样粒径为三个试验水平，即分别通过 0.63mm（25 目）、0.25mm（64 目）、0.09mm（180 目）筛的 A、B、C 三种九个土样。用正交表拟合因子水平分别对三种孔径的土样进行测试，结果试验因素及水平见表 3。

表 3 水浸提的试验因素及水平

试验因素 试验水平	振荡时间	土壤粒径 (筛孔径)	振荡频率①	提取瓶的型号
水平 I	2h	0.09 mm	约 200 周/min	500ml 提取瓶(10g 土: 50ml 水)
水平 II	4h	0.25 mm	约 150 周/min	250ml 提取瓶(10g 土: 50ml 水)
水平 III	6h	0.63 mm		100ml 离心管(10g 土: 50ml 水)
水平 IV	16h			

用正交表拟合因子水平分别对三种孔径不同含量的土样进行测试, 初步试验结果采用极差法对进行统计分析。极差分析是把同因素的各水平直接比较, 极差 $R = (\text{极大值} - \text{极小值}) / r_i$, (其中 r_i 为该因素水平重复数, 如本例中四水平因素水平重复数为 3, 二水平因素水平重复数为 6, 三水平因素水平重复数为 4), 用极差的大小直接比较各因素所选取的水平变化对试验产生的影响, 见表 4。

表 4 极差法对水浸提试验结果的统计计算

①	振荡时间				土壤粒径				振荡频率				提取瓶型号			
	A	B	C	平均	A	B	C	平均	A	B	C	平均	A	B	C	平均
I	345	4631	381	1785	515	4795	581	1964	232	5978	612	2274	442	6297	725	2488
II	442	4641	715	1933	391	5341	633	2121	512	4450	612	1858	463	5937	659	2353
III	468	5608	741	2272	350	4744	623	1905					350	2645	453	1149
IV	478	4641	689	1936												
R	44	244	120	162	41	149	13	54	47	254	0	69	28	913	68	335

①I、II、III、IV 为分别为各因素同水平对应的试验号的硫酸盐含量测定结果的加和值(mg/kg)。

从表 4 各土样极差的平均结果看, 对试验结果影响最大的是提取瓶型号, 其次是振荡时间。

提取瓶型号: 从实验结果上看, 离心管振荡后滤纸过滤(水平 III)完全不适用, 可能是由于底部较尖, 在实验振荡频率下未能与上部的水完全进行离子交换的原因; 平底的两种提取瓶效果更好, 比较而言, 似乎大的 500ml 提取瓶提取效果更好, 仔细观察 A、B、C 三种土样的测试结果, 对 A、C 两种土样两种提取瓶差别模糊, 而污染较重、权重较大的 B 种土样 500ml 提取瓶结果更高, 考虑到大的提取瓶内空间较大, 污染较重的 B 种土样中含量较高的硫化物、亚硫酸盐进入提取液中, 可能较多地被瓶内空气所氧化成硫酸盐和大瓶中提取液中的水分有较多的挥发、提取液可能有较多浓缩所至。有待进一步试验确定。

振荡时间上, 振荡时间最短, 结果最低, 但并不是振荡时间最长, 效果最好。

土样粒径上, 就土壤粒径而言, 与预想相同, 最大的粒径水平 0.63 mm 不是最佳选择, 而 0.09 mm 粒径分析效果也不是最好, 原因未明。

振荡频率上, 两水平总体影响不大。

(2) 进一步试验

为减少试验频次和安排试验方便计，保留重点试验因素振荡时间的四个水平，分别去掉效果最差的土壤粒径和提取瓶型号的 III 水平，使试验次数达到最小的 8 次，同时由于 A 样中硫酸盐含量太低（接近检出限），误差太大，而舍弃 A 样试验结果，而用 C 样作为未污染低含量的代表土样与 B 样一起做进一步试验，试验安排及数据结果见表 5。

表 5 水浸提的进一步试验方案及对应结果

实验 编号	振荡时间		土壤粒径		振荡频率		提取瓶型号				实验结果 (mg/kg)	
											B 样	C 样
1	1		1		1		1		1		1504	319
2	1		2		2		2		2		2061	309
3	2		1		1		2		2		1401	298
4	2		2		2		1		1		2029	319
5	3		1		2		1		2		1493	345
6	3		2		1		2		1		2019	334
7	4		1		2		2		1		1482	314
8	4		2		1		1		2		2163	345
样号	C 样	B 样	C 样	B 样	C 样	B 样	C 样	B 样	C 样	B 样	T _B =2583	T _C =14151
I	628	3565	1276	5880	1297	7086	1327	7189	1286	7034		
II	617	3430	1307	8271	1286	7065	1255	6962	1297	7118		
III	679	3512										
IV	658	3645										
Vi	1201	12204	120	715026	13	57	649	6460	14	881		

用 B、C 样按表 5 安排试验并将结果分别填入表中后，分别计算第 i 种因素同水平数据

$$T = \sum_{j=1}^n x_j$$

之和 I_i、II_i、III_i、IV_i 及数据总和（其中 j 为试验编号，n 为试验个数，本例为

$$V_i = \frac{1}{r_i} (I_i^2 + II_i^2 + III_i^2 + IV_i^2) - \frac{T^2}{n}$$

8)。第 i 种因素的变动平方和（其中 r_i 为该因素水平重复数，如表 5 中振荡时间因素水平数为 4，水平重复数为 2；其它均为二水平因素，水平重复

$$V_i = \sum_{j=1}^n x_j - \frac{T^2}{n}$$

数为 4)。总的变动平方和，从中减去各因素的变动平方和即得误差变动平方和 V_e。很容易看到，V_e 其实就等于空列（未安排因素的列）变动平方和的和。每个因素的自由度为水平数减 1，总的自由度为数据总数减 1，误差的自由度为总自由度减各因素自由度之

$$S_i = \frac{V_i}{f_i}$$

和。方差 S_i 为变动平方差除相应自由度，即。各因素方差与误差方差的比值即为该

$$F_i = \frac{S_i}{S_e}$$

因素的显著度： $F_i = \frac{S_i}{S_e}$ ，查对应自由度的 F 值表，当：

$F > F_{0.01}$ ，因素影响极其显著，记为 “***”

$F_{0.01} \geq F > F_{0.05}$ ，因素影响很显著，记为 “**”

$F_{0.05} \geq F > F_{0.10}$ ，因素影响显著，记为 “*”

$F_{0.10} \geq F > F_{0.25}$ ，因素有不显著影响，记为 “NF”

$F \leq F_{0.25}$ ，因素无影响。

表 6 方差分析表

影响因素	变动平方和 Vi		自由度		方差 Si		F		显著性	
	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B
振荡时间	1201	12204	3	3	400	4068	28.60	4.62	NF	
土壤粒径	120	715026	1	1	120	715026	8.57	811.61	NF	**
振荡频率	13	57	1	1	13	57	0.93	0.06		
提取瓶型号	649	6460	1	1	649	6460	46.36	7.33	*	NF
Se	14	881	1	1	14	881				
$F_{0.01(3,1)}=5403$, $F_{0.05(3,1)}=215.7$, $F_{0.10(3,1)}=53.6$, $F_{0.25(3,1)}=8.20$, $F_{0.01(1,1)}=4052$, $F_{0.05(1,1)}=161.4$, $F_{0.10(1,1)}=39.9$, $F_{0.25(1,1)}=5.83$,										

由方差分析表可知，对硫酸盐浓度较高、污染较重的 B 种土样，土壤粒径的影响很显著，应优先选取 0.25mm 筛滤土样。对硫酸盐浓度较低的 C 种土样，振荡时间有一定影响，考虑选取 6 小时或 16 小时较为合理。提取瓶型号也有一定影响，大的提取瓶 500ml 测试结果较高，是否因为提取液水分的挥发和硫化物的氧化有待进一步证实。

(3) 提取瓶补充试验

为了确认提取瓶的影响，另外用 D 和 E 样做补充试验。试验数据见表 7，t 及 F 检验结果见表 8。

表 7 提取瓶补充试验数据

提取瓶方案	①	②	③
样品号	10g 土加 50ml 水于 250ml 提取瓶	10g 土加 50ml 水于 500ml 提取瓶	20g 土加 100ml 水于 500ml 提取瓶
D	1297、1307、1296、1317、1245、1255	1276、1327、1348、1317、1338、1327	1317、1245、1235、1255、1214、1245
E	957、916、895	962、895、926	916、921、905

由补充试验结果可知，对含量较高的 D 样而言，方案①②比较，浸提效果标准偏差无显著差异（F 值）但均值（t 值）有所差异。而①③比较，D、E 两样均值都无明显差异。说明提取

效果的不同主要来源于瓶内水分的挥发。因此，必要时可用 20g 土加 100ml 水于 500ml 提取瓶中获取更多的提取液以提高低含量土样的测试精度。

表 8 提取瓶补充试验数据检验表

样号	数据个数	①		②		③		①②比较		①③比较		临界值
		$\bar{X}$	Si	$\bar{X}$	Si	$\bar{X}$	Si	F	t	F	t	
D	6	1286	29	1322	25	1252	35	1.35	-2.30	0.70	1.85	$F_{0.05}(5,5)=5.05$, $t_{0.05}(10)=2.23$, $F_{0.05}(2,2)=19.00$, $t_{0.05}(4)=2.78$
E	3	923	31	928	33	914	8	0.87	-0.20	17.99	0.69	

最终确定的土样硫酸盐测定步骤流程是：0.25 mm 土样称入 250 ml 聚乙烯提取瓶，50ml 去离子水，20℃恒温振荡 16 h，慢速滤纸减压过滤提取液，一定量提取液试份稀至加 2ml 1:1 稀盐酸煮沸去除硫负离子、亚硫酸根和碳酸根等干扰离子，加入热的氯化钡溶液使提取液中的硫酸根离子转化为硫酸钡沉淀，沉淀经过夜陈化后用事先烘干恒重的 G4 漏斗过滤、烘干、恒重，由硫酸钡沉淀量计算土壤中可溶性硫酸盐含量。

5.6.2 方法的稳健（耐变）性

方法的稳健性是通过方法引入某些小的改变并检测其对结果的影响程度来测试的，其主要目的是甄别必须仔细控制的条件及须特别注意的环境条件。

前节已讨论过土壤浸提因素，这里就取样、过滤及提取液中硫酸盐测定过程中可能需要注意的因素进行分析。测定方法简要流程见 5.6.1 节。所有因素各取两水平，详见表 9。

表 9 试验稳健性分析因素变动表

	取样量	加水量	滤纸型号	HCl 加入量	BaCl ₂ 加入量	煮沸时间	沉淀陈化时间
水平 I	9.9g	51.0 ml	中速定量	2.2 ml	10 ml	50 min	14 h
水平 II	10.1g	49.0 ml	慢速定量	1.8 ml	5 ml	70 min	18 h

表 10 试验稳健性分析因素安排及数据统计结果

试验编号	取样量	加水量	滤纸型号	HCl 加入量	BaCl ₂ 加入量	煮沸时间	沉淀陈化时间	测定值 (mg/kg)
1	1	1	1	1	1	1	1	268
2	1	1	1	2	2	2	2	293
3	1	2	2	1	1	2	2	396
4	1	2	2	2	2	1	1	365
5	2	1	2	1	2	1	2	345
6	2	1	2	2	1	2	1	340
7	2	2	1	1	2	2	1	340
8	2	2	1	2	1	1	2	360
I	1322	1246	1261	1349	1364	1338	1313	T=2707

II	1385	1461	1446	1358	1343	1369	1394	
R	-16	-54	-46	-2	5	-8	-20	

用 C 土样按表 9 安排试验。按极差法计算各因素两水平之和与极差填入表 10 中。各因素的极差与分析方法相同条件下 8 个样品的标准偏差的 2 倍 $2 \times 14 = 28 \text{mg/kg}$ ，绝对值大于 2 倍标准偏差为显著因素。因此，由表 10，加水量和滤纸种类为显著因素。加水量误差应进一步严格控制，滤纸一定要用慢速定量滤纸。另外两个极差较大的因素取样量应控制在 $10 \pm 0.1 \text{g}$ ，沉淀陈化时间至少过夜 ($>14\text{h}$)。

5.7 方法检出限、测定下限和测定上限的确定

5.7.1 方法检出限和测定下限

根据 HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》，对含量为 5.0mg 硫酸根的标准硫酸盐溶液样品进行 n ($n \geq 7$) 次平行测定，见表 11。计算 n 次平行测定的标准偏差，按下列公式计算方法确定水溶法和酸溶法检出限及测定下限等各项参数。

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

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 t 分布；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

表 11 方法检出限、测定下限测试数据表

平行号		5.0mg 硫酸根	备注
测定结果 (mg)	1	4.86	100mg/L 取 50ml 试份
	2	5.06	同上
	3	4.98	同上
	4	5.19	同上
	5	5.47	同上
	6	5.10	同上
	7	4.94	同上
平均值 $\bar{x}_i$ (mg)		5.09	——
标准偏差 S_i (mg)		0.144	——
t 值		3.14	——
检出限 (mg/kg)		45.2 (水溶法 10g 土, 50ml 提取液)	226 (酸溶法 2g 土, 全部提取液)

测定下限 (mg/kg)	181	904
--------------	-----	-----

注：试样浓度（含量）为估计检出限的 1~5 倍；

i 为实验室编号。

测定下限(RQL)：以 4 倍 MDL 为 RQL。

由于上述检出限是实验室内测定结果，参照 IS011048 水溶性提取和酸溶性提取的最小检测含量分别是 50mg/kg 和 500mg/kg。结合本实验室内的试验结果，确定将水溶性提取和酸溶性提取的检出限分别定为 45mg/kg 和 300mg/kg，相应的测定下限分别为 180mg/kg 和 1200mg/kg。

5.7.2 测定上限

测定上限指在限定误差能满足预定要求的前提下，用特定方法能够准确地定量测量待测物质的最大浓度或量。实验和计算均证明：本方法实验条件下加入 10ml 100g/L 氯化钡最高可沉淀近 400mg 硫酸盐。实验还可证明，加入更多氯化钡能沉淀更多硫酸盐，但实验时坩埚内的沉淀过多增加了过滤、清洗和烘干沉淀的难度，同时增加了沉淀反应时其它离子共沉淀的风险。另外鉴于一般类型土壤中均含有一定量钙，如果钙是唯一存在的阳离子，20℃时溶液中的硫酸盐不会超过 1441mg/L（50ml 提取液 72 mg）。这意味着，水溶法步骤所能提取的土壤的硫酸盐最大含量约为 7205mg/kg（10g 土：50ml 水）。因此保守计，测定上限为 70mg 硫酸根。对应的可水溶性硫酸盐土壤含量测定上限为 7000 mg/kg；对应的可酸溶性硫酸盐土壤含量测定上限为 35000 mg/kg。

实际测定上下限可根据土样取样量和提取液试份体积浮动。

5.8 结果计算

土样水份测定采用 GB7172-1987 测定土壤样品中含水量 w ，计算公式中 m_{ds} ——试样称取的土壤干基质量（g），由 $m_{ds} = m_s \times (1 - w)$ 计算而得。其中： m_s ——试样称取的土壤质量（g）； w ——土样称重前的含水量（%）。一般经 8.2 试样前处理风干后的试样的含水量都能降至 3%以内，只是更精确和便于与其它项目的比较，及 IS011048 方法转化嵌接。为简化步骤计，可直接称取风干研磨筛选后的试样 m_s ，而省略 IS011048 方法中反复干燥恒重土样的步骤。同时测定同批试样的含水量 w ，代入最终公式。但严禁将测定水份时干燥后的土样用于硫酸盐测定，因为测水份的烘干温度高于 75℃，见注意事项 14.1。

5.9 精密度和准确度

5.9.1 精密度

(1) 标准溶液精密度验证

本项目无硫酸盐标准浓度土壤样品，故以配制的三个不同浓度硫酸盐标准溶液样品的测试确定标准物质精密度。平行测定 6 次，计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数，见表 12。

表 12 标准溶液精密度测定

平行号		标准溶液试样		
		100mg/L 50ml	1000 mg/l 20 ml	10000mg/l 15 ml
测定结果 mg/l	1	97.1	978	10002
	2	101.3	1015	9969
	3	99.6	969	9903
	4	103.7	994	9933
	5	102.1	1010	9878
	6	98.8	965	9955
平均值 x (mg/l)		100.4	988.5	9940.0
标准偏差 S, mg/l		1.93	17.83	35.33
相对标准偏差 (%)		1.92%	1.80%	0.36%
误差, mg/l		0.4	-11.5	-60.0
相对误差, %		0.43%	-1.15%	-0.60%

(2) 实际样品精密度验证

称取 3 个不同区域土壤样品（最好硫酸盐浓度有一定差异且最好有一个较高石膏含量的土样）10.0g(水溶法)或 2.0g（酸溶法），每个样品平行称取两份，每份平行测定 6 次，并且取平行双份土壤做加标回收率实验，加标量为实际土壤中待测物浓度的 0.5~2 倍，按标准程序进行水溶提取和酸溶提取的分析，并按规定公式计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率等。分析结果见表 13 和表 14。

表 13 酸溶法实际样品测定

平行号		试样		
		样品 1	样品 2	样品 3
测定结果 mg/kg（以干土计）	1	9487	4754	1008
	2	9076	4898	1194
	3	9179	4075	1070
	4	8973	4198	892
	5	10105	4857	983
	6	9837	4198	1091

平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)	9443	4497	1040
标准偏差 S , mg/kg	451.8	377.7	103.3
相对标准偏差 (%)	4.78%	8.40%	9.94%
土壤取样量, g	2	2	2

表 14 水溶法实际样品测定

平行号		试样		
		样品 1	样品 2	样品 3
测定 结果 mg/kg (以干土 计)	1	4587	1925	293
	2	3995	1905	361
	3	4649	1975	287
	4	4153	1885	352
	5	4245	1755	333
	6	4180	1905	341
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		4302	1892	328
标准偏差 S , mg/kg		259.3	73.7	30.9
相对标准偏差 (%)		6.03%	3.89%	9.42%
土壤取样量, g		10	10	10

5.9.2 准确度验证

(1) 由于没有标准硫酸盐土样, 仅对配制的三个不同浓度硫酸盐标准溶液样品的测试确定标准物质精密度。每样平行测定 6 次, 计算其平均值、偏差、相对偏差等各项参数, 见表 12。

(2) 实际样品加标: 各验证实验室对实际样品进行加标分析测定。对精密度验证中的三个实际样品中分别加入一定量的标准物质进行测试, 每个加标样品平行测定 6 次, 计算其加标回收率。见表 15 和表 16。

表 15 酸溶法实际样品加标测定

平行号		试样					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 mg/kg(以干土计)	1	9487	15414	4754	6297	1008	3005
	2	9076	14077	4898	6256	1194	3272
	3	9179	15106	4075	7326	1070	2819
	4	8973	15332	4198	7038	892	2655
	5	10105	16299	4857	6318	983	2799
	6	9837	15888	4198	7393	1091	3531
样品含量平均值 (μg)		18886	30705	8993	13543	2079	6027
加标量 (μg)		10000		5000		4000	
加标回收率 (%)		118.2%		91.0%		98.7%	
土壤取样量(g)		2		2		2	

表 16 水溶法实际样品加标测定

平行号		试样					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 mg/kg(以干土计)	1	4587	8241	1925	3775	293	923
	2	3995	8315	1905	3779	361	736
	3	4649	8962	1975	3789	287	802
	4	4153	8269	1885	3798	352	764
	5	4245	7824	1755	3745	333	886
	6	4180	7636	1905	3759	341	862
样品含量平均值 (μg)		43015	82078	18917	37742	3278	8288
加标量 (μg)		40000		20000		5000	
加标回收率 (%)		97.7%		94.1%		100.2%	
土壤取样量(g)		10		10		10	

5.10 附录 A

本标准中引用了 ISO11048-1995 的实验室间验证结果作为资料性附录。

11 家实验室分别测定了 4 份土壤样品的酸溶性和水溶性硫酸盐含量和 1 份溶液的硫酸盐含量。4 份土壤样品的来源，见表 17。1 份溶液的实验室间的重复性 (r) 和可再现性 (R)，见表 18；4 份土壤的实验室间重复性 (r) 和可再现性 (R)，见表 19 和表 20。

表 17 用于实验室间测试的土壤特性

土样	描述
A	添加石膏的自然土壤(C)——有限溶解的石膏调节的水溶性硫酸盐
B	添加硫酸钠的自然土壤(C)——高水溶性硫酸盐
C	自然土壤
D	来源于工业污染地的土壤/填土

表 18 试验溶液的硫酸盐检测的实验室间测试结果

消除可疑数值后的实验室个数	10
可疑数值 (实验室个数)	1
可接受的数值	20
平均值, mg/l	5 247
重复性标准偏差 s_r , mg/l	58
重复性变异系数 VC_r , %	1.11
重复性限度 ($R=2.8 \times s_r$)	164
可再现性标准偏差 s_R , mg/l	273
可再现性变异系数 VC_R , %	5.20
可再现性限度 ($R=2.8 \times s_R$)	764

表 19 试验土壤的酸溶性硫酸盐检测的实验室间测试结果

土壤	A	B	C	D
消除可疑数值后的实验室个数	7	8	10	7
可疑数值 (实验室个数)	0	0	0	0
采纳的数值	14	16	20	14
平均值, 风干土壤的%	1.397	2.836	0.175	1.048
重复性标准偏差 s_r , 风干土壤的%	0.099	0.265	0.019	0.080
重复性变异系数 VC_r , %	7.07	9.35	10.93	7.65
重复性限度 ($R=2.8 \times s_r$), 风干土壤的%	0.276	0.742	0.054	0.225
可再现性标准偏差 s_R , 风干土壤的%	0.099	0.339	0.092	0.168
可再现性变异系数 VC_R , %	7.10	11.97	52.51	16.06
可再现性限度 ($R=2.8 \times s_R$), 风干土壤的%	0.278	0.950	0.258	0.472

表 20 1:5 水提取的水溶性硫酸盐检测的实验室间测试结果

土壤	A	B	C	D
消除可疑数值后的实验室个数	11	10	11	10

可疑数值（实验室个数）	0	0	0	0
采纳的数值	22	20	22	20
平均值，风干土壤的%	0.738	2.785	0.095	0.636
重复性标准偏差 s_r ，风干土壤的%	0.032	0.083	0.007	0.016
重复性变异系数 VC_r ，%	4.28	2.98	7.33	2.59
重复性限度 ($R=2.8 \times s_r$)，风干土壤的%	0.088	0.233	0.020	0.046
可再现性标准偏差 s_R ，风干土壤的%	0.068	0.234	0.094	0.096
可再现性变异系数 VC_R ，%	9.29	8.4	35.37	15.14
可再现性限度 ($R=2.8 \times s_R$)，风干土壤的%	0.192	0.655	0.263	0.270

6 方法验证

本方法为等效转化 IS011048-1-2003 标准，故没有进行实验室间验证。

7 与转化标准的差异说明

- 1、本方法的名称与 IS011048-1995 原方法有一定差别，这一点已在开题时征得专家同意。
- 2、规范性引用文件中水分测定引用 GB7172-1987 土壤中水分测定，原方法中采用 IS03696:1987 水分测定方法，。
- 3、方法中与检出限、精密度、准确度相关的内容及数据是根据（HJ 168-2010）导则附录 A 中方法特定性指标确定方法来测定及计算的，原方法中并无检出限内容，只有最小检测含量的提法。
- 4、结果计算中，本方法在计算公式中引入土壤干基质量 mdS 来代替试样称取的土壤质量 mS ，平行取样测定该样品的含水量 w ，由 $mdS = mS \times (1-w)$ 计算而得土壤干基质量 mS 并代入最终计算公式其中。省略了原方法的前期样品干燥步骤（详见 5.6.5 结果计算）。
- 5、依据导则中 7.18.2 关于质量保证和质量控制的规定及我们实验室的一般条件和实验验证结果，我们适当增加了对空白实验及重复性测定等的一些要求，具体要求见标准文本中 12.1、12.2 和 12.3。
- 6、IS011048 水提取方法采用了两种不同的土水比 1:2 和 1:5。1:2 土水比例较为接近于土壤中植物根系作用时的土水比，相对而言，1:5 土水比提取对粘重土壤或分散性较强的碱化土壤，易获得清亮滤液，且土水比 1:5 时能得到土壤中较大数量的盐分；国内一些农业土壤分析的资料也习惯上用 1:5 土水比提取土壤（见参考文献 2）。因此本方法未转化 1:2 土水比提取方法。

8 参考文献

- (1) 可水溶性和可酸溶性硫酸盐的测定 (ISO 11048:1995)
- (2) 中科院南京土壤研究所编写的《土壤理化分析》
- (3) HJ/T166-2004 土壤环境监测技术规范
- (4) HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则