

附件7

《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法（征求意见稿）》
编制说明

《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》

标准编制组

二〇二二年六月

项目名称：水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法

项目统一编号：2020-26

项目承担单位：江西省生态环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心、
重庆市生态环境监测中心

编制组主要成员：彭 晓、刘 扬、杨 萌、刘景泰、李振国、
付晓燕、刘莲莲、彭刚华、李晓燕、郑 璇

环境标准研究所技术管理负责人：李旭华、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准修订的必要性分析.....	3
2.1	硫化物的理化性质及其对环境的影响.....	3
2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要.....	3
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在的问题.....	5
3	国内外相关分析方法研究.....	6
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	6
3.2	国内相关分析方法研究.....	7
3.3	文献资料研究.....	9
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	11
4.1	标准制修订的基本原则.....	11
4.2	标准制修订的技术路线.....	11
5	方法研究报告.....	12
5.1	方法研究的目标.....	13
5.2	方法原理.....	13
5.3	干扰与消除.....	13
5.4	试剂和材料.....	18
5.5	仪器和设备.....	21
5.6	样品采集与保存.....	23
5.7	分析步骤.....	25
5.8	结果计算与表示.....	31
5.9	质量保证与质量控制.....	31
6	方法比对.....	32
6.1	方法比对方案.....	32
6.2	方法比对过程及结论.....	33
6.3	结论.....	35
7	方法验证.....	35
7.1	方法验证方案.....	35
7.2	方法验证过程及结论.....	37
8	与开题报告的差异说明.....	39
9	标准征求意见稿技术审查情况.....	39
10	标准实施建议.....	40
11	参考文献.....	40
	附件一：方法验证报告.....	42

《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法（征求意见稿）》 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展 2020 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办法规函〔2020〕320 号），《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法（修订 HJ/T 200-2005）》列为 2020 年度国家环境保护标准项目之一，项目统一编号为 2020-26，项目承担单位为江西省生态环境监测中心，协作单位为辽宁省大连生态环境监测中心、重庆市生态环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2020 年 6 月，接到《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》国家环保标准修订任务下达后，立即成立标准编制组（以下简称编制组），小组成员包括有多年从事硫化物分析研究经验的同志和具有丰富制修订标准经验的同志。

1.2.2 查阅国内外相关标准和文献资料

2020 年 6 月～2020 年 8 月，编制组根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1 号）的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，并对使用气相分子吸收光谱仪的 20 余家实验室进行调研，确立了标准的指导思想，制订了标准的技术路线。

1.2.3 开展实验研究，编写开题报告

2020 年 9 月～2020 年 12 月，在文献调研的基础上，开展实验室内分析方法的初步研究，并形成了开题论证报告和标准草案，制订了下一步的实验方案，准备标准开题论证会。

1.2.4 组织专家进行开题论证，确定标准修订技术路线和修订原则

2021 年 1 月，生态环境部生态环境监测司组织召开了线上标准开题论证会，编制组提交了项目的开题论证报告和标准文本草案，并对标准修订目标和技术方案进行了报告。开题论证专家组经质询、讨论，认为编制组提供的材料齐全、内容详实完整；对国内外相关标准及文献调研充分；标准修订的技术路线合理、可行。同时提出了如下修改意见：①进一步开展沉淀分离消除干扰的研究；②细化标准溶液的标定和稳定性保存；③验证单位取当地的典型污水充分开展方法的性能指标研究；④按照 HJ 168-2020 和 HJ 565-2010 的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

1.2.5 开展研究工作，组织方法验证

2021年的2月~2021年4月，在前期调研分析的基础上，根据标准的技术路线以及开题论证报告的专家意见，进一步开展分析条件实验研究，对仪器分析条件、试剂的配制、样品的保存、干扰与消除等方面进行了深入的研究，明确需要进行修订的内容，进一步完善分析方法标准；根据前期研究的成果，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）设计和开展了方法比对实验，并编写了方法验证方案。

2021年5月~2021年7月，按照方法比对方案和方法验证方案，开展了方法比对和实验室间的方法验证工作。

1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明

2021年8月~2021年9月，整理比对和验证数据，编写标准征求意见稿和编制说明。

1.2.6 召开征求意见稿专家研讨会，进一步修改完善标准征求意见稿和编制说明

2021年9月16日，召开了征求意见稿专家研讨会，专家组经质询、讨论，认为编制组提供的材料齐全、内容详实完整。同时提出了如下修改意见：①明确絮凝沉淀分离法去除干扰的具体操作步骤；（见编制说明5.3.2）；②重新整理干扰部分，集中阐述，分类描述；（见标准文本5.1~5.3）；③完善硫化物的理化性质，增加文献综述部分内容；（见编制说明2.1和3.3）；④将“5 干扰和消除”中的“絮凝沉淀分离法”调整至“附录A.1”中；（已在标准文本中作相应修改）。

会后，编制组根据征求意见稿专家研讨会意见，进一步修改完善了标准征求意见稿和编制说明。

1.2.7 召开征求意见稿技术审查会

2021年12月7日，生态环境部生态环境监测司组织召开了线上征求意见稿技术审查会，编制组提交了标准征求意见稿和编制说明。专家组经听取了标准编制单位所做的标准征求意见稿及编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- 1、标准编制单位提供的材料齐全、内容较完整；
- 2、标准编制单位对国内外方法标准及文献进行了较为充分的调研；
- 3、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

- 1、进一步完善编制说明中实验室空白及其他质控指标确定的依据，细化干扰和消除实验的结果说明，进一步调研标准物质的溶剂类型。

- 2、按照 HJ 168-2020 和 HJ 565-2010 的要求，对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，编制组根据征求意见稿专家研讨会意见，补充了实验室空白及其他质控指标确定的依据（见编制说明 5.9）；细化干扰和消除实验的结果说明（见编制说明 5.3.1）；调研了标准物质的溶剂类型（见编制说明 5.4.4），并进一步修改完善了标准征求意见稿和编制说明。

2 标准修订的必要性分析

2.1 硫化物的理化性质及其对环境的影响

2.1.1 硫化物的理化性质

水质中的硫化物，一般包括溶解于水相中的 H_2S 、 HS^- 和 S^{2-} 以及存在于悬浮物中的可溶性硫化物、酸可溶性金属硫化物和未电离的有机、无机类硫化物。当使用絮凝或沉淀法将悬浮固体除去之后，剩余的即为溶解性硫化物。通常情况下，测定水中硫化物即指测定水中溶解的 H_2S 、 S^{2-} 和酸溶性金属硫化物。

水中硫化物性质不稳定，易逸散到空气中造成感官指标恶化。 H_2S 具有较大毒性，水中 H_2S 嗅阈值浓度为 $0.025\ \mu\text{g/L}\sim 0.25\ \mu\text{g/L}$ 之间。

2.1.2 硫化物的来源及其对环境的影响

地表水中一般不含有硫化物或含量较低，而地下水如硫磺泉等水体中通常含有较高浓度的硫化物。此外，在厌氧菌的作用下，水体中的硫酸盐可以被还原成硫化物。多种工业废水如石油炼制、人造纤维、印染、制革、炼焦、造气、选矿和造纸等废水中，硫化物的含量较高。一般生活污水中，也可检测出硫化物。当上述工业废水或生活污水未经处理或处理不完全即排入自然水体就会对河流、湖库甚至海洋等环境造成污染。

水中含有硫化物，往往因 H_2S 的逸散在空气中造成感官指标恶化，可消耗水中氧气，并致水生生物死亡。废水中的 H_2S 除自身能腐蚀金属管道外，还可被污水中的微生物氧化成硫酸，进一步腐蚀下水管道。此外，水中的硫化物生成的 H_2S 易逸散于空气中，产生臭味，且毒性很大。 H_2S 中的二硫键 ($-\text{S}-\text{S}-$) 可与人体细胞色素及氧化酶等物质作用，从而影响细胞氧化过程，造成细胞组织缺氧，危及人的生命。因此，硫化物是水体污染监测的一项重要指标。

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

硫化物作为一类重要的污染物质，一直受到环境管理部门及社会各界的广泛关注。经查阅文献，《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)、《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《农田灌溉水标准》(GB 5084-2021)、《渔业水质标准》(GB 11607-1989)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)、《污水海洋处置工程污染控制标准》(GB 18486-2001)、《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB 21904-2008)、《陶瓷工业污染物排放标准》(GB 25464-2010)、《铝工业污染物排放标准》(GB 25465-2010)、《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466-2010)、《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467-2010) 等相关生态环境标准中涉及硫化物指标，具体标准限值如表1所示。

表 1 相关生态环境标准中涉及硫化物的标准限值

标准名称	标准编号	污染物项目		浓度限值 (mg/L)				
				I类	II类	III类	IV类	V类
地下水质量标准	GB/T 14848-2017	硫化物		≤ 0.005	≤ 0.01	≤ 0.02	≤ 0.10	>0.10
				I类	II类	III类	IV类	V类
海水质量标准	GB 3097-1997	硫化物		≤0.02	≤0.05	≤0.10	≤0.25	
				I类	II类	III类	IV类	V类
地表水环境质量标准	GB 3838-2002	硫化物		≤0.05	≤0.1	≤0.2	≤ 0.5	≤1.0
				I类	II类	III类	IV类	V类
农田灌溉水质标准	GB 5084-2021	硫化物		≤1.0				
渔业水质标准	GB 11607-1989	硫化物		≤0.2				
污水综合排放标准	GB 8978-1996	硫化物	97.12.31 前 建设单位	一级标准	二级标准	三级标准		
			98.1.1 后 建设单位	1.0	1.0	2.0		
城镇污水处理厂污染物 排放标准	GB 18918-2002	硫化物 (选择控制项目)		1.0				
污水海洋处置工程污染 控制标准	GB 18486-2001	硫化物		1.0				
化学合成类制药工业水 污染物排放标准	GB 21904-2008	硫化物	现有企业和 新建企业	1.0				
			特别排放值	1.0				
陶瓷工业污染物排放标 准	GB 25464-2010	硫化物		直接排放		间接排放		
			现有企业	1.0		2.0		
			新建企业	1.0		2.0		
			特别排放值	0.5		1.0		
铝工业污染物排放标准	GB 25465-2010	硫化物	现有企业	1.0		1.0		
			新建企业	1.0		1.0		
			特别排放值	0.5		0.5		
铅、锌工业污染物排放 标准	GB 5466-2010	硫化物	现有企业	1.0		1.0		
			新建企业	1.0		1.0		
			特别排放值	0.5		0.5		
铜、镍、钴工业污染物 排放标准	GB 25467-2010	硫化物	现有企业	1.0		1.0		
			新建企业	1.0		1.0		
			特别排放值	0.5		1.0		
电子工业水污染物排放 标准	GB 39731-2020	硫化物		1.0		1.0		

除上述14个国家标准以外，各地方控制排放标准中，涉及硫化物的具体标准限值如表2所示。

表 2 各地方控制排放标准涉及硫化物的标准限值

序号	地方标准名称	标准编号	硫化物排放最低限值 (mg/L)	城市
1	城镇污水厂水污染物排放标准	DB 11/890-2012	0.2	北京
2	水污染物综合排放标准	DB 11/307-2013	0.2	北京
3	水污染物排放限值	DB 44/26-2001	0.5	广东
4	省辖海河流域水污染物排放标准	DB 41/777-2013	0.5	河南
5	污水综合排放标准	DB 21/1627-2008	0.5	辽宁
6	山东省南水北调沿线水污染物综合排放标准	DB 37/ 599—2006	0.5	山东
7	上海市污水综合排放标准	DB 31/199—2009	0.2	上海
8	四川省污染物排放标准	DB 51/190-93	0.5	四川
9	城镇污水处理厂污染物排放标准	DB 12/599-2015	0.5	天津

由上表可见，现行《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）中I类水质的硫化物浓度不能高于 0.005 mg/L；《海水质量标准》（GB 3097-1997）中I类水质的硫化物浓度不能高于 0.02 mg/L；《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中I类水质的硫化物浓度不能高于 0.05 mg/L，其他标准限值在 0.2 mg/L~2.0 mg/L 之间。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在的问题

现行《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 200-2005）首次发布于 2005 年。该标准适用于地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水及工业污水中硫化物的测定。方法原理为：在 5%~10%磷酸介质中将硫化物瞬间转变成 H₂S，用空气将气体载入气相分子吸收光谱仪中，在 202.6 nm 波长处测得的吸光度与硫化物的浓度遵守比耳定律。该方法的检出限为 0.005 mg/L，测定下限为 0.020 mg/L。近年来，上述标准方法在实际应用中显现出很多问题：

（1）样品的保存：现行标准中要求水样必须在 24 h 内进行测定，样品保存时间太短，因此对样品运输时限要求较高，实际工作中难以满足标准要求；且类似的保存方法，在标准《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（GB/T 16489-1996）中为 7 d，需要通过实验明确样品的保存条件。

（2）现行的标准方法与仪器技术的发展不匹配：

①现行标准中应用的气相分子吸收光谱仪自动化程度低，操作繁琐，需手动操作气体发生装置，气液分离装置简陋、外置且气密性较差；随着技术的进步，旧版仪器已经被市场所淘汰，新版仪器（配备自动进样器、除水系统、内置带加热功能气体发生装置等）已广泛应用于环境监测中，须对仪器测试条件和试剂的配制进行相应的优化。

②现行标准光源使用 Zn 元素空心阴极灯，波长单一，随着技术的进步，氙灯光源也广泛应用于气相分子吸收光谱仪中，经过验证，两种光源测定的准确性和精密性相差无几；

③现行标准中采用磷酸作为酸化剂，磷酸粘度较大，导致溶液内气体不易逸出，影响酸化反应，应对酸化剂进行优化。

(3) 干扰与消除：现行标准中干扰物质及其干扰量并不明确，需要进一步进行确认；絮凝沉淀分离法已经不适用于自动化仪器，需要进行修订；

(4) 原标准缺乏“质量控制和质量保证”部分内容。

综上，当前急需对该标准进行修订，使之进一步完善，从而符合现行环境质量标准要求及现代自动化仪器的应用。

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

国外用于分析硫化物的方法主要包括：亚甲基蓝分光光度法、流动注射-亚甲基蓝分光光度法、碘量法、离子选择电极法等，并无气相分子吸收光谱相关方法。具体如下：

(1) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th Edition)^[1]中，其“4500-S2-方法”推荐使用亚甲基蓝流动注射法测定水中的硫化物。样品采集后用硫酸处理，将硫化锌转变为 H₂S，经一定浓度氢氧化钠吸收液收集后，使用流动注射方法测定。

(2) 国际标准化组织 (ISO) Method 10530-1992: Water quality-Determination of dissolved sulfide-Photometric method using methylene blue^[2]中使用亚甲基蓝光度法测定水质可溶性硫化物。该方法采取水样通过 0.45 μm 滤膜过滤后加入抗坏血酸固定，之后滴入 pH=4 的钛酸盐缓冲液，氮气吹扫 30 min，再用乙酸锌溶液吸收，最后加显色剂 10 min 后比色。测定范围为 0.04 mg/L~1.5 mg/L。

(3) 国际标准化组织 (ISO) Method 13358-1997: Water quality- Determination of easily released sulfide^[3]是使用亚甲基蓝光度法测定水质中易释放的硫化物。此方法不用过滤，直接加入抗坏血酸固定，再滴入 pH=4 的钛酸盐缓冲液，氮气吹扫 30 min，用乙酸锌溶液吸收，最后加显色剂 10 min 后比色。测定范围为 0.04 mg/L~1.5 mg/L。

(4) 美国环保署 (EPA) Method 9030B: Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides: Distillation^[4]是一种前处理方法。方法中仅提供硫化物半定量测定，主要用于测定液态、固废及污水中的可酸溶的硫化物。样品在酸性条件下蒸馏产生 H₂S 气体经氮气导入乙酸锌吸收液吸收。

(5) 美国环保署 (EPA) Method 9031: Extractable Sulfides^[5]使用碘量法测定油类、土壤和无法用 EPA Method 9030 方法处理基体中的硫化物，该法测定固体样品中硫化物的测定下限为 1 mg/kg。

(6) 美国环保署 (EPA) Method 9034: Titrimetric Procedure for Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides^[6]中使用碘量法测定经 EPA Method 9030B 处理后的样品，测定范围为 0.2 mg/kg~50 mg/kg。

(7) 美国材料实验协会 (ASTM) Method D4658-2009: Standard Test Method for Sulfide Ion in Water^[7]中使用离子选择性电极法测定水质中硫化物，测定范围为 0.04 mg/L~4000 mg/L。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内标准分析方法的特点、应用情况

国内水中硫化物的相关分析方法及其之间的比较如表 3 所示。

表 3 国内硫化物相关分析方法的比较

方法名称	基本原理	适用范围	检出限	测定范围或测定上限
《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 200-2005)	气相分子吸收光谱法	地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水和工业废水	0.005 mg/L (2026nm)	0.02 mg/L~10 mg/L (202.6 nm) ; 500 mg/L (228.2 nm)
《水和废水监测分析方法第四版增补版》	气相分子吸收光谱法	水和废水	0.005 mg/L (2026nm)	/
《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 16-2017)	气相分子吸收光谱法	地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水和工业废水	0.005 mg/L (2026nm)	250 mg/L
《环境空气气态汞的测定便携式冷原子吸收分光光度法(试行)》等十七项环境应急监测方法的通知(总站应急字(2021)230号文件)附件十一:《水质 硫化物的测定现场快速监测气相分子吸收光谱法(试行)》	气相分子吸收光谱法	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.006 mg/L	4.00 mg/L
《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(HJ 1226-2021)	亚甲基蓝分光光度法(酸化-吹气-吸收; 酸化-蒸馏-吸收)	地表水、地下水、生活污水、工业废水、海水	0.01 mg/; 0.003 mg/L	/
《水质 硫化物的测定 碘量法》(HJ/T 60-2000)	碘量法	水和废水	0.40 mg/L	>0.40 mg/L
《水质 硫化物的测定 直接显色分光光度法》(GB/T 17133-1997)	显色剂吸收 H ₂ S	地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水和工业废水	0.004 mg/L	0.008 mg/L~25 mg/L
《水质 硫化物的测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法》(HJ 824-2017)	亚甲基蓝分光光度法	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.004 mg/L	0.016 mg/L~2.0 mg/L
《海洋监测规范 第 4 部分:	亚甲基蓝分光光度法(酸化-吹气-吸收)	大洋、近岸、河口水体	/	≤10 μg/L

方法名称	基本原理	适用范围	检出限	测定范围或测定上限
海水分析》(GB 17378.4-2007)				
《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.5-2006 6.2)	碘量法	生活饮用水、水源水	/	>1 mg/L
《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.5-2006 6.1)	N,N-二乙基对苯二胺分光光度法	生活饮用水、水源水	0.02 mg/L	/
《水源水中硫化物卫生检验标准方法》(GB 11941-1989)	二乙氨基苯胺分光光度法	水源水	0.01 mg/L	<1 mg/L
	碘量法			>1 mg/L
《水和废水监测分析方法》第四版	碘量法和亚甲基蓝分光光度法(酸化-吹气-吸收)	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.02 mg/L	/
注：“/”表示无此项内容。				

此外，我们还将气相分子吸收光谱法与普通流动注射、碘量法以及亚甲基蓝分光光度法进行了比较，结果如表 4 所示。

表 4 气相分子吸收光谱法和普通流动注射、离子色谱法、常规国际方法的比较

方法	样品要求	测定范围	灵敏度	检出限	抗干扰能力	分析速度	操作性	运行维护成本
亚甲基蓝分光光度法	需酸化吹气	有限	较低	中	所受影响因素多，抗干扰能力差	耗时最长	操作繁琐	低
普通流动注射法	需预处理，分析结果受样品性质影响大	有限，同传统方法类似	高	低	分析原理基于传统方法，受样品杂质影响大	耗时较短	操作相对复杂，较难掌握	管路复杂，维护复杂
碘量法	需酸化吹气	适用于高浓度废水	低	高	所受影响因素多，抗干扰能力差	耗时长	操作繁琐	低
气相分子吸收光谱法	无需预处理	宽	高	低	分离后气相下测定，抗干扰能力强	耗时最短	操作简单	运行费用低廉，维护简单

由表 3 和表 4 的比较结果可以看出，气相分子吸收光谱法与其他方法相比，具有样品前处理简单，测定范围宽，检出限低，适用范围广等明显优势。

3.2.2 国内相关分析方法前景

目前国内硫化物测定的标准方法包括：气相分子吸收光谱法、亚甲基蓝分光光度法、流动注射-亚甲基蓝分光光度法和碘量法等。其中，碘量法的检出限较高，适用于分析硫化物浓度比较高的样品；直接显色分光光度法操作过程繁琐，误差较大，现今使用已经越来越少；亚甲基蓝分光光度法前处理复杂，受到干扰因素较多，分析速度慢，不适用于样品量多情况下的分析。气相分子吸收光谱法前处理简单、分析速度快、精密度、准确度高，适用于批量分析水样，是今后自动化分析的趋势所在。

3.3 文献资料研究

1976年，英国学者 Cresser 和 Isaacson 首次提出了气相分子吸收光谱的概念^[8-9]。之后，气相分子吸收光谱分析技术迅速兴起，气相分子吸收光谱技术是在原子吸收光谱仪的基础上改进而来，其原理是利用被测组分转化生成的气相物质对光的吸收强度与被测组分浓度间的关系符合朗伯-比耳定律来实现测定的^[10-11]。早期的气相分子吸收光谱法主要采用原子吸收光谱仪作为检测工具，仪器成本较高，检测灵敏度有限。20世纪80年代后期开始以紫外-可见分光光度计为主要的检测手段，有力地推动了气相分子吸收光谱法的普及。目前，已有商品化的气相分子吸收光谱仪器可实现对 NO_2^- 、 NO_3^- 、 NH_3^- 、 S^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_3^{2-} 、 CN^- 、 Hg^+ 等测定^[12]。其中，水质中 NO_2^- 、 NO_3^- 、氨氮、凯氏氮、总氮、硫化物的气相分子吸收光谱法已成为标准方法^[13]，且近年来环境监测工作者又陆续开发了新的监测指标，气相分子吸收光谱法已成为水质环境监测中的重要方法之一^[14]。

利用气相分子吸收光谱技术测定硫化物最早可追溯到20世纪90年代，Syty 等使用稀硫酸将样品中硫化物转变为气相的 H_2S ，再采用火焰原子光谱法测定吸光度^[15-16]。对于水中硫化物的测定，气相分子吸收光谱法的基本原理为^[17]：在酸性条件下将硫化物转变成 H_2S ，通过载气载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，在特定波长处测得的吸光度与硫化物的浓度符合朗伯-比耳定律。经过近30年的发展，气相分子吸收光谱测定水中硫化物方法主要在酸化试剂、仪器条件和干扰去除等方面不断发展和进步。

(1) 酸化剂的研究：根据上述方法原理，气相分子吸收光谱测定水中硫化物需在酸性介质中将水中硫化物转变成 H_2S 气态分子并载入仪器测量系统。因此，酸化试剂的选择会对实验结果造成影响。吴捷2018年对比了5%磷酸、10%磷酸、5%盐酸及10%盐酸4种条件下1 mg/L 硫化物溶液样品的吸光度，结果显示，当酸化试剂为10%盐酸时，样品的吸光度最高并且重复性最好^[18]。冯国炜和马红宇2021年分别考察了5%、10%、15%3种不同质量分数的磷酸溶液对实验准确度的影响，结果显示，质量分数为10%~15%的磷酸溶液的加标回收率已经可以满足实验要求且样品的精确度较好^[19]。

(2) 适用范围的研究：气相分子吸收光谱仪测定水中硫化物时的仪器条件实际包括反应温度、反应时间、吹气（扫）时间、载气类型及载气流量等等，随着研究的逐步深入，适合不同水体中硫化物测定的各项仪器条件也不断被优化。房贤文等2019年利用锌空心阴极灯光源，在测定波长

202.6 nm, 光谱通带宽度 1.0 nm, 灯电流 3 mA, 载气 (氮气) 压力为 0.30 MPa, 测量方式为峰高的仪器条件下建立了水中硫化物测定的方法。方法检出限 0.005 mg/L, 6 次重复测定的精密度为 0.4%, 能满足清水、污水、海水和工业废水中硫化物样品的分析测试要求^[20]。阿加古丽·赛依提和施玉格 2020 年利用锌空心阴极灯光源, 在测定波长 202.6 nm, 灯电流 10 mA, 载气 (氮气) 流量 0.5 L/min, 测量方式峰高或峰面积的仪器条件下建立了地表水中硫化物的气相分子吸收光谱测定方法。方法检出限为 0.002 mg/L, 水样加标回收率为 96.5%~107%, 精密度 (RSD, $n=6$) 为 0.08%~1.38%。满足地表水中硫化物分析要求^[21]。任朝兴等 2020 年利用氙灯光源, 在测定波长为 200 nm, 灯电流为 300 mA, 负高压 280 V, 载气为空气, 测量方式为峰面积, 进样方式采用均质吹扫方式进样的仪器条件下建立了海水中硫化物的气相分子吸收光谱测定方法。方法检出限为 0.005 mg/L, 回收率在 97.6%~100% 之间, RSD 为 1.1%, 可以满足批量海水中硫化物的测定^[22]。贾晓波 2021 年采用新型便携式气相分子吸收光谱仪在氙灯光源, 测定波长 202.6 nm, 氙灯电流 50.00 mA, 载气为空气, 测定方式为峰高的仪器条件下建立了水中硫化物测定的方法, 方法检出限为 0.004 mg/L, 相对标准偏差为 1.1%~1.6%, 加标回收率为 87.5%~101%。满足地表水、生活污水、钢铁废水、焦化废水的测定要求^[23]。

(3) 干扰与消除的研究: 在使用气相分子吸收光谱仪测定实际样品过程中, 硫化物往往会受到水样中悬浮物、色度、浊度、 $S_2O_3^{2-}$ 、 NO_2^- 、重金属和有机物等因素的影响^[12,24-26]。因此, 高效去除水中硫化物的干扰物质, 同时又不影响目标物质测定的方法也在不断研究中。王联社等 1993 年就通过反应瓶中玻璃砂芯过滤洗涤的方式消除干扰, 但在连续进行多个样品的测定时, 砂芯易被堵塞, 最终导致分析结果的可靠性难以保证^[27]。臧平安等 1997 年在碱性碳酸锌预富集水样硫化物的基础上, 采用沉淀分离、酸化吹气 (体积分数为 5%~15% 磷酸介质) 双重去除干扰手段, 该方法较传统的酸化吹气吸收后碘量滴定或亚甲基蓝分光光度法易于操作, 适应性强且回收率稳定, 尤其适用于基体复杂的工厂排放水中硫化物的快速测定^[24]。邵鹏等 2013 年研究了生活饮用水中余氯对硫化物产生的干扰, 通过实验证明盐酸羟胺可以很好地去掉余氯对硫化物测定的干扰^[28]。吴捷 2018 年研究了气相分子吸收光谱法测定硫化物的干扰因素。结果表明: 当硫化物、乙醇、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 $S_2O_3^{2-}$ 和 NO_2^- 的浓度分别为 1 mg/L、200 g/L、2 mg/L、1 mg/L、50 mg/L 和 10 mg/L 时, 会使硫化物测定结果的相对误差超过 $\pm 10\%$ 的范围, 当 I 浓度在 0~10 g/L 时, 对硫化物的测定结果影响不显著^[18]。

(4) 仪器更新换代的研究: 近年来, 气相分子吸收光谱仪器自身也不断更新和进化, 具体表现在进样系统、光源及分光系统、气液分离器及除水装置等方面。对于进样系统, 蠕动泵进样逐步取代手工取样。蠕动泵间断定量的进样方式, 可以通过控制蠕动泵转速以及时间, 实现精准进样, 消除人为操作干扰, 准确度高并降低了劳动强度为一线实验人员更好地完成日常工作以及进行科学研究提供了有力保障^[13]。此外, 目前市场上气相分子吸收光谱仪除了采用蠕动泵进样方式外, 高端产品普遍配备自动进样器。蠕动泵配合自动进样器实现了全自动进样分析, 无人值守即可完成多样品测定; 对于光源及分光系统, 氙灯逐步替代空心阴极灯。氙灯是连续光源, 发出的连续光谱涵盖了测试所需的全部波长范围, 既免除了更换光源的麻烦, 又降低了仪器使用成本。而且, 新型仪器实现自动分光、自动调节增益, 大大减少了仪器的运维成本, 简便快捷, 操作简

单；对于气液分离器及除水装置，新型仪器采用一体式砂芯气液分离器，纯净载气由分离器底端进入，经过砂芯分化为细密气泡，促进了反应液充分混合，提高了化学反应速率。同时，新型仪器采用冷凝除水的方式，有效除去待测气体中的水分。这种方式减少了水汽光吸收对测定结果产生的干扰^[29]。

随着气相分子吸收光谱技术的发展，使用新型仪器建立的适合多种水体中硫化物测定的新方法是未来发展的方向。

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

本标准修订参考国内外标准及文献中的方法技术，兼顾国内监测机构现有的能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、普适性和可操作性，并符合《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求。标准制订的基本原则如下。

4.1.1 方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和环境管理工作的要求

目前我国现行《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）中I类水质对硫化物的限值为 0.005 mg/L；《海水质量标准》（GB 3097-1997）中I类水质的硫化物限值为 0.02 mg/L；《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中I类水质的硫化物限值为 0.05 mg/L，其他标准限值在 0.2 mg/L~2.0 mg/L 之间。本方法的检出限和测定下限应满足以上标准的限值要求。

4.1.2 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

采用标准样品、实际样品分别对本标准方法进行分析验证；选取 6 个通过检验检测机构资质认定或实验室认可的实验室对本标准进行验证。确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项指标准确可靠。

4.1.3 方法具有普遍适用性，易于推广使用

经调研，气相分子吸收光谱仪目前在中国各类环境监测实验室已经得到广泛应用。本标准对气相分子吸收光谱测定硫化物方法进行修订，具有非常强的普适性。

4.2 标准制修订的技术路线

本次标准修订的主要技术路线，是在国内现有文献报道和《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 1226-2021）以及《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》（T/CHES 16-2017）基础上，通过实验验证，增加以氙灯为光源的气相分子吸收光谱法，硫化物标准使用液的配制改为加“10 g/L 氢氧化钠固定，现用现配”；酸化剂改为盐酸溶液；明确“干扰及消除”部分内容；改进“样品的采集与保存部分”内容；改进絮凝沉淀分离法的操作步骤使其适应全自

动化气相分子吸收光谱仪，增加“质量保证与质量控制”部分内容；将修订后的方法分别与现行的亚甲基蓝分光光度法等国标方法进行标准样品和实际样品的比对。具体路线图如图 1 所示。

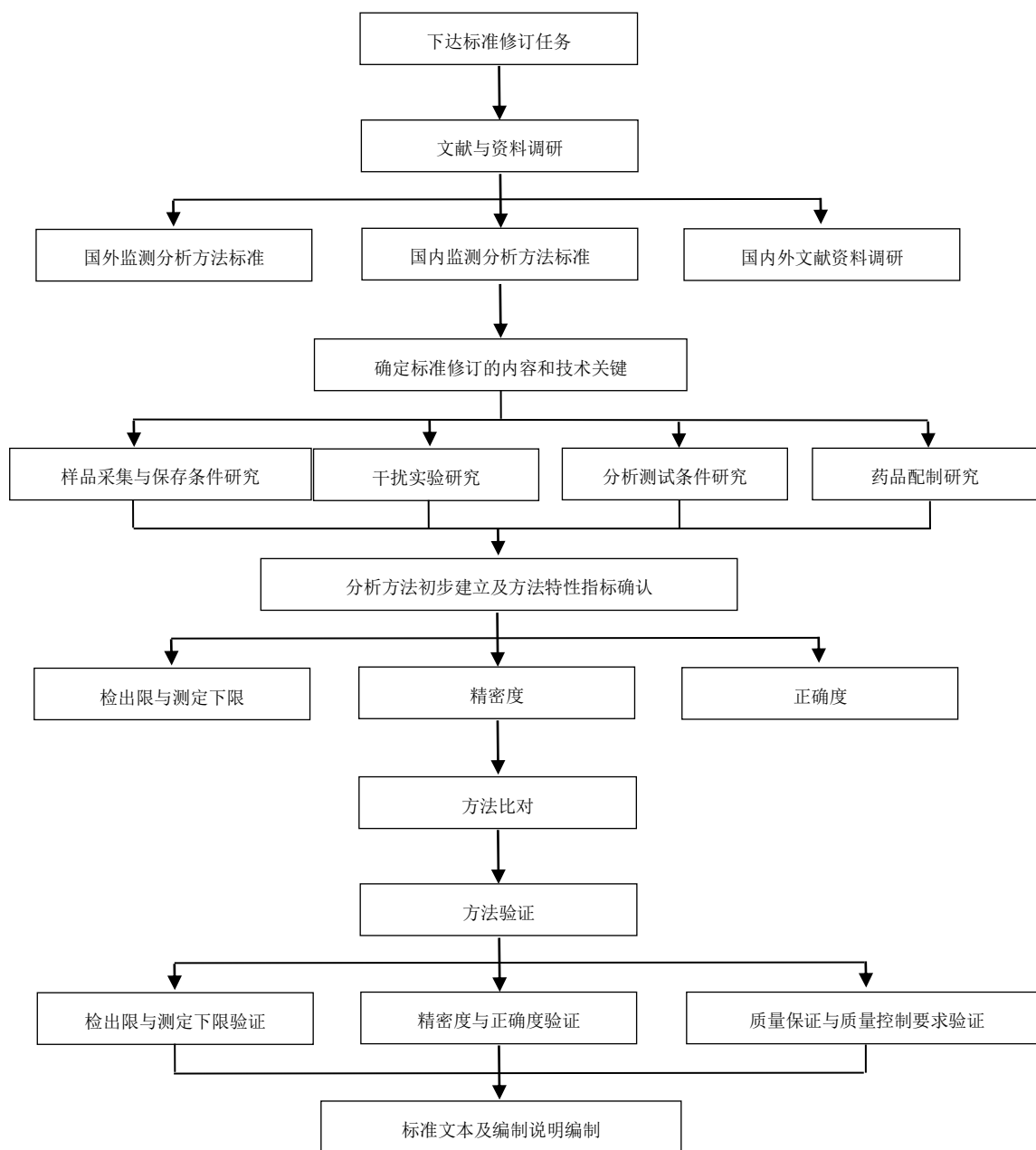


图 1 标准制修订技术路线图

5 方法研究报告

本标准与《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 200-2005）相比，主要差异如下：

——增加了硫化物的术语和定义、质量保证和质量控制、废物处置；

- 删除了适用范围中的“饮用水”、气相分子吸收光谱法的术语和定义、气液分离装置；
- 修订了样品的采集与保存、絮凝沉淀分离法、载流液（酸化剂）的配制、计算公式；
- 完善了干扰和消除、光源类型、载气类型、校准曲线的建立、结果与表示。

5.1 方法研究的目标

（1）本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水及海水中硫化物的测定。删掉了原标准适用范围中的“饮用水”，因为饮用水主要分为地表水和地下水型饮用水源，根据《地表水环境功能区类别代码（试行）》（HJ 522-2009）中表 1 所述，地表水环境功能区包括饮用水水源保护区。“饮用水”已经包括在了新的适用范围当中，所以无需赘述。

（2）根据《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 1226-2021），增加硫化物的定义为：水中溶解性无机硫化物和酸溶性金属硫化物，包括溶解性的 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} ，以及存在于悬浮物中的可溶性硫化物和酸可溶性金属硫化物。

（3）方法拟达到的特性指标要求：方法检出限、精密度、正确度等指标应满足《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《海水质量标准》（GB 3097-1997）和其他相关环境质量标准、风险管控标准及污染物排放标准对硫化物的测定要求。

5.2 方法原理

水样中的硫化物经乙酸锌溶液固定后转化成硫化锌沉淀，被盐酸转变成 H_2S ，用载气将该气体（ H_2S ）载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，在 202.6 nm 波长处测得的吸光度与硫化物的浓度之间的关系符合朗伯-比耳定律。

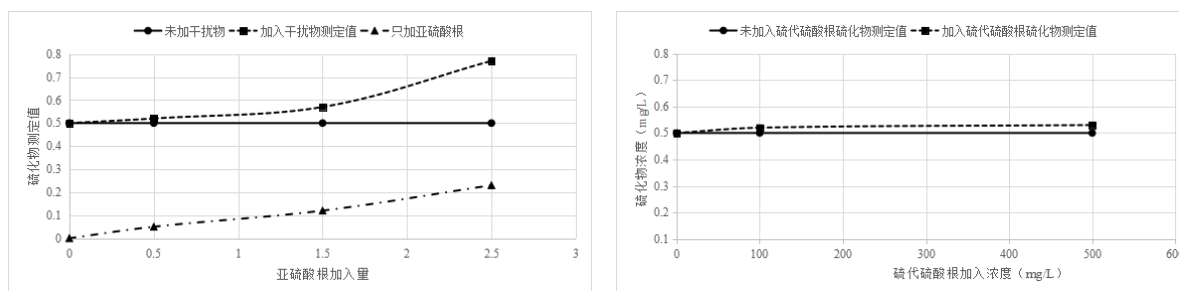
5.3 干扰与消除

5.3.1 干扰与消除

综合现行有效的 2 个气相分子吸收光谱法测定硫化物的标准方法（HJ/T 200-2005、T/CHES 16-2017）以及《水和废水监测分析方法第四版增补版》，主要干扰物有： SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 I^- 、 SCN^- 、 NO_2^- （以 N 计）及紫外区有吸收的挥发性有机物等，但产生干扰的最高允许浓度和消除方法并不统一，编制组对干扰和消除进行了系统的研究，结果如下。

（1） SO_3^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 对硫化物测定的影响研究

文献报道这 2 种物质均能在酸性条件下生成 SO_2 ， SO_2 气体在 202.6 nm 处能产生吸收，因此会对硫化物的测定产生正干扰。编制组配制了 0.5 mg/L 的硫化物溶液，通过加入不同浓度的 SO_3^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 来考察影响情况，结果如图 2 所示。



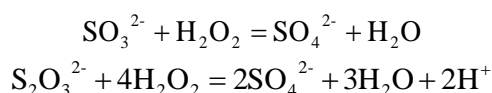
a. SO_3^{2-} 对硫化物测定的干扰

b. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 对硫化物测定的干扰

图 2 SO_3^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 对硫化物测定的影响

从图2可以看出, SO_3^{2-} 对硫化物的测定能产生明显的正干扰, 当 SO_3^{2-} 浓度达到2.5 mg/L时, 相对误差达到了21%, 当水样中只有 SO_3^{2-} 时, 随着 SO_3^{2-} 浓度的增加硫化物的测定浓度也升高, 进一步确定 SO_3^{2-} 对硫化物的测定确实存在正干扰。这是因为酸性条件下 SO_3^{2-} 生成的 SO_2 产生了干扰, 当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度达到1 g/L时, 相对误差为14%, 1 g/L $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 直接测定时产生的干扰浓度为0.07 mg/L, 误差同样是由于生成了在紫外区有吸收的气体所导致的。

《水和废水监测分析方法第四版增补版》中提到, 在水样中加入过氧化氢可消除 SO_3^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 干扰, 但未明确用量和具体操作方式。



SO_3^{2-} 与过氧化氢反应可生成 SO_4^{2-} , SO_4^{2-} 不会在酸性条件下产生干扰; 2.5 mg/L的 SO_3^{2-} 相当于0.03 mmol/L, 市售过氧化氢的摩尔浓度为9.9 mol/L, 往250 ml已固定的样品中加入1 ml过氧化氢, 浓度为0.03 mol/L, 足以将 SO_3^{2-} 反应完全; 1 g/L $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 摩尔浓度为0.009 mol/L, 往250 ml已固定的样品中加入2 ml过氧化氢, 浓度为0.06 mol/L, 足以将 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反应完全; 且样品经乙酸锌固定生成硫化锌沉淀后, 不会与过氧化氢发生反应。故往已固定好的样品中加入1 ml~2 ml过氧化氢可消除 SO_3^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 干扰。

(2) I^- 和 SCN^- 对硫化物测定的影响

采用同样的方法配制了0.5 mg/L的硫化物溶液, 通过加入不同浓度的 I^- 和 SCN^- 来考察影响情况, 结果如图3所示。

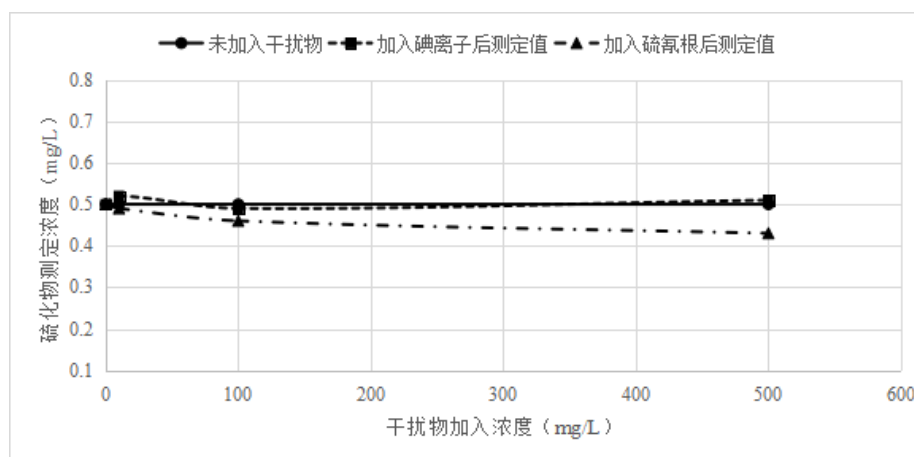


图3 I⁻和SCN⁻对硫化物测定的干扰

从图3可以看出，I⁻浓度从0增加500 mg/L干扰作用一直不明显，可以忽略；SCN⁻浓度增加到500 mg/L时相对误差为6.7%，对测定结果有一定的负干扰。

(3) NO₂⁻对硫化物测定的影响

《水和废水监测分析方法第四版增补版》中提到，NO₂⁻对硫化物的测定有正干扰，能通过过氧化氢来消除干扰。编制组配制了0.5 mg/L的硫化物溶液，通过加入不同浓度的NO₂⁻（以N计）来考察影响情况，结果如图4所示。

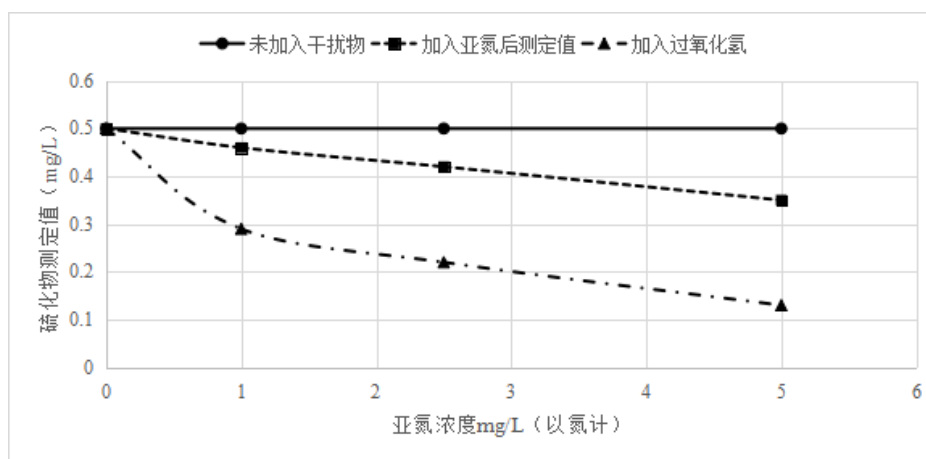


图4 NO₂⁻对硫化物测定的干扰

从图4可以看出，当NO₂⁻（以N计）含量达到5.0 mg/L时，相对误差达到了18%。说明NO₂⁻对于硫化物有严重的负干扰，干扰产生的原因为： $S^{2-} + NO_2^- + H^+ \rightarrow S \downarrow + NO \uparrow + H_2O$ 。且不能用过氧化氢消除干扰，加入过氧化氢后随着NO₂⁻加入量的增大，负干扰也增大，说明过氧化氢能促进NO₂⁻与硫化物的反应。

(4) 苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯等挥发性有机物在202.6 nm左右处有吸收，会对硫化物的测定产生正干扰，可用絮凝沉淀分离法消除干扰。

综上所述，本方法测定硫化物主要的干扰因素为 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SCN^- 、 NO_2^- 以及在紫外区有吸收的挥发性有机物；在本标准实验条件下，当硫化物浓度为0.5 mg/L时，2.5 mg/L以上的 SO_3^{2-} 、1000 mg/L以上的 SO_3^{2-} 以及在紫外区有吸收的挥发性有机物产生正干扰；500 mg/L以上的 SCN^- 、5.0 mg/L以上的 NO_2^- （以N计）产生负干扰； SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 可通过加入过氧化氢来消除； SCN^- 、挥发性有机物的干扰可通过絮凝沉淀分离法消除。当样品基体复杂、沉淀较多时，无法用絮凝沉淀分离法消除干扰，可参考《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 1226-2021）通过“酸化-吹气-吸收法”或“酸化-蒸馏-吸收法”消除。

5.3.2 干扰消除方法

原标准方法中的内容为：若同时含有较高的 I^- 、 SCN^- 或水样含有产生吸收的有机物时，可用沉淀分离手段消除影响。原标准中的絮凝沉淀分离法仅适用于早期气液分离装置外置的非全自动仪器，需对其操作步骤进行改进。

原标准方法中，采用碱式碳酸锌作为絮凝剂。碱式碳酸锌由3% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和1.5% Na_2CO_3 水溶液等体积混合而成，混合后为乳白色悬浊液，沉淀的颗粒较大，易与水层分离，是一种沉淀剂。由于水样固定后生成 ZnS 沉淀，为考察是否有必要继续沿用碱式碳酸锌来作为絮凝剂，编制组设计了实验。配制1.0 mg/L的硫化物空白加标溶液，取50 ml溶液采用5种方式进行前处理：1、加乙酸锌固定后，再加入2 ml絮凝剂，离心分离；2、加乙酸锌固定后，再加入2 ml絮凝剂，静置分层。3、仅加乙酸锌固定后离心分离；4、仅加入碱式碳酸锌絮凝剂后离心分离；5、仅加乙酸锌固定后静置分层；将5种水样进行沉淀分离后，取上清液上机分析，同时将沉淀转移至比色管中用纯水定容至50 ml，摇匀后上机分析。结果如表5所示：

表5 絮凝剂絮凝效果比较

水样处理方式	上清液硫化物含量 (mg/L)	沉淀中硫化物含量 (mg/L)	回收率 (%)
方式 1	0.033	0.923	92.3
方式 2	0.052	0.901	90.1
方式 3	0.061	0.897	89.7
方式 4	0.127	0.801	80.1
方式 5	0.095	0.847	84.7

从方式结果比对可以看出，水样固定后再加入碳酸锌絮凝剂后离心分离效果最好，上清液中硫化物残留最低，仅加入碳酸锌的絮凝效果也要优于仅加入乙酸锌。这是因为碱式碳酸锌沉淀晶型更大，有利于硫化锌沉淀与水相分离，沉淀的更完全。故本次修订继续沿用碱式碳酸锌作为絮凝剂。

絮凝沉淀分离后的硫化物存在于沉淀中，需要以悬浊液的形式进样。在沉淀分离的过程中，有3种方式进行沉淀分离：1、静置，待分层后弃去上清液，定容后进样；2、滤纸过滤，转移滤纸上的沉淀至比色管中，定容再进样；3、采用离心机分离后，弃去上清液，定容后进样。

编制组通过试验后发现，这3种方式均可进行沉淀分离，但第1种方法容易沉淀不完全，适合于现场快速测定；第2种方法对粘性大的油状水样分离效果较差；第3种方法沉淀分离完全，且能适应于大部分水样，故编制组采用了离心分离法来进行沉淀分离。但絮凝沉淀分离法也有其局限性，对特别复杂、水体中颗粒物浓度过大的水样测定效果较差，这时，建议采用“酸化-吹气-吸收法”或者“酸化-蒸馏-吸收法”来进行前处理，具体操作步骤参考《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 1226-2021），见标准文本附录A。

在实际采样过程中，硫化物采样量为250 ml左右，现场固定好的水样为悬浊液，在做絮凝沉淀分离实验时，考虑到离心机的离心容量，50 ml较为合适，但存在取样不均匀的可能，编制组设计了实验考查摇匀取样的均匀性。配制250 ml 0.5 mg/L的硫化物溶液，按照现场采样方法固定好后，摇匀分装至6支进样管中，开启均质吹扫模式，结果如表6所示。7个水样的相对平均偏差为2.6%，取样平行性良好，说明在已固定的水样中摇匀后取50 ml水样能达到均匀的效果。

表6 取样均匀性结果

样品号	测定结果 (mg/L)
1	0.503
2	0.488
3	0.495
4	0.506
5	0.479
6	0.471
7	0.482
RSD (%)	2.6

编制组配制了0.05 mg/L、0.2 mg/L、0.6 mg/L的硫化物标准样品溶液，采用改进后的絮凝沉淀分离法分离后进行测定，结果如表7所示；采集某基体复杂的石化企业废水，对其进行加标，并同时用直接测定和碱式碳酸锌絮凝沉淀分离法进行比对，结果如表8所示。

表7 絮凝沉淀分离法分析标准样品结果

硫化物浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)	回收率 (%)
0.05	0.0475	95.0
0.20	0.196	98.0
0.60	0.545	90.8

表8 絮凝沉淀分离法分析实际样品结果

样品名称	硫化物测定值 (mg/L)	
	直接测定	碱式碳酸锌絮凝沉淀分离

样品名称	硫化物测定值 (mg/L)	
	直接测定	碱式碳酸锌絮凝沉淀分离
石化废水	2.33	0.471
加标后测定值(加标量 0.4 mg/L)	2.47	0.786
加标回收率 (%)	35	78.8

从表6~表8可以看出，絮凝沉淀分离法准确度良好，同时能很好地去掉基体干扰，现场采集的样品摇匀后取50 ml进样可靠性和可操作性均很好。改进后的具体操作为：取50 ml摇匀固定好的水样于比色管中，加入2 ml~10 ml碳酸锌絮凝剂，经离心机离心分层后，将上层水相弃掉，再用纯水定容至50 ml，摇匀后上机分析。推荐用4000 rpm/min的速度离心5 min，可根据沉淀情况调整离心速率和时间。

5.4 试剂和材料

5.4.1 酸化剂（载流液）的选择

酸化剂（载流液）主要是将待测物中的硫化物转化成 H_2S 气体。原标准中，酸化剂为 5%~10% 的磷酸，《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 833-2017）、《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 1226-2021）、《水和废水监测分析方法》（第四版）、《海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析》（GB 17378.5-2007）、《农业水利工程中土壤研究方法 实验室化学研究 土壤中损害植物的硫化物和聚合物含量测定》（DIN 19684-9-1977）均采用盐酸酸化产生 H_2S ；美国 EPA 9030B 中采用硫酸做酸化剂，但对于酸不溶型硫化物则采用了盐酸。文献方法^[25-27]中也采用盐酸作为酸化剂，并指明采用盐酸的效果要好于磷酸。《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》（T/CHES 16-2017）中采用的是 3 mol/L 的盐酸。编制组分别采用 5%磷酸、10%的磷酸、盐酸溶液（用 1.18 g/ml 的盐酸和水按 1:3 的体积比混合，摇匀）进行了 2 种光源仪器标准曲线绘制及标样（0.3 mg/L）的测定，平行测定 6 次，结果如表 9 所示。

表 9 不同酸化剂的结果

酸型	空心阴极灯			氙灯		
	均值 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (%)	均值 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
5% 磷酸	0.287	95.7	1.7	0.289	96.3	2.1
10% 磷酸	0.293	97.7	2.2	0.286	95.3	1.6
盐酸溶液	0.302	101	1.3	0.294	98.0	1.1

从表 9 可以看出，3 种酸型数据相差不大。利用盐酸溶液（用 1.18 g/ml 的盐酸和水按 1:3 的体积比混合，摇匀）作为酸化剂具有很好的准确性和精确性。磷酸粘度较大，导致溶液内气体不易逸出，影响酸化反应；盐酸作为还原性酸，其氧化性物质含量较少，不会对 H_2S 的产生环境造成影响。盐酸作为强酸，更容易保持 H_2S 生成所需要的酸性环境，且目前主流仪器已改为蠕动

泵载流液形式进样。同时，为兼顾硝酸盐氮、氨氮、总氮、硫化物等目标物的气相分子吸收光谱法测定，统一配制试剂，厂家推荐使用盐酸。故本方法选择使用盐酸溶液（用 1.18 g/ml 的盐酸和水按 1:3 的体积比混合，摇匀）作为酸化剂（载流液）。

5.4.2 实验用水的选择

原标准中配制硫化物标准溶液的用水为碱性除氧去离子水，配制过程复杂。使用碱性除氧去离子水和新制备的超纯水配制 0.3 mg/L 硫化物标准溶液分别采用 2 种光源的仪器进行 6 次平行的加标回收实验，结果如表 10 所示。

表 10 不同实验用水测定比较

	空心阴极灯			氙灯		
	均值 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (%)	均值 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
碱性除氧去离子水	0.294	98.0	1.3	0.289	96.3	1.2
新制备超纯水	0.297	99.0	1.7	0.294	98.0	1.5

由表 10 可以看出，新制备的超纯水可以满足实验需要。考虑到去离子除氧水的制备较复杂，标准编制组在保留去离子除氧水的制备同时增加“或使用新制备的超纯水”。

5.4.3 硫化物标准溶液

原标准的硫化物标准溶液需要将一定量的硫化钠固体溶解后进行标定来最终确定硫化物的含量。经调研目前各地市级环境监测部门、高校、科研院所等均采用购买市售标准溶液方式，所以本部分确定增加：可直接购买市售有证标准样品。同时，综合标准《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 833-2017）、《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 1226-2021）、《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》（T/CHES 16-2017）、《水质 硫化物的测定 碘量法》（HJ/T 60-2000），对硫化物标准溶液的配制的过程和标定的浓度进行了细化和统一，提高了可操作性。

硫化物标准溶液： $\rho(\text{S}^{2-}) \approx 100 \text{ mg/L}$ 。

硫化物标准溶液可购买市售有证标准溶液，或自行配制。配制方法如下：取 1 g~2 g 硫化钠（6.6），置于布氏漏斗小烧杯中，用水淋洗除去表面杂质，用干滤纸吸去水分后，称取约 0.75 g 溶于 100 ml 水中，用中速定量滤纸过滤至 1000 ml 棕色容量瓶，用水定容至标线。4 ℃ 避光冷藏保存。每次配制硫化物标准使用液之前，均应摇匀后标定硫化物标准溶液的浓度。

标定方法：在 250 ml 碘量瓶中，加入 10 ml 氢氧化钠溶液（10 g/L）、10.00 ml 待标定的硫化物标准溶液及 20.00 ml 0.01 mol/L 的碘标准溶液。用水稀释至约 60 ml，加 5 ml 硫酸溶液（ $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 3 \text{ mol/L}$ ），立即密塞摇匀。于暗处放置 5 min 后，用硫代硫酸钠标准滴定溶液（ $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.01 \text{ mol/L}$ ）滴定至溶液呈淡黄色时，加 1 ml 淀粉溶液（10 g/L），继续滴定至蓝色刚好消失为终

点。记录标准溶液的用量，同时以10 ml水代替硫化物标准溶液，作空白滴定。

硫化物标准溶液的浓度按公式（1）计算：

$$\rho(S^{2-}) = \frac{(V_3 - V_4) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 16.03 \times 1000}{10.00} \quad (1)$$

式中： $\rho(S^{2-})$ ——硫化物标准溶液的浓度，mg/L；

V_3 ——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，ml；

V_4 ——滴定硫化物标准溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，ml；

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的摩尔浓度，mol/L；

16.03——硫化物($1/2 S^{2-}$)的摩尔质量，g/mol；

1000——g 转换为 mg 的单位换算系数；

10.00——待标定的硫化物标准溶液体积，ml。

5.4.4 硫化物标准使用液

编制组调查了市场上的硫化物标准溶液类型，主要厂家有生态环境部标准样品研究所、坛墨、海岸鸿蒙、沈阳智信云科技有限公司以及国外的 AccuStandard，结果如表 11 所示。

表 11 硫化物标准溶液市场调研结果

生产厂家	浓度	介质	性状
生态环境部标准样品研究所	100 mg/L	0.01%NaOH	澄清溶液
坛墨质检	100 mg/L、1000 mg/L	0.01%NaOH	澄清溶液
海岸鸿蒙	100 mg/L、1000 mg/L	0.01%NaOH	澄清溶液
AccuStandard	100 mg/L、1000 mg/L	NaOH 溶液	澄清溶液
智信云科技	大于 100 mg/L，不同批次浓度不同	/	胶体溶液

从调查结果看，在市面上能购买到的硫化物有证标准溶液绝大部分为澄清溶液，仅沈阳智信云科技公司的硫化物标准溶液为硫化锌胶体溶液。硫化物最佳的保存 pH 值条件为 10~12 之间，且加入氢氧化钠调节 pH 后，溶液不会产生沉淀。原标准在配制硫化物标准使用液时，需要加固剂配制成悬浊液，暗处常温保存 6 个月。在实际工作中，使用气相分子吸收光谱法测定硫化物，当使用硫化物悬浊液绘制曲线时，曲线 r 值会出现低于 0.999 的情况。参考《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 833-2017）、《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 1226-2021）中硫化物标准溶液的配制方法，改为加氢氧化钠保存，临用现配，实验结果证明，线性良好。

最终，确定硫化物标准使用液的配制方法为：

硫化物标准使用液 1： $\rho(S^{2-})=10.00$ mg/L。

将一定量硫化物标准溶液（5.4.3）移入到已加入 2.0 ml 氢氧化钠溶液（10 g/L）和适量的水的 100 ml 棕色容量瓶中，用水定容，配制成含硫离子浓度为 10.00 mg/L 的硫化物标准使用液。临

用现配。

硫化物标准使用液 2: $\rho(\text{S}^{2-})=2.00 \text{ mg/L}$ 。

同时增加 2.00 mg/L 硫化物标准溶液的配制, 适用于硫化物自动曲线的配制, 将一定量硫化物标准溶液 (5.4.3) 移入到已加入 2.0 ml 氢氧化钠溶液 (10 g/L) 和适量的水的 100 ml 棕色容量瓶中, 用纯水定容, 配制成含硫离子浓度为 2.00 mg/L 的硫化物标准使用液。临用现配。使用该溶液绘制校准曲线, 上机测试时关闭均质吹扫功能。

5.4.5 抗氧化剂

按照样品的保存条件实验, 采集样品时需加入抗氧化剂。

具体配制方法参考标准《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(HJ 1226-2021) 为: 称取 4.0 g 抗坏血酸、0.2 g 乙二醇四乙酸二钠、0.6 g 氢氧化钠溶于 100 ml 水中, 摇匀并贮存于棕色试剂瓶中。临用现配。

5.5 仪器和设备

5.5.1 光源及吸收波长的选择

原标准采用 Zn 空心阴极灯作为光源, 发射 202.6 nm 波长的光进行硫化物的测定, 如果需要测定其他的物质则需更换空心阴极灯。目前主流仪器配有氙灯或空心阴极灯两种情况。氙灯和空心阴极灯均是光学类仪器常用稳定光源。氙灯是连续光源, 在 190 nm~350 nm 范围内波长连续可调, 通过滤光片或单色器可以选择目标物的最佳吸收波长来测量, 比空心阴极灯的光能量强, 精密度高, 适用性广, 测量不同目标物时减少了换灯的程序, 拓展测量其他项目, 不用更新光源, 但相对成本较高; 空心阴极灯为锐线光源, 适用于特定波长下的目标物测定, 不同目标物需切换不同光源, 但仪器成本及维护成本较低。随着技术的进步, 现在可以将氙灯作为光源。标准 T/CHES 16-2017 和《水质 硫化物的测定 现场快速监测气相分子吸收光谱法(试行)》(总站应急字(2021) 230 号文件附件十一) 采用了氙灯光源的气相分子吸收光谱仪测定硫化物。为考察氙灯光源的适用性, 编制组设计了标准样品以及实际样品测定实验, 将 2 种光源的气相分子吸收光谱法进行了比对, 数据汇总如表 12~表 13 所示。

表 12 不同光源标准样品测定结果

	空心阴极灯			氙灯		
	均值 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (%)	均值 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
205536 (保证值 2.06±0.15 mg/L)	2.01	97.6	0.8	2.04	99.0	1.1
0.02 mg/L	0.017	85.0	2.4	0.018	90.0	2.7
0.3 mg/L	0.284	94.6	1.1	0.286	95.3	1.5
1.8 mg/L	1.74	96.7	1.5	1.71	95.0	1.8

表 13 不同光源实际样品测定结果

	空心阴极灯	氙灯	相对偏差 (%)
地表水	0.008	0.009	5.9
地下水	0.017	0.014	9.7
海水	<0.005	<0.005	0
生活污水	0.030	0.025	9.1
某化工厂含硫废水	0.402	0.421	2.3

从表12和表13可以看出，氙灯光源回收率85.0%~96.7%，相对标准偏差为0.8%~2.4%；空心阴极灯光源回收率为90.0%~99.0%，相对标准偏差为1.1%~2.7%；2种方法在进行实际样品比对时，相对偏差为0%~9.7%，具有良好的可比性。因此本标准确定为：2种光源的仪器均可选择。

根据气相分子吸收光谱法的原理：样品酸化后，水样中的硫化物转化成 H_2S 气体， H_2S 气体在202.6 nm等波长处测得的吸光度与硫化物的浓度之间的关系符合朗伯-比耳定律。 H_2S 的特征吸收光谱见图5。

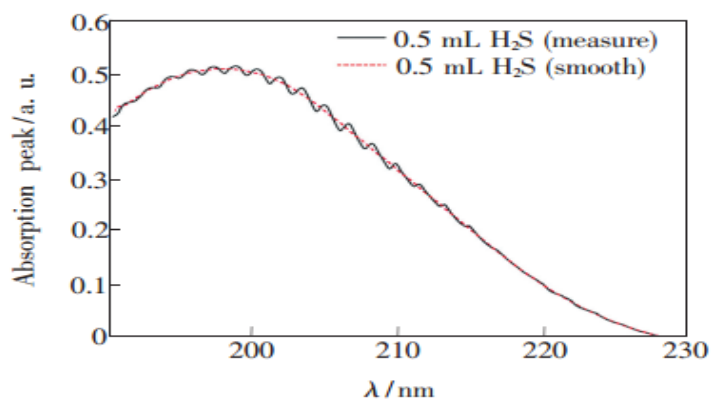


图 5 H_2S 的特征吸收光谱

原标准中的仪器使用吸收波长为202.6 nm，当水样浓度过大的时候可采用228.8 nm的次吸收波长来进行测定，团标T/CHES 16-2017规定的硫化物吸收波长条件为200.0 nm，2021年5月由中国环境监测总站发布的《环境空气 气态汞的测定 便携式冷原子吸收分光光度法（试行）》等十七项环境应急监测方法的通知（总站应急字（2021）230号文件）附件十一：《水质 硫化物的测定 现场快速监测气相分子吸收光谱法（试行）》中，采用202.6 nm波长。由图可以看出，硫化物最佳吸收波长在200 nm附近，且随着仪器的发展，气相分子吸收光谱仪已经都配备了自动稀释器，检测范围大大提高了，无需采用次吸收波长进行检测，故本次修订还采用202.6 nm为吸收波长，删除原标准中228.8 nm波长。

5.5.2 载气的选择

原标准使用空气作载气，空气中虽有部分氧气，但气相分子吸收光谱仪中的气液分离装置能将 H_2S 气体进行分离，空气中的氧气在气体状态下是很难与 H_2S 反应， H_2S 损失极小。用空气当载气不会影响低浓度硫化物的测定。经过调研，目前很多实验室也将氮气作为载气，且氮气对硫化物的测定不产生干扰，价格低廉，取用方便，在标准的验证过程中，6家实验室中2家实验室采用空气作为载气，4家采用氮气作为载气，空气和氮气测定结果并无差异，故本次修订增加氮气作为载气，结果见编制说明“7.2.2方法验证的主要结论”。

载气流量对硫化物的测定也有一定的影响，流量越小，吸光度越高。这是因为载气流量越小，对待测气体的稀释作用越不明显，所以待测气体浓度高，吸光度高。但是，载气流量小，吸光度达到平台所需的时间变长，载气流量小，可以提高仪器灵敏度，不过相应的测量耗时和耗液量（包括样品和试剂）都会增加。综合考虑灵敏度和测定时间的因素，不同型号的仪器可根据实际情况选择合适的推荐流量，本说明不强制规定流量，仅提供参考流量。

5.5.3 气相分子吸收光谱仪

经过市场调研，原标准使用的外置的气液分离装置类型的气相分子吸收光谱仪已经基本淘汰。而市场上主流的气相分子吸收光谱仪均已将气液分离装置内置，增加了气密性，整体提高了酸化吹气的效率，故本次修订删掉了原标准“仪器和设备”中气液分离装置部分，测定硫化物的时候样品需要加固定剂，为保证取样的均匀性，所以需要配备均质吹扫功能，最终确定为“气相分子吸收光谱仪：配备氘灯或者空心阴极灯、自动进样器、自动稀释器、均质吹扫功能等”。仪器的灯电流设置可根据光源不同，综合考虑灵敏度和使用寿命后设置一个合理的值，本标准只推荐参考值。

5.6 样品采集与保存

5.6.1 样品的采集

地表水和污水样品采集按照 HJ 91.1 和 HJ 91.2 的相关规定执行，地下水样品采集按照 HJ 164 的相关规定执行，海水样品按照《海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3）或《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》（HJ 442.3）的相关规定执行。

5.6.2 样品的保存

原方法中样品的保存方法为每升中性水样中加入 3 ml~5 ml 5% 乙酸锌-1.25% 乙酸钠溶液，再加入 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调至弱碱性。硫化物含量较高时应酌情多加直至沉淀完全，水样应充满瓶，使瓶内无气泡，并立即密塞，避光 4 °C 保存，并在 24 h 内测定。

《水和废水监测分析方法（第四版）》中对水样的固定为每 100 ml 水样加 0.3 ml 1 mol/L 的乙酸锌溶液和 0.6 ml 1 mol/L 的氢氧化钠溶液，硫化物含量较高时应酌情多加直至沉淀完全，水样充满后应立即密塞保存，注意不留气泡，充分倒转，充分混匀。

美国环保总署（EPA）Method 9030B 中对水样的固定采取每 100 ml 样品加入 4 滴 1 mol/L 乙酸锌溶液，再使用氢氧化钠溶液调节 pH 值大于 9，水样充满瓶不留空隙。

综上，本实验配制了 0.05 mg/L 和 0.2 mg/L 2 个浓度水平的硫化物，分别加入 1 mol/L 乙酸锌溶液和 5% 乙酸锌-1.25% 乙酸钠溶液 2 种固定剂，调节 pH 值在 10~12 之间，并与空白对照组进行比较，以考察不同保存方式对不同浓度水平硫化物的保存效果，结果如图 6 所示：

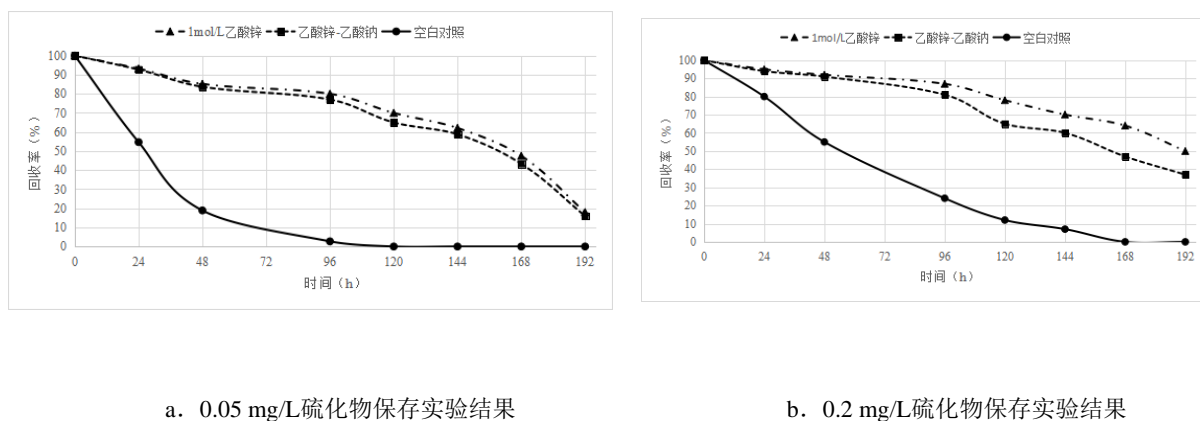


图 6 不同浓度硫化物两种固定剂保存实验结果

从图 3 可以看出，硫化物不加固定剂很难保存。1 mol/L 乙酸锌溶液和 5% 乙酸锌-1.25% 乙酸钠溶液 2 种固定剂加入效果相差不大。对于低浓度水平（0.05 mg/L）：乙酸锌体系保存到第 4 天时回收率能达到 80%，第 5 天降为 70%；乙酸锌-乙酸钠体系第 4 天回收率为 77%，第 5 天回收率降为 65%；对于中浓度水平（0.2 mg/L）：乙酸锌体系第 7 天回收率降为 64%，乙酸锌-乙酸钠体系第 6 天降为 60%。综上，考虑到乙酸锌溶液配制相对简单，所以选择 1 mol/L 的乙酸锌溶液作为固定剂，以低浓度硫化物保存时间为参考，样品保存时间定为 4 d。

在《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 1226-2021）中规定酸化吹气前加入抗氧化剂，可消耗水中氧化性物质，同时可保护生成的 H_2S ，提高回收率，考虑到气相分子吸收法测定硫化物也会有酸化吹气的步骤，所以将抗氧化剂的加入提前至样品的保存环节。硫化物对光敏感，需储存于棕色采样瓶中。采样时，先加乙酸锌溶液，再加水样近满瓶，然后加氢氧化钠溶液调节水样 pH 值在 10~12 之间，最后加抗氧化剂溶液，盖盖后不留液上空间。通常乙酸锌溶液的加入量为每升水样加 2 ml，氢氧化钠溶液的加入量为每升水样加 1 ml，抗氧化剂的加入量为每升水加 2 ml。硫化物含量较高时应酌情多加乙酸锌溶液直至沉淀完全。固定后样品避光保存，于 4 d 内测定。

5.6.3 试样的制备

将采集固定好的样品摇匀，使沉淀均匀分布，倒入进样管中。对于基体复杂的水样可采用絮

凝沉淀分离法、酸化-吹气-吸收法或酸化-蒸馏-吸收法进行预处理，再将沉淀分离后的水样摇匀上机测试。絮凝沉淀分离法参考编制说明 5.3.2，酸化-吹气-吸收法和酸化-蒸馏-吸收法参照《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 1226-2021），具体步骤参见标准文本附录 A。

以实验用水代替实际样品，按照以上步骤制备实验室空白试样。

5.7 分析步骤

5.7.1 仪器参考条件

因不同的仪器型号有不同的参数设置，本标准针对空心阴极灯光源和氘灯光源推荐了仪器参考条件，可根据实际情况进行最优化设置。

表 14 仪器参考条件

光源	氘灯	空心阴极灯
载气	空气/氮气	
载气流量	0.1 L/min~0.5 L/min	
工作波长	202.6 nm	
测量方式	峰高/峰面积	
气源输出压力	0.2 MPa	0.3 MPa
狭缝	2 nm	1 nm

按照仪器说明书连接气相分子吸收光谱仪的管路和线路，开启仪器预热，按表 14（或根据仪器运行状况，参考仪器说明书优化）设置仪器参考条件。将载流液接入系统，清洗管路 2~3 次，待吸光度基线稳定（1 min 内基线漂移不超过±0.0005）开始测定。

5.7.2 校准曲线的建立

（1）手动配制校准曲线的建立

原标准中校准曲线的浓度梯度为：0.00 mg/L、0.5 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L，方法检出限为 0.005 mg/L，第 1 点曲线浓度过高。

编制组重新配制了曲线，曲线第 1 点为 0.02 mg/L，曲线最高点取 2.00 mg/L、4.00 mg/L、10.0 mg/L 时线性均良好，且做完曲线后回测实验用水均为未检出。考虑到《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）中 I 类水质的硫化物浓度不能高于 0.005 mg/L；《海水质量标准》（GB 3097-1997）中 I 类水质的硫化物浓度不能高于 0.02 mg/L；《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中 I 类水质的硫化物浓度不能高于 0.05 mg/L，其他标准限值在 0.2 mg/L~2.0 mg/L 之间，且在实际监测过程中，硫化物浓度均较低，故标准中推荐采用 2 mg/L 为曲线最高点。可根据实际情况选择曲线最高点和曲线的梯度，不少于 6 点，校准曲线最高点可做到 10 mg/L。

具体配制方式为：取 7 个 100 ml 具塞比色管，先加入 20 ml 氢氧化钠溶液（10 g/L），再分别移取 0.00 ml、0.20 ml、0.50 ml、1.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、20.00 ml 硫化物标准使用液 1（10.00

mg/L)，用水定容至 100 ml，校准曲线系列浓度为：0.00 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L。可根据样品的实际情况适当调整标准系列范围。按照仪器参考条件（表 14），关闭均质吹扫功能，从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以校准系列的质量浓度（mg/L）为横坐标，以其对应的吸光度为纵坐标，建立校准曲线。

表 15 校准曲线数据

曲线点	1	2	3	4	5	6	7
标准物浓度 (mg/L)	0.00	0.02	0.05	0.10	0.50	1.00	2.00
响应值	0.0006	0.0016	0.0041	0.0079	0.0357	0.0770	0.1491
减空白后响应值	0.0000	0.0010	0.0035	0.0073	0.0351	0.0764	0.1485
$y=0.0747x-0.0003 \quad r=0.99996$							
标准物浓度 (mg/L)	0.00	0.02	0.05	0.10	0.50	1.00	4.00
响应值	0.0006	0.0016	0.0039	0.0075	0.0353	0.0763	0.2872
减空白后响应值	0.0000	0.0010	0.0033	0.0069	0.0347	0.0757	0.2866
$y=0.0718x+0.0002 \quad r=0.99997$							
曲线点	1	2	3	4	5	6	
标准物浓度 (mg/L)	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0	
响应值	0.0008	0.0447	0.0976	0.2315	0.4679	0.9255	
减空白后响应值	0.0000	0.0439	0.0968	0.2307	0.4671	0.9247	
$y=0.0926x+0.0014 \quad r=0.99996$							

(2) 自动稀释校准曲线的建立

也可采用仪器自动配制曲线，配制曲线最高浓度点即可。具体操作方式为：使用硫化物标准使用液 2（2.00 mg/L），放置于自动进样器的进样盘上。按照 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 的顺序设置好曲线系列。可根据样品的实际情况适当调整校准曲线系列范围。按照仪器参考条件（表 14），关闭均质吹扫功能，启动测试，仪器自动稀释并测定各标准系列溶液的吸光度。以标准系列的质量浓度（mg/L）为横坐标，以其对应的吸光度为纵坐标，建立校准曲线。

5.7.3 试样的测定

将待测试样摇匀后放置于自动进样器样品盘上，按照与校准曲线的建立相同的仪器参考条件（表 14），进行试样的测定。测定试样时，开启均质吹扫功能，浓度高的试样可适当稀释后再行测试。

以实验用水代替实际样品，按照与试样的测定相同的步骤进行实验室空白试样的测定。

5.7.4 方法特性指标

5.7.4.1 检出限

空白试验中一般检测不出硫化物，故按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，配制硫化物浓度为 0.02 mg/L 的空白加标样品，按照样品分析全步骤进行 7 次平行测定，计算方法检出限和测定下限。

检出限按照公式（2）进行计算，结果如表 16 所示。且平均值与计算检出限的比值为 4.6，说明检出限实验的加标浓度合适。本实验室采用的 AJ-3700 和 GMA3376 型气相分子吸收光谱仪的仪器检出限为 0.005 mg/L，故确定实验室内方法检出限为 0.005 mg/L。

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

式中：MDL——方法检出限；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为99%时的 t 分布（单侧）；

n ——样品的平行测定次数；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

表 16 检出限测定数据

平行号	试样	
测定结果 (mg/L)	1	0.0221
	2	0.0244
	3	0.0244
	4	0.0215
	5	0.0224
	6	0.0221
	7	0.0244
平均值 (mg/L)	0.0230	
标准偏差 (mg/L)	0.001297	
t 值	3.143	
检出限 (mg/L)	0.005	
测定下限 (mg/L)	0.020	

5.7.4.2 精密度

(1) 标准样品的测定：选用硫化物环境标准样品 205542（保证值 $1.53 \text{ mg/L} \pm 0.12 \text{ mg/L}$ ）、利用硫化物标准溶液配制 0.02 mg/L 、 0.5 mg/L 和 1.8 mg/L 标准样品，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

(2) 实际样品的测定：对地表水、地下水、海水、工业废水和生活污水的加标样品进行测定，样品加标浓度为样品浓度的 0.5~3 倍，未检出的样品根据环境质量标准限值、排放标准限值进行加标。测定完成后，计算平均值、标准偏差及相对标准偏差。结果如表 17 所示，标准样品实验室内相对标准偏差在 1.3%~7.9%之间，实际样品实验室内相对标准偏差在 1.6%~8.0%之间。方法精密度良好。

表 17 实验室内精密度数据

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
标准样品 (1.53±0.12)	1.47	1.56	1.45	1.57	1.60	1.61	1.54	0.07	4.4
标准样品 1(0.02)	0.0227	0.0224	0.0205	0.0220	0.0216	0.0206	0.0216	0.00092	4.2
标准样品 2(0.50)	0.519	0.507	0.524	0.513	0.508	0.519	0.515	0.007	1.3
标准样品 3(1.80)	1.81	1.86	1.95	1.97	2.11	2.23	1.99	0.157	7.9
地表水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
地表水加标 0.05	0.0488	0.0485	0.0478	0.0479	0.0491	0.0489	0.0485	0.00054	1.6
地表水加标 0.5	0.503	0.482	0.494	0.483	0.476	0.493	0.489	0.010	2.0
地表水加标 1.0	0.987	0.984	0.962	0.987	0.942	0.903	0.961	0.033	3.5
海水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
海水加标 0.02	0.0216	0.0189	0.0173	0.0194	0.0188	0.0177	0.0190	0.0015	8.0
海水加标 0.1	0.108	0.107	0.114	0.108	0.113	0.108	0.110	0.0030	2.7
海水加标 0.25	0.248	0.24	0.249	0.248	0.257	0.254	0.249	0.0059	2.3
生活污水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
生活污水加标 0.50	0.497	0.468	0.485	0.511	0.495	0.489	0.491	0.014	2.9
生活污水加标 1.0	1.05	1.07	0.994	0.996	1.04	1.00	1.03	0.033	3.2
生活污水加标 2.0	1.99	1.98	2.02	1.99	2.04	2.09	2.02	0.04	2.1
地下水	0.362	0.329	0.316	0.314	0.308	0.294	0.321	0.023	7.3
地下水加标 0.15	0.465	0.474	0.487	0.469	0.478	0.481	0.476	0.0080	1.7
地下水加标 0.30	1.01	0.991	1.03	1.05	1.02	1.09	1.03	0.035	3.4
工业废水	1.61	1.68	1.71	1.73	1.76	1.63	1.69	0.058	3.5
工业废水加标 0.6	2.99	3.13	3.01	2.82	2.93	2.96	2.97	0.10	3.4
工业废水加标 2.0	0.362	0.329	0.316	0.314	0.308	0.294	0.321	0.023	7.3

注：“ND”为浓度低于检出限；“/”为该部分无内容或未进行计算。

5.7.4.3 正确度

(1) 标准样品的测定：选用硫化物环境标准样品 205542（保证值 1.53 mg/L±0.12 mg/L）、利用硫化物标准溶液配制 0.02 mg/L、0.5 mg/L 和 1.8 mg/L 标准样品，按全程序每个样品平行测定 6 次，计算各浓度的相对误差。结果如表 18 所示，标准样品误差在 0.87%~11%之间。

(2) 实验室对地表水、地下水、海水、生活污水、工业废水实际样品加标的统一样品，按全程序每个样品至少平行测定 6 次，按全程序每个加标样品至少平行测定 6 次，分别计算各类型样品中各浓度样品的加标回收率。结果如表 19 所示。实验室内加标回收率为 94.8%~110%之间。

表 18 标准样品测试精密度数据

平行号	标准样品
-----	------

		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4
测定结果 (mg/L)	1	1.47	0.0227	0.519	1.81
	2	1.56	0.0224	0.507	1.86
	3	1.45	0.0205	0.524	1.95
	4	1.57	0.0220	0.513	1.97
	5	1.60	0.0216	0.508	2.11
	6	1.61	0.0206	0.519	2.23
平均值 (mg/L)		1.54	0.0216	0.515	1.99
浓度 (mg/L)		1.53	0.0200	0.500	1.80
相对误差 (%)		0.87	8.0	3.0	11

表 19 实际样品正确度数据

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
地表水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
地表水加标 0.05	0.0488	0.0485	0.0478	0.0479	0.0491	0.0489	0.0485	0.050	97.0
地表水加标 0.5	0.503	0.482	0.494	0.483	0.476	0.493	0.489	0.500	97.7
地表水加标 1.0	0.987	0.984	0.962	0.987	0.942	0.903	0.961	1.00	96.1
海水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
海水加标 0.02	0.0216	0.0189	0.0173	0.0194	0.0188	0.0177	0.0190	0.020	94.8
海水加标 0.1	0.108	0.107	0.114	0.108	0.113	0.108	0.110	0.100	110
海水加标 0.25	0.248	0.24	0.249	0.248	0.257	0.254	0.249	0.250	99.7
生活污水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
生活污水加标 0.50	0.485	0.486	0.492	0.479	0.486	0.478	0.484	0.500	96.9
生活污水加标 1.0	0.990	0.997	1.01	0.994	1.00	0.979	1.00	1.00	99.5
生活污水加标 2.0	2.19	2.13	2.17	2.15	2.21	2.15	2.17	2.00	108
地下水	0.156	0.155	0.176	0.17	0.171	0.154	0.164	/	/
地下水加标 0.15	0.362	0.329	0.316	0.314	0.308	0.294	0.321	0.150	105
地下水加标 0.30	0.465	0.474	0.487	0.469	0.478	0.481	0.476	0.300	104
工业废水	1.01	0.991	1.03	1.05	1.02	1.09	1.03	/	/
工业废水加标 0.6	1.61	1.68	1.71	1.73	1.76	1.63	1.69	0.600	109
工业废水加标 2.0	2.99	3.13	3.01	2.82	2.93	2.96	2.97	2.00	97.1

注：“ND”为浓度低于检出限；“/”为该部分无内容或未进行计算。

5.7.4.4 校准控制指标

编制组实验室内分析结果表明：实验室内空白吸光度值在 0.0004~0.0015 之间；实验室内校准曲线相关系数在 0.9991~0.9997 之间；实验室内中间点浓度测定偏差在-0.23%~4.3%之间。

5.8 结果计算与表示

5.8.1 结果计算

样品中的硫化物浓度按照公式（3）计算：

$$\rho = \frac{(A - A_0 - a)}{b} \times D \quad (3)$$

式中： ρ ——样品中硫化物的质量浓度，mg/L；

A ——试样的吸光度；

A_0 ——实验室空白的吸光度；

a ——校准曲线的截距；

b ——校准曲线的斜率，L/mg；

D ——试样稀释倍数。

5.8.2 结果表示

当测定结果 <1.00 mg/L 时，测定结果小数位数的保留与方法检出限一致；当测定结果 ≥ 1.00 mg/L 时，保留 3 位有效数字。

5.9 质量保证与质量控制

原方法标准没有质量保证和质量控制相关内容。根据《国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书（试行）》、《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 1226-2021）、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 168等，从空白试验、校准曲线的测定、平行样的测定、加标样品的测定、标准样品的测定等方面制订了质量保证和质量控制的建议和要求。同时结合编制组实验室内和6家实验室方法验证结果，规定以下质量保证与质量控制措施。

5.9.1 实验室空白试验

编制组实验室内空白吸光度值在 0.0004~0.0015 之间，见 5.7.4.4；6 家实验室方法验证结果显示，实验室空白吸光度在 0.0001~0.0026 之间，见《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法方法验证报告》中表 2-12。《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》（T/CHES 16-2017）中要求空白吸光值要低于 0.0030。

参照国内同类方法标准对空白试验的要求，综合考虑各地仪器和实验室的实际情况，本标准要求：每批样品（ ≤ 20 个）应至少做一个实验室空白，实验室空白试验的吸光度应低于 0.0030。否则应检查实验用水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

5.9.2 校准曲线

编制组实验室内校准曲线相关系数在 0.9991~0.9997 之间，中间点浓度测定相对误差在 -0.23%~4.3%之间；见 5.7.4.4；6 家实验室验证的数据统计如《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法方法验证报告》表 2-12 所示，校准曲线相关系数最小为 0.9994，中间点浓度测定相对误差最大为 7.6%。

综合考虑各地仪器和实验室的实际情况，本标准要求：校准曲线应至少包含 6 个浓度点（含零浓度点），校准曲线相关系数应 ≥ 0.999 。每批样品（ ≤ 20 个）应测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则，应重新绘制校准曲线。

5.9.3 精密度控制

编制组实验室内相对标准偏差在 1.3%~8.0%之间，见表 17；6 家实验室方法验证结果显示，实验室内相对标准偏差最大值为 17%，实验室间相对标准偏差最大值为 12%，见《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法方法验证报告》中表 3-1。考虑到硫化物的浓度水平大部分为毫克每升级别，综合考虑各地仪器和实验室的实际情况，本标准要求：每批样品（ ≤ 20 个）至少测定 10%的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行样，平行双样测定结果的相对偏差应在 $\pm 25\%$ 以内。

5.9.4 正确度控制

编制组实验室内加标回收率在 94.8%~110%之间，见表 18；6 家实验室方法验证结果显示，高、中、低浓度实际样品硫化物的加标回收率在 77.9%~113%之间，见《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法方法验证报告》中表 3-3。综合考虑各地仪器和实验室的实际情况，本标准要求：每批样品（ ≤ 20 个）至少测定 1 个有证标准样品或基体加标样品。有证标准样品测定值应在其给出的不确定度范围内，基体加标回收率应在 75%~120%之间。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

6.1.1 选取的比对方法情况

（1）与原标准方法比对：与原标准《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 200-2005）进行比对。

（2）与国内现行有效的标准方法进行比对：地表水、地下水、生活污水、工业废水与《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 1226-2021）进行比对。

（3）海水与标准《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）（18.1）亚甲基蓝分光光度法进行比对。

6.1.2 方法比对的实际样品基本情况

选取典型的地表水、地下水、海水、生活污水、石化企业工业废水、医药企业工业废水，分别采用新方法与比对方法标准进行测定，对每类实际样品采集至少 7 个浓度水平接近的样品。两种工业废水中均能检出硫化物，所以对工业废水样品直接进行测定比对。地表水、地下水、海水、生活污水中硫化物未检出，所以根据环境质量和标准曲线选择合适的加标浓度来进行比对监测。地表水加标浓度在 0.20 mg/L 左右，地下水加标浓度在 0.25 mg/L 左右，生活污水加标浓度在 0.30 mg/L 左右，海水加标浓度在 0.20 mg/L 左右。《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）（18.1）亚甲基蓝分光光度法中要求取 2 L 的海水进行检测，考虑到海水进行加标以后，硫化物浓度相对于曲线属于高浓度，故减少了采样体积，选用 100 ml 海水进行酸化吹气检测。这两种方式获得 7 组配对测定数据。采用配对样本 t 检验法判断 2 种方法的测定结果是否具有显著差异。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 与原标准比对过程与结论

（1）比对过程：选取典型的地表水、地下水、海水、生活污水、石化企业工业废水、医药企业工业废水，分别采用新方法与原标准进行测定，对每类实际样品采集至少 7 个浓度水平接近的样品。两种工业废水中均能检出硫化物，所以对工业废水样品直接进行测定比对。地表水、地下水、海水、生活污水中硫化物未检出，所以根据环境质量和标准曲线选择合适的加标浓度来进行比对监测。地表水加标浓度在 0.20 mg/L 左右，地下水加标浓度在 0.25 mg/L 左右，生活污水加标浓度在 0.30 mg/L 左右，海水加标浓度在 0.20 mg/L 左右。原标准中使用的仪器是气液分离装置外置，目前这种仪器已经淘汰，故本次比对实验采用气液分离装置内置的气相分子吸收光谱仪，空心阴极灯作为光源，以磷酸作为酸化剂。采用配对样本 t 检验法判断 2 种方法的测定结果是否具有显著差异。

（2）方法比对结果：

表 20 与原标准比对数据结果

水样类型	方法名称	测量结果							t 值
		1	2	3	4	5	6	7	
地表水	本方法	0.222	0.231	0.208	0.202	0.213	0.204	0.208	1.25
	比对方法	0.217	0.202	0.247	0.238	0.198	0.244	0.239	
地下水	本方法	0.256	0.247	0.235	0.267	0.242	0.233	0.227	2.18
	比对方法	0.216	0.258	0.199	0.288	0.187	0.208	0.186	
生活污水	本方法	0.311	0.327	0.304	0.317	0.345	0.336	0.321	1.80
	比对方法	0.347	0.288	0.311	0.273	0.315	0.307	0.271	
海水	本方法	0.217	0.214	0.223	0.208	0.198	0.223	0.218	1.88
	比对方法	0.244	0.251	0.241	0.235	0.208	0.262	0.184	

水样类型	方法名称	测量结果							t值
		1	2	3	4	5	6	7	
石化企业废水	本方法	0.864	0.852	0.887	0.904	0.862	0.813	0.837	1.66
	比对方法	0.886	0.862	0.923	0.803	0.766	0.771	0.647	
医药企业废水	本方法	1.04	1.28	1.17	1.22	1.34	1.03	1.22	2.00
	比对方法	0.876	0.973	1.03	1.47	0.885	0.966	0.881	

本标准与比对标准测定结果的 t 值在 1.25~2.18 之间，均小于 $t_{(6,0.95)}=2.447$ ，这表明本标准与原标准没有显著性差异，具有良好的可比性。

6.2.2 与国内现行有效标准比对过程与结论

(1) 比对过程：选取典型的地表水、地下水、海水、生活污水、石化企业工业废水、医药企业工业废水，分别采用新方法 with 现行有效标准进行测定，对每类实际样品采集至少 7 个浓度水平接近的样品。两种工业废水中均能检出硫化物，所以对工业废水样品直接进行测定比对。地表水、地下水、海水、生活污水中硫化物未检出，所以根据环境质量和标准曲线选择合适的加标浓度来进行比对监测。地表水加标浓度在 0.20 mg/L 左右，地下水加标浓度在 0.25 mg/L 左右，生活污水加标浓度在 0.30 mg/L 左右，海水加标浓度在 0.20 mg/L 左右。《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》(GB 17378.4-2007) (18.1) 亚甲基蓝分光光度法中要求取 2 L 的海水进行检测，考虑到海水进行加标以后，硫化物浓度相对于曲线属于高浓度，故减少了采样体积，选用 100 ml 海水进行酸化吹气检测。这两种方式获得 7 组配对测定数据。采用配对样本 t 检验法判断 2 种方法的测定结果是否具有显著差异。

(2) 方法比对结果：

表 21 与国标亚甲基蓝分光光度法比对数据结果

水样类型	方法名称	测量结果							t值
		1	2	3	4	5	6	7	
地表水	本方法	0.222	0.231	0.208	0.202	0.213	0.204	0.208	1.99
	比对方法	0.177	0.188	0.214	0.173	0.182	0.171	0.237	
地下水	本方法	0.256	0.247	0.235	0.267	0.242	0.233	0.227	2.20
	比对方法	0.227	0.264	0.208	0.281	0.203	0.184	0.167	
生活污水	本方法	0.311	0.327	0.304	0.317	0.345	0.336	0.321	2.44
	比对方法	0.287	0.305	0.329	0.288	0.265	0.297	0.291	
海水	本方法	0.217	0.214	0.223	0.208	0.198	0.223	0.218	1.66
	比对方法	0.182	0.177	0.198	0.175	0.224	0.197	0.234	
石化企业废水	本方法	0.864	0.852	0.887	0.904	0.862	0.813	0.837	2.08
	比对方法	0.761	0.943	0.913	0.796	0.703	0.671	0.712	
医药企业废水	本方法	1.04	1.28	1.17	1.22	1.34	1.03	1.22	1.99

水样类型	方法名称	测量结果							t值
		1	2	3	4	5	6	7	
	比对方法	0.747	0.667	0.771	0.764	0.674	1.55	1.03	

本标准与比对标准测定结果的 t 值在 1.66~2.44 之间，均小于 $t_{(6,0.95)}=2.447$ ，这表明本标准与现行有效的标准没有显著性差异，具有良好的可比性。

6.3 结论

从比对结果看，本标准方法与原标准方法测量结果无显著性差异，标准实施后对数据的延续性、可比性均没有影响。与现行的亚甲基蓝分光光度法相比，且本方法测定范围宽，抗干扰能力强，回收率高，自动化程度高，分析样品速度快，更适合于大批量样品的分析检测。尤其在海水硫化物的分析检测上，将样品量从 2 L 减少到 30 ml，大大降低了采样的难度和提高了分析的速度。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 方法验证的实验室和验证人员基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）的要求，组织 6 家及以上通过计量认证或实验室认可、具备验证实验条件的实验室验证进行验证，实验室应覆盖全国各地地理区域（或典型环境条件），并能覆盖全国环境监测机构的各类水平，实验室仪器设备尽量包括氘灯光源和空心阴极灯光源的气相分子吸收光谱仪。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，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度以及加标回收率等。

表 22 验证实验室及人员情况

单位	姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析工作年限
安徽省生态环境监测中心	朱琳	女	39	工程师	化学	14
	徐冬梅	女	37	工程师	化学	13
	朱琦	女	26	助理工程师	环境工程	6
山西省生态环境监测和应急保障中心	张静	女	40	高级工程师	分析化学	14
	常耀卿	女	31	助理工程师	环境工程	6
	郭肖红	女	31	助理工程师	分析化学	3
	宋保良	男	28	助理工程师	应用化学	2
湖北省生态环境监测中心站	游狄杰	男	34	工程师	环境科学	7
	贺小敏	女	39	室主任/高级工程师	食品科学	14

单位	姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析 工作年限
甘肃省酒泉生态环境监测中心	刘晓燕	女	47	高级工程师	法律	27
	文 婷	女	34	工程师	化学	6
	袁丽艳	女	42	工程师	环境科学	18
	张 耀	男	29	助理工程师	应用化学	6
广东省汕头生态环境监测中心站	陆国永	男	33	工程师	生物化学与分子生物学	8
	薛俊发	男	31	助理工程师	无机化学	1
	刘 莺	女	42	高级工程师	分析化学	16
	肖梅玲	女	32	助理工程师	环境工程	3
辽宁省抚顺生态环境监测中心	陈志强	男	37	工程师	分析化学	10

7.1.2 方法验证样品情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，本验证选取标准样品、地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水进行验证。编制组按类别统一准备验证样品，并按标准要求加好固定剂，分发至各个实验室，各验证实验室在接到样品24 h内进行分析测定。各验证实验室采集当地典型企业含硫废水进行加标测定，加标浓度为实际样品浓度0.5~3倍，废水类型涵盖硫铁矿库废水、焦化废水、医药企业废水、石化企业废水、污水厂废水等。

7.1.3 方法检出限的验证

测定加标浓度为0.020 mg/L的实验室空白加标样品，剔除离群值后将各自的7次测定结果计算其标准偏差 S ，此时检出限 $MDL = S \times 3.143$ 。同时将各实验室方法检出限与仪器检出限比较，最终方法的检出限为各实验室方法检出限与仪器检出限的最大值，以4倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

7.1.4 方法精密度和正确度的验证

（1）标准样品的测定：编制组统一发放有证标准样品205542（生态环境部标准样品研究所，保证值 $1.53 \text{ mg/L} \pm 0.12 \text{ mg/L}$ ）和硫化物标准溶液（生态环境部标准样品研究所， 100 mg/L ，批号：104423），利用硫化物标准溶液配制 0.02 mg/L 、 0.5 mg/L 和 1.8 mg/L 的标准样品，按全程序每个样品平行测定6次，编制组对各实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限、平均相对误差等。

（2）实际样品的测定：6个实验室对地表水、地下水、海水、工业废水和生活污水的实际样品及加标样品进行测定，样品加标浓度为样品浓度的0.5~3倍，对本底未检出的水样类型按环境质量标准、排放标准限值进行加标，如表23所示。编制组计算实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限、平均加标回收率、加标回收率最终值等指标。验证单位当地典型工业废水进行实验室内精密度的统计。

表23 验证实际样品浓度

水体	来源	本底值 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)		
			低	中	高
地表水	大连市英那河断面	ND	0.05	0.5	1.0
海水	大连市海域国控点位	ND	0.02	0.1	0.25
生活污水	大连市某污水处理厂	ND	0.5	1.0	2.0
地下水	营口市某温泉水	0.2	—	0.15	0.3
工业废水	石化废水	1.0	—	0.6	2.0
当地典型工业废水	验证单位自行采集当地典型工业废水	/	/	/	/

注：“ND”为浓度低于检出限；“—”表示未进行加标；“/”表示浓度不确定。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 方法验证的主要工作过程

(1) 通过筛选确定方法验证单位。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，给参加验证的操作人员宣贯了方法标准，熟悉和掌握了方法原理、操作步骤，使用符合标准要求的试剂和材料、仪器和设备等，本验证仪器和设备包括两个厂家的典型型号气相分子吸收光谱仪，包括空心阴极灯和氙灯两种光源，基本涵盖了我国主要的气相分子吸收光谱仪厂家，具有代表性。6个验证实验室依据《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》验证方案，进行精密度、正确度验证实验，同时进行了检出限的相关实验。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

(2) 《方法验证报告》见附件一。

7.2.2 方法验证的主要结论

(1) 本标准测定的硫化物方法检出限为 0.005 mg/L，测定下限为 0.020 mg/L。

(2) 6家实验室分别对硫化物浓度为1.53 mg/L±0.12 mg/L、0.02 mg/L、0.50 mg/L和1.80 mg/L的统一标准样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：0.35%~7.8%、3.3%~10%、0.77%~2.5%和0.32%~2.5%；实验室间相对偏差分别为：2.4%、7.2%、3.1%和4.4%；重复性限分别为0.15 mg/L、0.003 mg/L、0.025 mg/L和0.071 mg/L；再现性限分别为0.17 mg/L、0.005 mg/L、0.049 mg/L和0.24 mg/L。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为0.05 mg/L、0.50 mg/L和1.00 mg/L的统一地表水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.6%~7.3%、0.63%~3.3%和0.73%~3.4%；实验室间相对标准偏差分别为12%、11%和8.8%；重复性限为0.008 mg/L、0.029 mg/L和0.063 mg/L；再现性限为0.017 mg/L、0.15 mg/L和0.25 mg/L。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为0.02 mg/L、0.10 mg/L和0.25 mg/L的统一海水样品进行了6

次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为4.8%~15%、0.84%~7.1%和0.30%~3.4%；实验室间相对标准偏差分别为5.0%、11%和2.5%；重复性限为0.005 mg/L、0.013 mg/L和0.015 mg/L；再现性限为0.005 mg/L、0.033 mg/L和0.022 mg/L。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为0.50 mg/L、1.00 mg/L和2.00 mg/L的统一生活污水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.1%~3.6%、0.78%~5.3%和1.4%~6.8%；实验室间相对标准偏差分别为6.4%、3.4%和5.5%；重复性限为0.031 mg/L、0.085 mg/L和0.21 mg/L；再现性限为0.090 mg/L、0.12 mg/L和0.36 mg/L。

6家实验室分别对硫化物平均测定浓度为0.188 mg/L，加标浓度为0.15 mg/L和0.30 mg/L的统一地下水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为0.82%~17%、0.86%~5.8%和0.77%~9.3%；实验室间相对标准偏差分别为11%、6.6%和3.5%；重复性限为0.035 mg/L、0.028 mg/L和0.052 mg/L；再现性限为0.066 mg/L、0.067 mg/L和0.067 mg/L。

6家实验室分别对硫化物平均测定浓度为1.16 mg/L，加标浓度为0.60 mg/L和2.00 mg/L的统一工业废水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为0.33%~4.0%、0.61%~4.6%和0.60%~5.4%；实验室间相对标准偏差分别为11%、5.0%和5.9%；重复性限为0.070 mg/L、0.13 mg/L和0.25 mg/L；再现性限为0.26 mg/L、0.27 mg/L和0.57 mg/L。

6家实验室分别对硫化物平均测定浓度范围为未检出至3.14 mg/L的当地典型工业废水非统一实际样品进行测定，实验室内相对标准偏差为1.4%~6.9%。

(3)6家实验室分别对硫化物浓度为1.53 mg/L±0.12 mg/L、0.02 mg/L、0.50 mg/L和1.80 mg/L的统一标准样品进行了6次重复测定：相对误差范围分别为：-3.9%~2.3%、-5.0%~15%、-2.9%~5.4%和-4.4%~8.8%，相对误差最终值分别为：-0.40%±4.8%、5.0%±17%、0.062%±6.2%和1.5%±8.6%。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为0.05 mg/L、0.50 mg/L和1.00 mg/L的统一地表水样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为：88.6%~96.7%、81.6%~113%和87.8%~112%，加标回收率最终值分别为：92.5%±7.2%、95.6%±20%和97.3%±17%。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为0.02 mg/L、0.10 mg/L和0.25 mg/L的统一海水样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为：85.4%~100%、81.9%~111%和96.2%~103%，加标回收率最终值分别为：95.0%±10%、99.6%±22%和99.9%±4.8%。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为0.50 mg/L、1.00 mg/L和2.00 mg/L的统一生活污水样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为：83.6%~102%、91.4%~100%和92.6%~108%，加标回收率最终值分别为：95.3%±12%、97.7%±6.6%和99.6%±11%。

6家实验室分别对硫化物平均测定浓度为0.188 mg/L，加标浓度为0.15 mg/L和0.30 mg/L的统一地下水样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为：91.1%~101%和89.9%~101%，加标回收率最终值分别为：95.5%±7.4%和96.6%±7.4%。

6家实验室分别对硫化物平均测定浓度为1.16 mg/L，加标浓度为0.60 mg/L和2.00 mg/L的统一工业废水样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为：90.8%~112%和91.4%~108%，加标回收率最终值分别为：100%±16%和98.6%±12%。

6家实验室分别对硫化物平均测定浓度范围为未检出至1.34 mg/L，加标浓度范围为0.040 mg/L~2.0 mg/L的当地典型工业废水非统一实际样品进行测定，实验室内加标回收率为77.9%~105%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

8 与开题报告的差异说明

无

9 标准征求意见稿技术审查情况

2021年12月7日，生态环境部生态环境监测司组织召开了线上征求意见稿技术审查会，编制组提交了标准征求意见稿和编制说明。专家组经听取了标准编制单位所做的标准征求意见稿及编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- 1、标准编制单位提供的材料齐全、内容较完整；
- 2、标准编制单位对国内外方法标准及文献进行了较为充分的调研；
- 3、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：1、进一步完善编制说明中实验室空白及其他质控指标确定的依据，细化干扰和消除实验的结果说明，进一步调研标准物质的溶剂类型。

- 2、按照HJ 168-2020和HJ 565-2010的要求，对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，编制组根据征求意见稿专家研讨会意见，进一步修改完善了标准征求意见稿和编制说明。

10 标准实施建议

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中硫化物的测定。

本标准检出限为0.005 mg/L，如需测定超低浓度硫化物，或者复杂基质的水样，建议采用其它方法。

11 参考文献

- [1] Lenore S.Clesceri et.al, Standard Methods FOR The Examination of Water and Wastewater: 20th Edition[S].
- [2] Water quality-Determination of dissolved sulfide-Photometric method using methylene blue: ISO 10530:1992 [S].
- [3] Water quality-Determination of easily released sulfide:ISO 13358:1997[S].
- [4] Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides: Distillation:EPA Method 9030B[S].
- [5] Extractable Sulfides:EPA Method 9031[S].
- [6] Titrimetric Procedure for Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides:EPA Method 9034[S].
- [7] Standard Test Method for Sulfide Ion in Water: ASTM D4658:2009 [S].
- [8] Cresser M S, Isaacson P J .Talanta[J].1976, 23(11/ 12):885-888.
- [9] Cresser M S.Anal Chim Acta[J].1976, 85(2):253-259 .
- [10] 李石磊.气相分子吸收光谱法检测气液固三相硫化物的研究[D].合肥: 合肥工业大学硕士论文, 2015.
- [11] 臧平安.气相分子吸收光谱法简介: 全国第九届光谱仪器与分析监测学术研讨会论文集[C]. 北京: 中国仪器仪表学会, 1999: 1-4.
- [12] 何流, 宋国强, 尚吟竹, 等.气相分子吸收光谱法在环境污染物分析中的应用[J].理化检验-化学分册, 2010, 46(6):705-711.
- [13] 国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].第4版.北京: 中国环境科学出版社, 2009:142-285.
- [14] 彭晓.气相分子吸收光谱仪在环境无机物检测中的应用[J].化学工程与装备, 2020, 9:233-234.
- [15] SANZI I, CABREDO S, GALBFIN J .Analy tical Letter[J]. 1992, 25(11):2095-2105.
- [16] SYTY A .Anal Chem[J]. 1979, 51(9):911-914 .
- [17] 李玉璞.水中硫化物分析方法的研究进展[J].科学技术创新, 2020(07):9-11.
- [18] 吴捷.气相分子吸收光谱法测定水中硫化物的影响及干扰因素研究[J].海峡科学, 2018(3):15-18.
- [19] 冯国炜, 马红宇.气相分子吸收光谱法测定污水中硫化物实验探讨[J].辽宁化工, 50(4):581-584.
- [20] 房贤文, 宣肇菲, 石仁德.气相分子吸收光谱法测定水中硫化物[J].青海环境, 2019(4):192-194.
- [21] 阿加尔古丽·赛依提, 施玉格.气相分子吸收光谱法测定地表水中硫化物[J].干旱环境监测, 2017(1):41-48.
- [22] 任朝兴, 王其春, 杨爽.海水中硫化物的气相分子吸收光谱测定法[J].环境与健康杂志, 2020 , 37(1):74-75.
- [23] 贾晓波.气相分子吸收光谱法测定水中硫化物[J]. 山西化工, 2021, 41(2):57-58, 66.
- [24] 臧平安.气相分子吸收光谱法测定水和废水中硫化物[J].宝钢技术, 1997(4):33-37.

- [25] 吴解明, 潘飞飞. 气相分子吸收光谱法测定废水中硫化物[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(2):29-31.
- [26] 连正豪. 气相分子吸收光谱法测定水中硫化物浓度不确定度评定[J]. 环境与发展, 2013, 000(005):155-157.
- [27] 王联社, 周鹏, 郑迪英, 等. 气态-紫外分光光度法测定水和废水中硫化物[J]. 分析化学, 1993, 21(4):425-427.
- [28] 邵鹏, 刘祖强, 尹江伟, 等. 生活饮用水硫化物测定余氯干扰消除方法[J]. 中国卫生检验杂志, 2012(23):3489-3491.
- [29] 王建, 曹民. 气相分子吸收光谱法的新进展[J]. 河南科技, 2018, 000(014): 157-158.

附件一：

方法验证报告

方法名称：水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法

项目主编单位：江西省生态环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心、重庆市生态环境监测中心

验证单位：安徽省生态环境监测中心、山西省生态环境监测和应急保障中心、湖北省生态环境监测中心站、甘肃省酒泉生态环境监测中心、广东省汕头生态环境监测中心站、辽宁省抚顺生态环境监测中心

项目负责人及职称：彭刚华 正高级工程师

通讯地址：大连市沙河口区连山街58号 电话：15904952392

报告编写人及职称：彭晓 工程师

报告日期：2021 年 8 月 30 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析 工作年限
安徽省生态环境监测中心	朱琳	女	39	工程师	化学	14
	徐冬梅	女	37	工程师	化学	13
	朱琦	女	26	助理工程师	环境工程	6
山西省生态环境监测和应急保障中心	张静	女	40	高级工程师	分析化学	14
	常耀卿	女	31	助理工程师	环境工程	6
	郭肖红	女	31	助理工程师	分析化学	3
	宋保良	男	28	助理工程师	应用化学	2
湖北省生态环境监测中心站	游狄杰	男	34	工程师	环境科学	7
	贺小敏	女	39	室主任/高级工程师	食品科学	14
甘肃省酒泉生态环境监测中心	刘晓燕	女	47	高级工程师	法律	27
	文婷	女	34	工程师	化学	6
	袁丽艳	女	42	工程师	环境科学	18
	张耀	男	29	助理工程师	应用化学	6
广东省汕头生态环境监测中心站	陆国永	男	33	工程师	生物化学与分子生物学	8
	薛俊发	男	31	助理工程师	无机化学	1
	刘莺	女	42	高级工程师	分析化学	16
	肖梅玲	女	32	助理工程师	环境工程	3
辽宁省抚顺生态环境监测中心	陈志强	男	37	工程师	分析化学	10

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
安徽省生态环境监测中心	气相分子吸收光谱仪	GMA3202C	07100110A	良好
山西省生态环境监测和应急保障中心	气相分子吸收光谱仪	AJ-3700	13-02	良好
湖北省生态环境监测中心站	气相分子吸收光谱仪	AJ-3700	09-03	良好
甘肃省酒泉生态环境监测中心	气相分子吸收光谱仪	GMA450	14100017A102	良好
广东省汕头生态环境监测中心站	气相分子吸收光谱仪	GMA3380	07200190A	良好
辽宁省抚顺生态环境监测中心	气相分子吸收光谱仪	AJ-3700	09-02	良好

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯度	验证单位
硫化物标准溶液	生态环境部标准样品研究所	/	安徽省生态环境监测中心
盐酸	CNW、2.5	优级纯	
氢氧化钠	科密欧、500 g	优级纯	
硫化物标准溶液	生态环境部标准样品研究所	/	山西省生态环境监测和应急保障中心
盐酸	天津市科密欧化学试剂有限公司	优级纯	
氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司	优级纯	
硫化物标准溶液	生态环境部标准样品研究所	/	湖北省生态环境监测中心站
盐酸	武汉市洪山中南化工试剂有限公司、500 ml	优级纯	
氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司、500 g	优级纯	
乙酸铅棉花	天津傲然精细化工研究所、5 g		
硫化物标准溶液	生态环境部标准样品研究所	/	甘肃省酒泉生态环境监测中心
盐酸	国药集团化学试剂有限公司、500 ml	优级纯	
氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司、500 g	优级纯	
硫化物标准溶液	生态环境部标准样品研究所	/	广东省汕头生态环境监测中心站
盐酸	西陇科学股份有限公司、500 ml	GR	
氢氧化钠	广东光华科技股份有限公司 500 g	AR	
硫化物标准溶液	生态环境部标准样品研究所	/	辽宁省抚顺生态环境监测中心
盐酸	北京化工厂、2500 ml	优级纯	
氢氧化钠	北京化工厂、500 g	分析纯	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

6家实验室对硫化物浓度为0.02 mg/L的空白加标样品，按照样品分析全步骤进行7次平行测定，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）计算方法检出限和测定下限，原始数据见表1-4~表1-9。

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2021年5月

平行样品编号	试样	
测定结果 (mg/L)	1	0.0208
	2	0.0177
	3	0.0192
	4	0.0192
	5	0.0208
	6	0.0177

平行样品编号	试样
7	0.0177
平均值 (mg/L)	0.0190
标准偏差 (mg/L)	0.0014
<i>t</i> 值	3.143
方法检出限 (mg/L)	0.005
测定下限 (mg/L)	0.020

表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 山西省生态环境监测和应急保障中心

测试日期: 2021 年 5 月

平行样品编号	试样	
测定结果 (mg/L)	1	0.0215
	2	0.0203
	3	0.0192
	4	0.0192
	5	0.0180
	6	0.0203
	7	0.0203
平均值 mg/L)	0.0198	
标准偏差 (mg/L)	0.0011	
<i>t</i> 值	3.143	
方法检出限 (mg/L)	0.004	
测定下限 (mg/L)	0.016	

表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 湖北省生态环境监测中心站

测试日期: 2021 年 5 月

平行样品编号	试样	
测定结果 (mg/L)	1	0.0220
	2	0.0226
	3	0.0192
	4	0.0220
	5	0.0226
	6	0.0226

平行样品编号	试样
7	0.0237
平均值 (mg/L)	0.0221
标准偏差 (mg/L)	0.0014
<i>t</i> 值	3.143
方法检出限 (mg/L)	0.005
测定下限 (mg/L)	0.020

表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 甘肃省酒泉生态环境监测中心

测试日期: 2021 年 5 月

平行样品编号	试样	
测定结果 (mg/L)	1	0.0222
	2	0.0222
	3	0.0215
	4	0.0243
	5	0.0232
	6	0.0232
	7	0.0243
平均值 (mg/L)	0.0230	
标准偏差 (mg/L)	0.0011	
<i>t</i> 值	3.143	
方法检出限 (mg/L)	0.005	
测定下限 (mg/L)	0.020	

表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 广东省汕头生态环境监测中心站

测试日期: 2021 年 5 月

平行样品编号	试样	
测定结果 (mg/L)	1	0.0191
	2	0.0181
	3	0.0220

	4	0.0181
	5	0.0181
	6	0.0191
	7	0.0201
平均值 (mg/L)		0.0192
标准偏差 (mg/L)		0.0014
<i>t</i> 值		3.143
方法检出限 (mg/L)		0.005
测定下限 (mg/L)		0.020

表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省抚顺生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.0210
	2	0.0200
	3	0.0210
	4	0.0200
	5	0.0222
	6	0.0200
	7	0.0190
平均值 (mg/L)		0.0205
标准偏差 (mg/L)		0.0015
<i>t</i> 值		3.143
方法检出限 (mg/L)		0.005
测定下限 (mg/L)		0.016

1.3 方法精密度测试数据

按照验证方案选取1.53 mg/L±0.12 mg/L、0.02 mg/L、0.50 mg/L和1.80 mg/L不同浓度的统一标准样品，每个样品平行测定6次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。选取地表水、海水、生活污水、地下水、工业废水统一实际样品，每种类型的样品按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）分别进行低、中、高浓度加标，分别计算不同类型样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。按照开题报告的要求，各验

证单位采集当地典型废水，进行实际样品加标，加标浓度为实际样品的0.5~3倍，分别计算当地典型废水样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。各实验室精密度数据结果见表1-10~表1-15。

表 1-10 精密度测试数据

验证单位: 安徽省生态环境监测中心

测试日期: 2021年5月

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
标准样品 (1.53±0.12)	1.56	1.56	1.56	1.57	1.57	1.57	1.57	0.0055	0.35
标准样品 1(0.02)	0.021	0.018	0.019	0.019	0.021	0.018	0.019	0.0014	7.2
标准样品 2(0.50)	0.498	0.520	0.490	0.500	0.507	0.496	0.502	0.010	2.1
标准样品 3(1.80)	1.82	1.83	1.83	1.84	1.84	1.84	1.83	0.0082	0.45
地表水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
地表水加标 0.05	0.050	0.051	0.050	0.048	0.046	0.045	0.048	0.0024	5.0
地表水加标 0.5	0.565	0.571	0.565	0.569	0.561	0.572	0.567	0.0042	0.74
地表水加标 1.0	1.12	1.12	1.13	1.13	1.11	1.13	1.12	0.0082	0.73
海水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
海水加标 0.02	0.020	0.017	0.020	0.022	0.022	0.019	0.020	0.0019	9.5
海水加标 0.1	0.104	0.109	0.114	0.118	0.106	0.116	0.111	0.0057	5.1
海水加标 0.25	0.263	0.256	0.253	0.259	0.262	0.259	0.259	0.0037	1.4
生活污水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
生活污水加标 0.50	0.485	0.486	0.492	0.479	0.486	0.478	0.484	0.0052	1.1
生活污水加标 1.0	0.990	0.997	1.01	0.994	1.00	0.979	1.00	0.010	1.0
生活污水加标 2.0	2.19	2.13	2.17	2.15	2.21	2.15	2.17	0.029	1.4
地下水	0.218	0.204	0.209	0.204	0.204	0.198	0.206	0.0068	3.3
地下水加标 0.15	0.351	0.366	0.362	0.353	0.354	0.357	0.357	0.0058	1.6
地下水加标 0.30	0.494	0.502	0.515	0.505	0.501	0.492	0.502	0.0083	1.6
工业废水	1.24	1.24	1.23	1.24	1.24	1.24	1.24	0.0041	0.33
工业废水加标 0.6	1.82	1.80	1.79	1.80	1.80	1.79	1.80	0.011	0.61
工业废水加标 2.0	3.39	3.43	3.36	3.45	3.43	3.38	3.41	0.035	1.0
硫铁矿库出水	0.0830	0.0780	0.0800	0.0860	0.0800	0.0810	0.0813	0.0028	3.4
硫铁矿库出水	0.114	0.107	0.114	0.11	0.116	0.114	0.113	0.0033	3.0

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
硫铁矿库出水	0.149	0.151	0.145	0.151	0.149	0.145	0.148	0.0027	1.8

注：ND 为浓度低于检出限；/为该部分无内容或未进行计算。

表 1-11 精密度测试数据

验证单位：山西省生态环境监测和应急保障中心

测试日期：2021 年 5 月

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
标准样品 (1.53±0.12)	1.50	1.49	1.51	1.49	1.51	1.49	1.50	0.0098	0.66
标准样品 1(0.02)	0.022	0.020	0.019	0.019	0.020	0.020	0.020	0.00086	4.3
标准样品 2(0.50)	0.489	0.482	0.491	0.486	0.481	0.485	0.486	0.0039	0.80
标准样品 3(1.80)	1.78	1.79	1.81	1.81	1.81	1.79	1.80	0.013	0.74
地表水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
地表水加标 0.05	0.045	0.043	0.043	0.047	0.045	0.043	0.044	0.0014	3.1
地表水加标 0.5	0.451	0.449	0.453	0.455	0.456	0.456	0.453	0.0029	0.63
地表水加标 1.0	0.912	0.917	0.927	0.920	0.917	0.907	0.917	0.0068	0.75
海水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
海水加标 0.02	0.020	0.020	0.019	0.020	0.019	0.018	0.020	0.00093	4.8
海水加标 0.1	0.102	0.101	0.100	0.100	0.101	0.099	0.100	0.0013	1.3
海水加标 0.25	0.247	0.248	0.249	0.248	0.248	0.247	0.248	0.00075	0.30
生活污水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
生活污水加标 0.50	0.480	0.477	0.466	0.484	0.486	0.484	0.480	0.0074	1.5
生活污水加标 1.0	0.968	0.966	0.970	0.965	0.970	0.950	0.965	0.0075	0.78
生活污水加标 2.0	1.96	1.95	1.93	1.91	1.89	1.86	1.92	0.038	2.0
地下水	0.210	0.208	0.203	0.205	0.211	0.211	0.208	0.0033	1.6
地下水加标 0.15	0.350	0.354	0.347	0.340	0.341	0.340	0.345	0.0059	1.7
地下水加标 0.30	0.482	0.480	0.480	0.476	0.476	0.472	0.478	0.0037	0.77
工业废水	1.21	1.21	1.21	1.22	1.21	1.22	1.21	0.0052	0.43
工业废水加标 0.6	1.80	1.84	1.78	1.83	1.81	1.81	1.81	0.021	1.2
工业废水加标 2.0	3.28	3.28	3.26	3.25	3.23	3.27	3.26	0.019	0.60
焦化厂出口	0.0022	0.0022	0.0022	0.0023	0.0026	0.0024	0.0023	0.00016	6.9
焦化厂出口加标 0.05	0.0547	0.0547	0.0509	0.0484	0.0520	0.0472	0.0513	0.0031	6.1

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
焦化厂出口加标 0.5	0.518	0.517	0.503	0.483	0.468	0.450	0.490	0.028	5.6
焦化厂出口加标 1.0	1.01	0.993	0.976	0.976	0.961	0.958	0.979	0.020	2.0
药厂出口	0.026	0.026	0.025	0.026	0.026	0.025	0.026	0.00054	2.1
药厂出口加标 0.5	0.477	0.466	0.455	0.517	0.462	0.457	0.472	0.023	4.9
药厂出口加标 1.0	1.01	0.993	0.976	0.976	0.961	0.958	0.979	0.020	2.0

注：“ND”为浓度低于检出限；“/”为该部分无内容或未进行计算。

表 1-12 精密度测试数据

验证单位: 湖北省生态环境监测中心站

测试日期: 2021 年 5 月

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
标准样品 (1.53±0.12)	1.30	1.49	1.55	1.58	1.60	1.62	1.52	0.12	7.8
标准样品 1(0.02)	0.024	0.023	0.022	0.022	0.023	0.023	0.023	0.00074	3.3
标准样品 2(0.50)	0.509	0.527	0.548	0.534	0.521	0.524	0.527	0.013	2.5
标准样品 3(1.80)	1.89	1.96	1.92	1.99	2.01	2.01	1.96	0.050	2.5
地表水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
地表水加标 0.05	0.049	0.048	0.050	0.048	0.049	0.049	0.048	0.00075	1.6
地表水加标 0.5	0.500	0.472	0.484	0.471	0.486	0.483	0.483	0.011	2.2
地表水加标 1.0	0.958	0.948	0.953	0.946	0.930	0.910	0.941	0.018	1.9
海水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
海水加标 0.02	0.022	0.018	0.016	0.016	0.015	0.015	0.017	0.022	15
海水加标 0.1	0.104	0.117	0.113	0.118	0.108	0.103	0.111	0.0065	5.9
海水加标 0.25	0.244	0.239	0.245	0.244	0.237	0.234	0.241	0.0045	1.9
生活污水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
生活污水加标 0.50	0.487	0.458	0.465	0.502	0.495	0.489	0.482	0.017	3.6
生活污水加标 1.0	1.04	0.992	0.924	0.986	1.08	1.00	1.00	0.053	5.3
生活污水加标 2.0	1.96	1.92	1.91	1.98	2.03	2.28	2.01	0.14	6.8
地下水	0.166	0.165	0.166	0.169	0.167	0.167	0.167	0.0014	0.82

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
地下水加标 0.15	0.316	0.329	0.316	0.304	0.308	0.294	0.311	0.012	3.9
地下水加标 0.30	0.463	0.476	0.477	0.467	0.468	0.475	0.471	0.0058	1.2
工业废水	1.05	0.980	1.02	1.04	1.07	1.10	1.04	0.041	4.0
工业废水加标 0.6	1.65	1.58	1.77	1.63	1.76	1.73	1.69	0.078	4.6
工业废水加标 2.0	2.95	3.03	3.04	2.72	2.80	2.69	2.87	0.16	5.4
焦化废水	1.34	1.32	1.35	1.31	1.33	1.30	1.33	0.019	1.4
焦化废水加标 0.6	2.09	1.99	1.92	1.89	1.93	1.90	1.95	0.076	3.9
焦化废水加标 2.0	3.16	3.19	3.19	3.10	3.14	3.07	3.14	0.049	1.6

注：“ND”为浓度低于检出限；“/”为该部分无内容或未进行计算。

表 1-13 精密度测试数据

验证单位：甘肃省酒泉生态环境监测中心

测试日期：2021年5月

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
标准样品 (1.53±0.12)	1.51	1.55	1.49	1.51	1.54	1.52	1.52	0.022	1.4
标准样品 1(0.02)	0.022	0.022	0.022	0.024	0.023	0.023	0.023	0.0010	4.4
标准样品 2(0.50)	0.492	0.497	0.510	0.513	0.511	0.519	0.507	0.010	2.0
标准样品 3(1.80)	1.90	1.83	1.85	1.85	1.83	1.82	1.85	0.029	1.6
地表水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
地表水加标 0.05	0.051	0.051	0.046	0.045	0.044	0.044	0.047	0.0034	7.3
地表水加标 0.5	0.409	0.394	0.411	0.415	0.405	0.413	0.408	0.0076	1.9
地表水加标 1.0	0.867	0.874	0.911	0.857	0.884	0.876	0.878	0.018	2.1
海水	ND	ND	ND	ND	ND	0.0230	ND	/	/
海水加标 0.02	0.018	0.019	0.020	0.018	0.019	0.021	0.019	0.0014	7.5
海水加标 0.1	0.089	0.087	0.077	0.076	0.080	0.076	0.081	0.0058	7.1
海水加标 0.25	0.249	0.253	0.258	0.252	0.238	0.242	0.249	0.0074	3.0
生活污水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
生活污水加标 0.50	0.418	0.423	0.412	0.420	0.427	0.407	0.418	0.0073	1.7
生活污水加标 1.0	0.922	0.927	0.886	0.916	0.912	0.920	0.914	0.015	1.6
生活污水加标 2.0	1.87	1.90	1.86	1.82	1.76	1.90	1.85	0.054	2.9

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
地下水	0.139	0.165	0.160	0.227	0.183	0.165	0.173	0.030	17
地下水加标 0.15	0.334	0.344	0.300	0.300	0.328	0.311	0.320	0.019	5.8
地下水加标 0.30	0.472	0.505	0.44	0.528	0.415	0.438	0.466	0.044	9.3
工业废水	1.23	1.19	1.21	1.25	1.15	1.27	1.22	0.043	3.6
工业废水加标 0.6	1.77	1.78	1.73	1.65	1.82	1.82	1.76	0.064	3.7
工业废水加标 2.0	3.12	3.24	3.20	2.93	3.26	3.19	3.16	0.12	3.8
含硫废水	0.045	0.052	0.050	0.047	0.049	0.050	0.049	0.003	5.3
含硫废水加标 0.05	0.085	0.090	0.083	0.085	0.087	0.096	0.088	0.005	5.3

注：“ND”为浓度低于检出限；“/”为该部分无内容或未进行计算。

表 1-14 精密度测试数据

验证单位：广东省汕头生态环境监测中心站

测试日期：2021年5月

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
标准样品 (1.53±0.12)	1.51	1.49	1.51	1.44	1.44	1.44	1.47	0.035	2.4
标准样品 1(0.02)	0.021	0.018	0.019	0.018	0.018	0.023	0.020	0.021	10
标准样品 2(0.50)	0.493	0.476	0.495	0.485	0.494	0.494	0.490	0.0076	1.5
标准样品 3(1.80)	1.72	1.72	1.72	1.71	1.71	1.71	1.72	0.0055	0.32
地表水	0.017	0.016	0.014	0.014	0.014	0.016	0.015	0.0013	8.6
地表水加标 0.05	0.054	0.063	0.064	0.056	0.059	0.064	0.060	0.0042	7.0
地表水加标 0.5	0.473	0.479	0.510	0.492	0.509	0.480	0.491	0.016	3.3
地表水加标 1.0	0.984	0.955	1.03	1.01	1.01	0.947	0.989	0.033	3.4
海水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
海水加标 0.02	0.017	0.022	0.018	0.017	0.020	0.019	0.019	0.0019	9.9
海水加标 0.1	0.098	0.105	0.095	0.091	0.098	0.095	0.097	0.0047	4.8
海水加标 0.25	0.250	0.259	0.246	0.247	0.236	0.258	0.249	0.0085	3.4
生活污水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
生活污水加标 0.50	0.510	0.503	0.501	0.515	0.525	0.495	0.508	0.011	2.1
生活污水加标 1.0	1.04	0.968	1.02	0.931	0.986	1.01	0.993	0.039	4.0
生活污水加标 2.0	1.98	1.93	2.14	2.14	2.07	1.95	2.03	0.095	4.7

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
地下水	0.210	0.206	0.209	0.205	0.205	0.208	0.207	0.0021	1.0
地下水加标 0.15	0.345	0.351	0.353	0.349	0.353	0.351	0.350	0.0030	0.86
地下水加标 0.30	0.501	0.494	0.496	0.493	0.485	0.502	0.495	0.0062	1.2
工业废水	1.21	1.22	1.22	1.22	1.22	1.23	1.22	0.0063	0.52
工业废水加标 0.6	1.87	1.89	1.88	1.92	1.90	1.88	1.89	0.018	0.95
工业废水加标 2.0	3.16	3.06	3.01	3.06	3.07	3.03	3.07	0.051	1.7
污水厂进水	0.910	0.922	0.917	0.970	0.938	1.02	0.946	0.042	4.4
污水厂进水加标 0.5	1.42	1.42	1.46	1.44	1.45	1.47	1.44	0.021	1.5
污水厂进水加标 1.0	1.97	1.84	2.00	2.03	2.04	1.88	1.96	0.083	4.2
污水厂进水加标 2.0	2.78	2.95	2.98	2.95	2.88	2.86	2.90	0.075	2.6

注：“ND”为浓度低于检出限；“/”为该部分无内容或未进行计算。

表 1-15 精密度测试数据

验证单位：辽宁省抚顺生态环境监测中心

测试日期：2021年5月

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
标准样品 (1.53±0.12)	1.56	1.60	1.58	1.52	1.56	1.56	1.56	0.027	1.7
标准样品 1(0.02)	0.020	0.020	0.022	0.020	0.022	0.021	0.021	0.0010	4.7
标准样品 2(0.50)	0.490	0.495	0.487	0.488	0.496	0.489	0.491	0.0038	0.77
标准样品 3(1.80)	1.81	1.84	1.80	1.79	1.80	1.80	1.81	0.018	1.0
地表水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
地表水加标 0.05	0.045	0.044	0.044	0.050	0.045	0.044	0.045	0.0023	5.2
地表水加标 0.5	0.484	0.497	0.487	0.473	0.47	0.494	0.484	0.011	2.3
地表水加标 1.0	1.04	1.05	0.985	1.01	0.974	0.974	1.01	0.033	3.3
海水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
海水加标 0.02	0.018	0.020	0.020	0.018	0.020	0.018	0.019	0.0011	5.8
海水加标 0.1	0.098	0.097	0.098	0.099	0.097	0.097	0.098	0.00082	0.84
海水加标 0.25	0.252	0.252	0.255	0.256	0.255	0.254	0.254	0.0017	0.66
生活污水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
生活污水加标 0.50	0.473	0.502	0.485	0.499	0.485	0.468	0.485	0.014	2.8
生活污水加标 1.0	1.04	0.986	0.981	1.01	0.964	0.977	0.993	0.028	2.8

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
生活污水加标 2.0	1.92	1.98	2.00	1.95	1.96	1.96	1.96	0.027	1.4
地下水	0.171	0.166	0.167	0.169	0.169	0.172	0.169	0.0023	1.3
地下水加标 0.15	0.307	0.311	0.307	0.303	0.299	0.307	0.306	0.0041	1.4
地下水加标 0.30	0.459	0.450	0.453	0.458	0.466	0.467	0.459	0.0068	1.5
工业废水	1.04	1.06	1.05	1.05	1.04	1.05	1.05	0.0075	0.72
工业废水加标 0.6	1.67	1.66	1.66	1.66	1.59	1.63	1.65	0.030	1.8
工业废水加标 2.0	2.96	2.99	3.03	3.15	3.07	3.15	3.06	0.080	2.6
石油二厂废水	0.252	0.247	0.246	0.246	0.252	0.255	0.250	0.0038	1.5
石油二厂废水加标 0.2	0.447	0.448	0.448	0.458	0.456	0.460	0.453	0.0058	1.3

注：“ND”为浓度低于检出限；“/”为该部分无内容或未进行计算。

1.4 方法正确度测试数据

按照验证方案选取1.53 mg/L±0.12 mg/L、0.02 mg/L、0.50 mg/L和1.80 mg/L不同浓度的统一标准样品，每个样品平行测定6次，分别计算不同浓度样品的平均值、相对误差等各项参数。选取地表水、海水、生活污水、地下水、工业废水统一样品，每种类型的样品按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）分别进行低、中、高浓度加标，分别计算不同类型样品的平均值、加标回收率等各项参数。按照开题报告的要求，各验证单位采集当地典型废水，进行实际样品加标，加标浓度为实际样品的0.5~3倍，分别计算当地典型废水样品的平均值、加标回收率等各项参数。各实验室正确度数据结果见表1-16~表1-21。

表 1-16 标准样品测试数据

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2021年5月

平行号	标准样品				
	标准样品 (1.53 mg/L±0.12 mg/L)	标准样品 1 (0.02 mg/L)	标准样品 2 (0.50 mg/L)	标准样品 3 (1.80 mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	1.56	0.021	0.498	1.82
	2	1.56	0.018	0.520	1.83
	3	1.56	0.019	0.490	1.83
	4	1.57	0.019	0.500	1.84
	5	1.57	0.021	0.507	1.84
	6	1.57	0.018	0.496	1.84
平均值 (mg/L)	1.57	0.019	0.502	1.83	

平行号	标准样品			
	标准样品 (1.53 mg/L ± 0.12 mg/L)	标准样品 1 (0.02 mg/L)	标准样品 2 (0.50 mg/L)	标准样品 3 (1.80 mg/L)
浓度 (mg/L)	1.53	0.0200	0.500	1.80
相对误差 (%)	2.3	-5.0	0.37	1.9

表 1-17 标准样品测试数据

验证单位: 山西省生态环境监测和应急保障中心

测试日期: 2021 年 5 月

平行号	标准样品				
	标准样品 (1.53 mg/L ± 0.12 mg/L)	标准样品 1 (0.02 mg/L)	标准样品 2 (0.50 mg/L)	标准样品 3 (1.80 mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	1.50	0.022	0.489	1.78
	2	1.49	0.020	0.482	1.79
	3	1.51	0.019	0.491	1.81
	4	1.49	0.019	0.486	1.81
	5	1.51	0.020	0.481	1.81
	6	1.49	0.020	0.485	1.79
平均值 (mg/L)	1.50	0.020	0.486	1.80	
浓度 (mg/L)	1.53	0.020	0.500	1.80	
相对误差 (%)	-2.1	0	2.9	0	

表 1-18 标准样品测试数据

验证单位: 湖北省生态环境监测中心站

测试日期: 2021 年 5 月

平行号	标准样品				
	标准样品 (1.53 mg/L ± 0.12 mg/L)	标准样品 1 (0.02 mg/L)	标准样品 2 (0.50 mg/L)	标准样品 3 (1.80 mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	1.30	0.024	0.509	1.89
	2	1.49	0.023	0.527	1.96
	3	1.55	0.022	0.548	1.92
	4	1.58	0.022	0.534	1.99
	5	1.60	0.023	0.521	2.01

平行号		标准样品			
		标准样品 (1.53 mg/L ± 0.12 mg/L)	标准样品 1 (0.02 mg/L)	标准样品 2 (0.50 mg/L)	标准样品 3 (1.80 mg/L)
	6	1.62	0.023	0.524	2.01
平均值 (mg/L)		1.52	0.023	0.527	1.96
浓度 (mg/L)		1.53	0.020	0.500	1.80
相对误差 (%)		-0.44	15	5.4	8.8

表 1-19 标准样品测试数据

验证单位: 甘肃省酒泉生态环境监测中心

测试日期: 2021 年 5 月

平行号		标准样品			
		标准样品 (1.53 mg/L ± 0.12 mg/L)	标准样品 1 (0.02 mg/L)	标准样品 2 (0.50 mg/L)	标准样品 3 (1.80 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	1.51	0.022	0.492	1.90
	2	1.55	0.022	0.497	1.83
	3	1.49	0.022	0.510	1.85
	4	1.51	0.024	0.513	1.85
	5	1.54	0.023	0.511	1.83
	6	1.52	0.023	0.519	1.82
平均值 (mg/L)		1.52	0.023	0.507	1.85
浓度 (mg/L)		1.53	0.0200	0.500	1.80
相对误差 (%)		-0.44	15	1.4	2.6

表 1-20 标准样品测试数据

验证单位: 广东省汕头生态环境监测中心站

测试日期: 2021 年 5 月

平行号		标准样品			
		标准样品 (1.53 mg/L ± 0.12 mg/L)	标准样品 1 (0.02 mg/L)	标准样品 2 (0.50 mg/L)	标准样品 3 (1.80 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	1.51	0.021	0.493	1.72
	2	1.49	0.018	0.476	1.72
	3	1.51	0.019	0.495	1.72

平行号		标准样品			
		标准样品 (1.53 mg/L ± 0.12 mg/L)	标准样品 1 (0.02 mg/L)	标准样品 2 (0.50 mg/L)	标准样品 3 (1.80 mg/L)
	4	1.44	0.018	0.485	1.71
	5	1.44	0.018	0.494	1.71
	6	1.44	0.023	0.494	1.71
平均值 (mg/L)		1.47	0.020	0.490	1.72
浓度 (mg/L)		1.53	0.020	0.500	1.80
相对误差 (%)		-3.9	0	-2.1	-4.4

表 1-21 标准样品测试数据

验证单位: 辽宁省抚顺生态环境监测中心

测试日期: 2021 年 5 月

平行号		标准样品			
		标准样品 (1.53 mg/L ± 0.12 mg/L)	标准样品 1 (0.02 mg/L)	标准样品 2 (0.50 mg/L)	标准样品 3 (1.80 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	1.56	0.020	0.490	1.81
	2	1.60	0.020	0.495	1.84
	3	1.58	0.022	0.487	1.80
	4	1.52	0.020	0.488	1.79
	5	1.56	0.022	0.496	1.80
	6	1.56	0.021	0.489	1.80
平均值 (mg/L)		1.56	0.021	0.491	1.81
浓度 (mg/L)		1.53	0.020	0.500	1.80
相对误差 (%)		2.2	5.0	-1.8	0.37

表 1-22 实际样品加标测试数据

验证单位: 安徽省生态环境监测中心

测试日期: 2021 年 5 月

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
地表水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
地表水加标 0.05	0.050	0.051	0.050	0.048	0.046	0.045	0.048	0.050	96.7

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
地表水加标 0.5	0.565	0.571	0.565	0.569	0.561	0.572	0.567	0.500	113
地表水加标 1.0	1.12	1.12	1.13	1.13	1.11	1.13	1.12	1.00	112
海水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
海水加标 0.02	0.020	0.017	0.020	0.022	0.022	0.019	0.020	0.020	100
海水加标 0.1	0.104	0.109	0.114	0.118	0.106	0.116	0.111	0.100	111
海水加标 0.25	0.263	0.256	0.253	0.259	0.262	0.259	0.259	0.250	103
生活污水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
生活污水加标 0.50	0.485	0.486	0.492	0.479	0.486	0.478	0.484	0.500	96.9
生活污水加标 1.0	0.990	0.997	1.01	0.994	1.00	0.979	1.00	1.00	99.5
生活污水加标 2.0	2.19	2.13	2.17	2.15	2.21	2.15	2.17	2.00	108
地下水	0.218	0.204	0.209	0.204	0.204	0.198	0.206	/	/
地下水加标 0.15	0.351	0.366	0.362	0.353	0.354	0.357	0.357	0.150	101
地下水加标 0.30	0.494	0.502	0.515	0.505	0.501	0.492	0.502	0.300	98.4
工业废水	1.24	1.24	1.23	1.24	1.24	1.24	1.24	/	/
工业废水加标 0.6	1.82	1.80	1.79	1.80	1.80	1.79	1.80	0.600	93.6
工业废水加标 2.0	3.39	3.43	3.36	3.45	3.43	3.38	3.41	2.00	108
硫铁矿库出水	0.083	0.078	0.080	0.086	0.080	0.081	0.081	/	/
硫铁矿库出水	0.114	0.107	0.114	0.110	0.116	0.114	0.113	0.040	77.9
硫铁矿库出水	0.149	0.151	0.145	0.151	0.149	0.145	0.148	0.080	83.8

注：“ND”为浓度低于检出限；“/”为该部分无内容或未进行计算。

表 1-23 实际样品加标测试数据

验证单位：山西省生态环境监测和应急保障中心

测试日期：2021年5月

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
地表水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
地表水加标 0.05	0.045	0.043	0.043	0.047	0.045	0.043	0.044	0.050	88.6
地表水加标 0.5	0.451	0.449	0.453	0.455	0.456	0.456	0.453	0.500	90.7
地表水加标 1.0	0.912	0.917	0.927	0.92	0.917	0.907	0.92	1.00	91.7

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
海水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
海水加标 0.02	0.020	0.020	0.019	0.020	0.019	0.018	0.020	0.020	97.8
海水加标 0.1	0.102	0.101	0.0996	0.0996	0.101	0.0985	0.100	0.100	100
海水加标 0.25	0.247	0.248	0.249	0.248	0.248	0.247	0.248	0.250	99.1
生活污水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
生活污水加标 0.50	0.480	0.477	0.466	0.484	0.486	0.484	0.480	0.500	95.9
生活污水加标 1.0	0.968	0.966	0.970	0.965	0.970	0.950	0.96	1.00	96.5
生活污水加标 2.0	1.96	1.95	1.93	1.91	1.89	1.86	1.92	2.00	95.8
地下水	0.210	0.208	0.203	0.205	0.211	0.211	0.208	/	/
地下水加标 0.15	0.350	0.354	0.347	0.340	0.341	0.340	0.345	0.150	91.6
地下水加标 0.30	0.482	0.480	0.480	0.476	0.476	0.472	0.478	0.300	89.9
工业废水	1.21	1.21	1.21	1.22	1.21	1.22	1.21	/	/
工业废水加标 0.6	1.80	1.84	1.78	1.83	1.81	1.81	1.81	0.600	99.7
工业废水加标 2.0	3.28	3.28	3.26	3.25	3.23	3.27	3.26	2.00	102
焦化厂出口	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
焦化厂出口加标 0.05	0.0547	0.0547	0.0509	0.0484	0.0520	0.0472	0.051	0.050	98.0
焦化厂出口加标 0.5	0.518	0.517	0.503	0.483	0.468	0.450	0.490	0.500	97.5
焦化厂出口加标 1.0	1.01	0.993	0.976	0.976	0.961	0.958	0.979	1.00	97.7
药厂出口	0.026	0.026	0.025	0.026	0.026	0.025	0.026	/	/
药厂出口加标 0.5	0.477	0.466	0.455	0.517	0.462	0.457	0.472	0.500	89.3
药厂出口加标 1.0	1.01	0.993	0.976	0.976	0.961	0.958	0.979	1.00	95.3

注：“ND”为浓度低于检出限；“/”为该部分无内容或未进行计算。

表 1-24 实际样品加标测试数据

验证单位: 湖北省生态环境监测中心站

测试日期: 2021 年 5 月

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
地表水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
地表水加标 0.05	0.049	0.048	0.050	0.048	0.049	0.049	0.048	0.050	96.6
地表水加标 0.5	0.500	0.472	0.484	0.471	0.486	0.483	0.483	0.500	93.8
地表水加标 1.0	0.958	0.948	0.953	0.946	0.930	0.910	0.941	1.00	92.7
海水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
海水加标 0.02	0.022	0.018	0.016	0.016	0.015	0.015	0.017	0.020	85.5
海水加标 0.1	0.104	0.117	0.113	0.118	0.108	0.103	0.111	0.100	94.5
海水加标 0.25	0.244	0.239	0.245	0.244	0.237	0.234	0.241	0.250	89.8
生活污水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
生活污水加标 0.50	0.487	0.458	0.465	0.502	0.495	0.489	0.482	0.500	96.4
生活污水加标 1.0	1.04	0.992	0.924	0.986	1.08	1.00	1.00	1.00	98.9
生活污水加标 2.0	1.96	1.92	1.91	1.98	2.03	2.28	2.01	2.00	100
地下水	0.166	0.165	0.166	0.169	0.167	0.167	0.167	/	/
地下水加标 0.15	0.316	0.329	0.316	0.304	0.308	0.294	0.311	0.150	96.3
地下水加标 0.30	0.463	0.476	0.477	0.467	0.468	0.475	0.471	0.300	101
工业废水	1.05	0.980	1.02	1.04	1.07	1.10	1.04	/	/
工业废水加标 0.6	1.65	1.58	1.77	1.63	1.76	1.73	1.69	0.600	107
工业废水加标 2.0	2.95	3.03	3.04	2.72	2.80	2.69	2.87	2.00	91.4
焦化废水	1.34	1.32	1.35	1.31	1.33	1.30	1.33	/	/
焦化废水加标 0.6	2.09	1.99	1.92	1.89	1.93	1.90	1.95	0.600	105
焦化废水加标 2.0	3.16	3.19	3.19	3.10	3.14	3.07	3.14	2.00	90.8

注：“ND”为浓度低于检出限；“/”为该部分无内容或未进行计算。

表 1-25 实际样品加标测试数据

验证单位：甘肃省酒泉生态环境监测中心

测试日期：2021年5月

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
地表水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
地表水加标 0.05	0.051	0.051	0.046	0.045	0.044	0.044	0.047	0.050	93.4

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
地表水加标 0.5	0.409	0.394	0.411	0.415	0.405	0.413	0.408	0.500	81.6
地表水加标 1.0	0.867	0.874	0.911	0.857	0.884	0.876	0.878	1.00	87.8
海水	ND	ND	ND	ND	ND	0.0230	ND	/	/
海水加标 0.02	0.018	0.019	0.020	0.018	0.019	0.021	0.019	0.020	96.5
海水加标 0.1	0.0890	0.0871	0.0770	0.0761	0.0798	0.0761	0.081	0.100	80.9
海水加标 0.25	0.249	0.253	0.258	0.252	0.238	0.242	0.249	0.250	99.5
生活污水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
生活污水加标 0.50	0.418	0.423	0.412	0.420	0.427	0.407	0.418	0.500	83.6
生活污水加标 1.0	0.922	0.927	0.886	0.916	0.912	0.920	0.914	1.00	91.4
生活污水加标 2.0	1.87	1.90	1.86	1.82	1.76	1.90	1.85	2.00	92.6
地下水	0.139	0.165	0.160	0.227	0.183	0.165	0.173	/	/
地下水加标 0.15	0.334	0.344	0.300	0.300	0.328	0.311	0.320	0.150	97.6
地下水加标 0.30	0.472	0.505	0.44	0.528	0.415	0.438	0.466	0.300	97.7
工业废水	1.23	1.19	1.21	1.25	1.15	1.27	1.22	/	/
工业废水加标 0.6	1.77	1.78	1.73	1.65	1.82	1.82	1.76	0.600	90.8
工业废水加标 2.0	3.12	3.24	3.20	2.93	3.26	3.19	3.16	2.00	97.0
焦化废水	1.34	1.32	1.35	1.31	1.33	1.30	1.33	/	/
焦化废水加标 0.6	2.09	1.99	1.92	1.89	1.93	1.90	1.95	0.600	105
焦化废水加标 2.0	3.16	3.19	3.19	3.10	3.14	3.07	3.14	2.00	90.8

注：“ND”为浓度低于检出限；“/”为该部分无内容或未进行计算。

表 1-26 实际样品加标测试数据

验证单位：广东省汕头生态环境监测中心站

测试日期：2021年5月

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
地表水	0.017	0.016	0.014	0.014	0.014	0.016	0.015	/	/
地表水加标 0.05	0.054	0.063	0.064	0.056	0.059	0.064	0.060	0.050	89.1
地表水加标 0.5	0.473	0.479	0.510	0.492	0.509	0.480	0.491	0.500	95.0
地表水加标 1.0	0.984	0.955	1.03	1.01	1.01	0.947	0.989	1.00	97.4

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
海水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
海水加标 0.02	0.017	0.022	0.018	0.017	0.020	0.019	0.019	0.020	94.8
海水加标 0.1	0.0978	0.105	0.0949	0.0910	0.0978	0.0949	0.0969	0.100	96.9
海水加标 0.25	0.250	0.259	0.246	0.247	0.236	0.258	0.249	0.250	99.7
生活污水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
生活污水加标 0.50	0.510	0.503	0.501	0.515	0.525	0.495	0.508	0.500	102
生活污水加标 1.0	1.04	0.968	1.02	0.931	0.986	1.01	0.993	1.00	99.3
生活污水加标 2.0	1.98	1.93	2.14	2.14	2.07	1.95	2.03	2.00	102
地下水	0.210	0.206	0.209	0.205	0.205	0.208	0.207	/	/
地下水加标 0.15	0.345	0.351	0.353	0.349	0.353	0.351	0.350	0.150	95.5
地下水加标 0.30	0.501	0.494	0.496	0.493	0.485	0.502	0.495	0.300	96.0
工业废水	1.21	1.22	1.22	1.22	1.22	1.23	1.22	/	/
工业废水加标 0.6	1.87	1.89	1.88	1.92	1.90	1.88	1.89	0.600	112
工业废水加标 2.0	3.16	3.06	3.01	3.06	3.07	3.03	3.07	2.00	92.3
污水厂进水	0.910	0.922	0.917	0.970	0.938	1.02	0.95	/	/
污水厂进水加标 0.5	1.42	1.42	1.46	1.44	1.45	1.47	1.44	0.500	99.5
污水厂进水加标 1.0	1.97	1.84	2.00	2.03	2.04	1.88	1.96	1.00	101
污水厂进水加标 2.0	2.78	2.95	2.98	2.95	2.88	2.86	2.90	2.00	97.7

注：“ND”为浓度低于检出限；“/”为该部分无内容或未进行计算。

表 1-27 实际样品加标测试数据

验证单位：辽宁省抚顺生态环境监测中心

测试日期：2021年5月

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
地表水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
地表水加标 0.05	0.045	0.044	0.044	0.050	0.045	0.044	0.045	0.050	90.7
地表水加标 0.5	0.484	0.497	0.487	0.473	0.47	0.494	0.484	0.500	96.8

样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
地表水加标 1.0	1.04	1.05	0.985	1.01	0.974	0.974	1.01	1.00	101
海水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
海水加标 0.02	0.018	0.020	0.020	0.018	0.020	0.018	0.019	0.018	95.0
海水加标 0.1	0.0980	0.0970	0.0980	0.0990	0.0970	0.0970	0.0977	0.100	97.7
海水加标 0.25	0.252	0.252	0.255	0.256	0.255	0.254	0.254	0.250	102
生活污水	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
生活污水加标 0.50	0.473	0.502	0.485	0.499	0.485	0.468	0.485	0.500	97.1
生活污水加标 1.0	1.04	0.986	0.981	1.01	0.964	0.977	0.993	1.00	99.3
生活污水加标 2.0	1.92	1.98	2.00	1.95	1.96	1.96	1.96	2.00	98.1
地下水	0.171	0.166	0.167	0.169	0.169	0.172	0.169	/	/
地下水加标 0.15	0.307	0.311	0.307	0.303	0.299	0.307	0.306	0.150	91.1
地下水加标 0.30	0.459	0.450	0.453	0.458	0.466	0.467	0.459	0.300	96.6
工业废水	1.04	1.06	1.05	1.05	1.04	1.05	1.05	/	/
工业废水加标 0.6	1.67	1.66	1.66	1.66	1.59	1.63	1.65	0.600	99.4
工业废水加标 2.0	2.96	2.99	3.03	3.15	3.07	3.15	3.06	2.00	101
石油二厂废水	0.252	0.247	0.246	0.246	0.252	0.255	0.250	/	/
石油二厂废水加标 0.2	0.447	0.448	0.448	0.458	0.456	0.460	0.453	0.200	102

注：“ND”为浓度低于检出限；“/”为该部分无内容或未进行计算。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

表2-1为6家实验室方法检出限、测定下限汇总表。

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样		
	检出限 (mg/L)	比值 (测定均值/计算检出限)	测定下限 (mg/L)
1	0.005	3.80	0.020
2	0.004	4.95	0.016
3	0.005	4.42	0.020

实验室号	试样		
	检出限 (mg/L)	比值 (测定均值/计算检出限)	测定下限 (mg/L)
4	0.005	4.60	0.020
5	0.005	3.84	0.020
6	0.004	4.10	0.016
最终值	0.005	/	0.020

结论：在没有离群值的情况下，6家实验室的方法检出限为0.004 mg/L~0.005 mg/L之间，测定浓度均值与计算检出限的比值在3.80~4.60之间，加标浓度合理。6家实验室的仪器检出限在0.003 mg/L~0.005 mg/L之间。选取检出限最大值为方法检出限，检出限的4倍为测定下限，本标准测定的硫化物方法检出限为0.005 mg/L，测定下限分别为0.020 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

表2-2~表2-7为6家实验室方法精密度方法验证数据汇总情况。

表 2-2 精密度测试数据汇总表

实验室号	标准样品											
	1.53 mg/L ± 0.12 mg/L			0.02 mg/L			0.50 mg/L			1.80 mg/L		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
1	1.57	0.0055	0.35	0.019	0.0014	7.2	0.502	0.010	2.1	1.83	0.0082	0.45
2	1.50	0.0098	0.66	0.020	0.00086	4.3	0.486	0.0039	0.80	1.80	0.013	0.74
3	1.52	0.12	7.8	0.023	0.00074	3.3	0.527	0.013	2.5	1.96	0.050	2.5
4	1.52	0.022	1.4	0.023	0.0010	4.4	0.507	0.010	2.0	1.85	0.029	1.6
5	1.47	0.035	2.4	0.020	0.0020	10	0.490	0.0076	1.5	1.72	0.0055	0.32
6	1.56	0.027	1.7	0.021	0.0010	4.7	0.491	0.0038	0.77	1.81	0.018	0.97
\bar{x} (mg/L)	1.52			0.021			0.500			1.83		
S' (mg/L)	0.036			0.0015			0.015			0.081		
RSD' (%)	2.4			7.2			3.1			4.4		
重复性限 (mg/L)	0.15			0.003			0.025			0.071		
再现性限 (mg/L)	0.17			0.005			0.049			0.24		

表 2-3 精密度测试数据汇总表

实验室号	地表水								
	浓度 1 (0.05 mg/L)			浓度 2 (0.50 mg/L)			浓度 3 (1.00 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
1	0.048	0.0024	5.0	0.567	0.010	2.1	1.12	0.0082	0.73
2	0.044	0.0014	3.1	0.453	0.0029	0.63	0.917	0.0068	0.75
3	0.048	0.00075	1.6	0.483	0.011	2.2	0.941	0.018	1.9
4	0.047	0.0034	7.3	0.408	0.0076	1.9	0.878	0.018	2.1
5	0.060	0.0042	7.0	0.491	0.016	3.3	0.989	0.033	3.4
6	0.045	0.0023	5.2	0.484	0.011	2.3	1.01	0.033	3.3
\bar{x} (mg/L)	0.049			0.481			0.976		
S' (mg/L)	0.006			0.0522			0.086		
RSD' (%)	12			11			8.8		
重复性限 (mg/L)	0.008			0.029			0.063		
再现性限 (mg/L)	0.017			0.15			0.25		

表 2-4 精密度测试数据汇总表

实验室号	海水								
	浓度 1 (0.02 mg/L)			浓度 2 (0.50 mg/L)			浓度 3 (1.00 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
1	0.020	0.0019	9.5	0.111	0.0057	5.1	0.259	0.0037	1.4
2	0.020	0.00093	4.8	0.100	0.0013	1.3	0.248	0.00075	0.30
3	0.017	0.0025	15	0.111	0.0065	5.9	0.241	0.0045	1.9
4	0.019	0.0014	7.5	0.0809	0.0058	7.1	0.249	0.0074	3.0
5	0.019	0.0019	9.9	0.0969	0.0047	4.8	0.249	0.0085	3.4
6	0.019	0.0011	5.8	0.0977	0.00082	0.84	0.254	0.0017	0.66
\bar{x} (mg/L)	0.019			0.100			0.250		
S' (mg/L)	0.0010			0.011			0.0061		
RSD' (%)	5.0			11			2.5		
重复性限 (mg/L)	0.005			0.013			0.015		

实验室号	海水								
	浓度 1 (0.02 mg/L)			浓度 2 (0.50 mg/L)			浓度 3 (1.00 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
再现性限 (mg/L)	0.005			0.033			0.022		

表 2-5 精密度测试数据汇总表

实验室号	生活污水								
	浓度 1 (0.50 mg/L)			浓度 2 (1.00 mg/L)			浓度 3 (2.00 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
1	0.484	0.0052	1.1	0.995	0.010	1.0	2.17	0.029	1.4
2	0.480	0.0074	1.5	0.965	0.0075	0.78	1.92	0.038	2.0
3	0.482	0.0174	3.6	1.00	0.053	5.3	2.01	0.14	6.8
4	0.418	0.0073	1.7	0.914	0.015	1.6	1.85	0.054	2.9
5	0.508	0.0109	2.1	0.993	0.039	4.0	2.03	0.095	4.7
6	0.485	0.0135	2.8	0.993	0.028	2.8	1.96	0.027	1.4
\bar{x} (mg/L)	0.476			0.977			1.99		
S' (mg/L)	0.030			0.034			0.11		
RSD' (%)	6.4			3.4			5.5		
重复性限 (mg/L)	0.031			0.085			0.21		
再现性限 (mg/L)	0.0090			0.12			0.36		

表 2-6 精密度测试数据汇总表

实验室号	地下水								
	浓度 1 (0.20 mg/L)			浓度 2 (0.30 mg/L)			浓度 3 (0.50 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
1	0.206	0.0068	3.3	0.357	0.0058	1.6	0.502	0.0083	1.6
2	0.208	0.0033	1.6	0.345	0.0059	1.7	0.478	0.0037	0.77
3	0.167	0.0014	0.82	0.311	0.012	3.9	0.471	0.0058	1.2
4	0.173	0.030	17	0.320	0.019	5.8	0.466	0.044	9.3

实验室号	地下水								
	浓度 1 (0.20 mg/L)			浓度 2 (0.30 mg/L)			浓度 3 (0.50 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
5	0.207	0.0021	1.0	0.350	0.0030	0.86	0.495	0.0062	1.2
6	0.169	0.0023	1.3	0.306	0.0041	1.4	0.459	0.0068	1.5
\bar{x} (mg/L)	0.188			0.332			0.478		
S' (mg/L)	0.021			0.022			0.017		
RSD' (%)	11			6.6			3.5		
重复性限 (mg/L)	0.035			0.028			0.052		
再现性限 (mg/L)	0.066			0.067			0.067		

表 2-7 精密度测试数据汇总表

实验室号	工业废水								
	浓度 1 (1.2 mg/L)			浓度 2 (1.8 mg/L)			浓度 3 (3.2 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
1	1.24	0.0041	0.33	1.80	0.011	0.61	3.41	0.035	1.0
2	1.21	0.0052	0.43	1.81	0.021	1.2	3.26	0.019	0.60
3	1.04	0.041	4.0	1.69	0.078	4.6	2.87	0.16	5.4
4	1.22	0.043	3.6	1.76	0.064	3.7	3.16	0.12	3.8
5	1.22	0.0063	0.52	1.89	0.018	0.95	3.07	0.051	1.7
6	1.05	0.0075	0.72	1.65	0.030	1.8	3.06	0.080	2.6
\bar{x} (mg/L)	1.16			1.77			3.14		
S' (mg/L)	0.091			0.089			0.18		
RSD' (%)	7.9			5.0			5.9		
重复性限 (mg/L)	0.070			0.13			0.25		
再现性限 (mg/L)	0.26			0.27			0.57		

结论：6家实验室分别对硫化物浓度为1.53 mg/L±0.12 mg/L、0.02 mg/L、0.50 mg/L和1.80 mg/L的统一标准样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：0.35%~7.8%、3.3%~10%、

0.77%~2.5%和0.32%~2.5%；实验室间相对偏差分别为：2.4%、7.2%、3.1%和4.4%；重复性限分别为0.15 mg/L、0.003 mg/L、0.025 mg/L和0.071 mg/L；再现性限分别为0.17 mg/L、0.005 mg/L、0.049 mg/L和0.24 mg/L。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为0.05 mg/L、0.50 mg/L和1.00 mg/L的统一地表水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.6%~7.3%、0.63%~3.3%和0.73%~3.4%；实验室间相对标准偏差分别为12%、11%和8.8%；重复性限为0.008 mg/L、0.029 mg/L和0.063 mg/L；再现性限为0.017 mg/L、0.15 mg/L和0.25 mg/L。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为0.02 mg/L、0.10 mg/L和0.25 mg/L的统一海水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为4.8%~15%、0.84%~7.1%和0.30%~3.4%；实验室间相对标准偏差分别为5.0%、11%和2.5%；重复性限为0.005 mg/L、0.013 mg/L和0.015 mg/L；再现性限为0.005 mg/L、0.033 mg/L和0.022 mg/L。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为0.50 mg/L、1.00 mg/L和2.00 mg/L的统一生活污水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.1%~3.6%、0.78%~5.3%和1.4%~6.8%；实验室间相对标准偏差分别为6.4%、3.4%和5.5%；重复性限为0.031 mg/L、0.085 mg/L和0.21 mg/L；再现性限为0.090 mg/L、0.12 mg/L和0.36 mg/L。

6家实验室分别对硫化物平均测定浓度为0.188 mg/L，加标浓度为0.15 mg/L和0.30 mg/L的统一地下水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为0.82%~17%、0.86%~5.8%和0.77%~9.3%；实验室间相对标准偏差分别为11%、6.6%和3.5%；重复性限为0.035 mg/L、0.028 mg/L和0.052 mg/L；再现性限为0.066 mg/L、0.067 mg/L和0.067 mg/L。

6家实验室分别对硫化物平均测定浓度为1.16 mg/L，加标浓度为0.60 mg/L和2.00 mg/L的统一工业废水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为0.33%~4.0%、0.61%~4.6%和0.60%~5.4%；实验室间相对标准偏差分别为11%、5.0%和5.9%；重复性限为0.070 mg/L、0.13 mg/L和0.25 mg/L；再现性限为0.26 mg/L、0.27 mg/L和0.57 mg/L。

表 2-8 当地典型工业废水精密度测试数据汇总表

实验室号	样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	硫铁矿库出水	0.083	0.078	0.080	0.086	0.080	0.081	0.081	0.0028	3.4
	硫铁矿库出水加标 1	0.114	0.107	0.114	0.11	0.116	0.114	0.113	0.0033	3.0
	硫铁矿库出水加标 2	0.149	0.151	0.145	0.151	0.149	0.145	0.148	0.0027	1.8
2	焦化厂出口	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—
	焦化厂出口加标 0.05	0.055	0.055	0.051	0.048	0.052	0.047	0.052	0.0031	6.1
	焦化厂出口加标 0.5	0.518	0.517	0.503	0.483	0.468	0.450	0.490	0.028	5.6
	焦化厂出口加标 1.0	1.01	0.993	0.976	0.976	0.961	0.958	0.979	0.020	2.0
	药厂出口	0.026	0.026	0.025	0.026	0.026	0.025	0.026	0.00054	2.1
	药厂出口加标 0.5	0.477	0.466	0.455	0.517	0.462	0.457	0.472	0.023	4.9
	药厂出口加标 1.0	1.01	0.993	0.976	0.976	0.961	0.958	0.979	0.020	2.0

实验室号	样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
3	焦化废水	1.34	1.32	1.35	1.31	1.33	1.30	1.33	0.019	1.4
	焦化废水加标 0.6	2.09	1.99	1.92	1.89	1.93	1.90	1.95	0.076	3.9
	焦化废水加标 2.0	3.16	3.19	3.19	3.10	3.14	3.07	3.14	0.049	1.6
4	含硫废水	0.045	0.052	0.050	0.047	0.049	0.050	0.049	0.003	5.3
	含硫废水加标 0.50	0.085	0.090	0.083	0.085	0.087	0.096	0.088	0.005	5.3
5	污水厂进水	0.910	0.922	0.917	0.970	0.938	1.02	0.946	0.042	4.4
	污水厂进水加标 0.5	1.42	1.42	1.46	1.44	1.45	1.47	1.44	0.021	1.5
	污水厂进水加标 1.0	1.97	1.84	2.00	2.03	2.04	1.88	1.96	0.083	4.2
	污水厂进水加标 2.0	2.78	2.95	2.98	2.95	2.88	2.86	2.90	0.075	2.6
6	石油二厂废水	0.252	0.247	0.246	0.246	0.252	0.255	0.250	0.0038	1.5
	石油二厂废水加标 0.2	0.447	0.448	0.448	0.458	0.456	0.460	0.453	0.0058	1.3

结论：6家实验室采集当地典型工业废水进行加标测定，废水类型涵盖硫铁矿库废水、焦化废水、医药企业废水、石化企业废水、污水厂废水，实验室内相对标准偏差为1.4%~6.9%。

2.3 方法正确度数据汇总

表2-9~表2-11为实验室正确度数据汇总：

表 2-9 标准样品测试数据汇总表

实验室号	标准样品							
	标准样品 (1.53 mg/L ± 0.12 mg/L)		标准样品 1 (0.02 mg/L)		标准样品 2 (0.50 mg/L)		标准样品 3 (1.80 mg/L)	
	\bar{x}_i (mg/L)	REi (%)	\bar{x}_i (mg/L)	REi (%)	\bar{x}_i (mg/L)	REi (%)	\bar{x}_i (mg/L)	REi (%)
1	1.57	2.3	0.019	-5.0	0.502	0.37	1.83	1.9
2	1.50	-2.1	0.020	0	0.486	-2.9	1.80	0
3	1.52	-0.44	0.023	15	0.527	5.4	1.96	8.8
4	1.52	-0.44	0.023	15	0.507	1.4	1.85	2.6
5	1.47	-3.9	0.020	0	0.490	-2.1	1.72	-4.4
6	1.56	2.2	0.021	5.0	0.491	-1.8	1.81	0.37
\overline{RE} (%)	-0.4		5.0		0.062		1.5	
S_{RE} (%)	2.4		8.4		3.1		4.3	

结论：6家实验室分别对硫化物浓度为 1.53 mg/L ± 0.12 mg/L、0.02 mg/L、0.50 mg/L 和 1.80 mg/L 的统一标准样品进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为：-3.9%~2.3%、-5.0%~

15%、-2.9%~5.4%和-4.4%~8.8%，相对误差最终值分别为： $-0.40\% \pm 4.8\%$ 、 $5.0\% \pm 17\%$ 、 $0.062\% \pm 6.2\%$ 和 $1.5\% \pm 8.6\%$ 。

表 2-10 实际样品加标测试数据汇总表

实验 室号	地表水 1	地表水 2	地表水 3	海水 1	海水 2	海水 3	生活污 水 1	生活污 水 2	生活污 水 3	地下水 1	地下水 2	工业废 水 1	工业废 水 2
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	96.7	113	112	100	111	103	96.9	99.5	108	101	98.4	93.6	108
2	88.6	90.7	91.7	97.8	100	99.1	95.9	96.5	95.8	91.6	89.9	99.7	102
3	96.7	96.5	94.1	85.4	111	96.2	96.5	100	101	96.3	101	107	91.4
4	93.4	81.6	87.8	96.3	80.9	99.5	83.6	91.4	92.6	97.6	97.7	90.8	97.0
5	89.1	95.0	97.4	94.8	96.9	99.7	102	99.3	102	95.5	96.0	112	92.3
6	90.7	96.8	101	95.0	97.7	102	97.1	99.3	98.1	91.1	96.6	99.4	101
\bar{P} (%)	92.5	95.6	97.3	95.0	99.6	99.9	95.3	97.7	99.6	95.5	96.6	100	98.6
$S_{\bar{P}}$ (%)	3.6	10	8.5	5.0	11	2.4	6.2	3.3	5.4	3.7	3.7	8.0	6.3

结论：6家实验室分别对硫化物加标浓度为 0.05 mg/L、0.50 mg/L 和 1.00 mg/L 的统一地表水样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为：88.6%~96.7%、81.6%~113%和 87.8%~112%，加标回收率最终值分别为： $92.5\% \pm 7.2\%$ 、 $95.6\% \pm 20\%$ 和 $97.3\% \pm 17\%$ 。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为 0.02 mg/L、0.10 mg/L 和 0.25 mg/L 的统一海水样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为：85.4%~100%、81.9%~111%和 96.2%~103%，加标回收率最终值分别为： $95.0\% \pm 10\%$ 、 $99.6\% \pm 22\%$ 和 $99.9\% \pm 4.8\%$ 。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为 0.50 mg/L、1.00 mg/L 和 2.00 mg/L 的统一生活污水样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为：83.6%~102%、91.4%~100%和 92.6%~108%，加标回收率最终值分别为： $95.3\% \pm 12\%$ 、 $97.7\% \pm 6.6\%$ 和 $99.6\% \pm 11\%$ 。

6家实验室分别对硫化物平均测定浓度为 0.188 mg/L，加标浓度为 0.15 mg/L 和 0.30 mg/L 的统一地下水样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为：91.1%~101%和 89.9%~101%，加标回收率最终值分别为： $95.5\% \pm 7.4\%$ 和 $96.6\% \pm 7.4\%$ 。

6家实验室分别对硫化物平均测定浓度为 1.16 mg/L，加标浓度为 0.60 mg/L 和 2.00 mg/L 的统一工业废水样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为：90.8%~112%和 91.4%~108%，加标回收率最终值分别为： $100\% \pm 16\%$ 和 $98.6\% \pm 12\%$ 。

表 2-11 当地典型工业废水正确度测试数据汇总表

实验室号	样品浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	硫铁矿库出水	0.083	0.078	0.080	0.086	0.080	0.081	0.081	/	/
	硫铁矿库出水加标 1	0.114	0.107	0.114	0.11	0.116	0.114	0.113	0.040	77.9
	硫铁矿库出水加标 2	0.149	0.151	0.145	0.151	0.149	0.145	0.148	0.080	83.8
2	焦化厂出口	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/
	焦化厂出口加标 0.05	0.055	0.055	0.051	0.048	0.052	0.047	0.051	0.050	98.0
	焦化厂出口加标 0.5	0.518	0.517	0.503	0.483	0.468	0.450	0.490	0.500	97.5
	焦化厂出口加标 1.0	1.01	0.993	0.976	0.976	0.961	0.958	0.979	1.00	97.7
	药厂出口	0.026	0.026	0.025	0.026	0.026	0.025	0.026	/	
	药厂出口加标 0.5	0.477	0.466	0.455	0.517	0.462	0.457	0.472	0.500	89.3
	药厂出口加标 1.0	1.01	0.993	0.976	0.976	0.961	0.958	0.979	1.00	95.3
3	焦化废水	1.34	1.32	1.35	1.31	1.33	1.30	1.33	/	/
	焦化废水加标 0.6	2.09	1.99	1.92	1.89	1.93	1.90	1.95	0.60	105
	焦化废水加标 2.0	3.16	3.19	3.19	3.10	3.14	3.07	3.14	2.00	90.8
4	含硫废水	0.045	0.052	0.050	0.047	0.049	0.050	0.05	/	/
	含硫废水加标 0.50	0.085	0.090	0.083	0.085	0.087	0.096	0.09	0.05	78
5	污水厂进水	0.910	0.922	0.917	0.970	0.938	1.02	0.95	/	/
	污水厂进水加标 0.5	1.42	1.42	1.46	1.44	1.45	1.47	1.44	0.50	99.5
	污水厂进水加标 1.0	1.97	1.84	2.00	2.03	2.04	1.88	1.96	1.0	101
	污水厂进水加标 2.0	2.78	2.95	2.98	2.95	2.88	2.86	2.90	2.0	97.7
6	石油二厂废水	0.252	0.247	0.246	0.246	0.252	0.255	0.250	/	/
	石油二厂废水加标 0.2	0.447	0.448	0.448	0.458	0.456	0.460	0.453	0.2	102

注：“ND”为浓度低于检出限；“/”为该部分无内容或未进行计算。

结论：6家实验室采集当地典型工业废水废水进行加标测定，废水类型涵盖硫铁矿库废水、焦化废水、医药企业废水、石化企业废水、污水厂废水，实验室内加标回收率为77.9%~105%。

2.4 校准控制指标汇总

表 2-12 校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定相对误差	空白吸光度值
1	0.9996	6%	0.0004~0.0016
	0.9996	6%	
2	0.9996	0.8%	0.0005~0.0015
3	0.9995	-3.1%	0.0002~0.0005
	0.9995	-1.3%	
	0.9995	-0.62%	
4	0.9996	4.0%	0.0003~0.0016
5	0.9999	0.2%	0.0001~0.0006
6	0.9995	0.025%	0.0010~0.0026

结论：6家实验室校准曲线斜率在 0.9995~0.9999 之间，中间点浓度测定偏差在-3.1%~6.0% 之间，空白吸光度值在 0.0001~0.0026 之间。

3 方法验证结论

(1) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍，数据归纳总结时，对部分数据有效位数进行了修约。

(2) 6家实验室验证结果表明，硫化物的方法检出限为 0.005 mg/L，测定下限为 0.020 mg/L。6家实验室对硫化物浓度为 1.53 mg/L±0.12 mg/L、0.02 mg/L、0.50 mg/L、1.80 mg/L 的统一标准样品分别进行测定，重复性限为 0.003 mg/L~0.15 mg/L；再现性限为 0.005 mg/L~0.24 mg/L；6家实验室对地表水低、中、高不同浓度加标的地表水、海水、地下水、生活污水、工业废水样品进行测定：重复性限为 0.003 mg/L~0.25 mg/L；再现性限为 0.005 mg/L~0.57 mg/L。6家实验室对硫化物浓度为 1.53 mg/L±0.12 mg/L、0.02 mg/L、0.50 mg/L、1.80 mg/L 的统一标准样品分别进行测定，相对误差最终值为-0.40%±4.8%~5.0%±17%；对加标浓度为 0.02 mg/L~2.0 mg/L 的实际样品加标测试，加标回收率最终值为：99.6%±22%~100%±16%。

从方法验证结果可以看出，方法检出限为 0.005 mg/L，满足目前我国各类环境质量和排放标准中，硫化物最低的标准限值为 0.005 mg/L，本方法各项特性指标均达到预期要求。

(3) 6家实验室达到的方法质控指标范围，如表 3-1~表 3-3 所示。实验室内相对标准偏差为 0.30%~17%，实验室间相对标准偏差为 2.4%~11%；标准样品相对误差为-5.0%~15%，实验室间加标回收率为 77.9%~113%。

表 3-1 方法精密度测试数据汇总结论

水样类型	样品浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	平均值 (mg/L)	实验室内相对标准偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
标准样品 (1.53 mg/L ±0.12mg/L)	1.53± 0.12	/	1.52	0.35~7.8	2.4	0.15	0.17
标准样品 1 (0.02mg/L)	0.02	/	0.021	3.3~10	7.2	0.003	0.005
标准样品 2 (0.50mg/L)	0.50	/	0.500	0.77~2.5	3.1	0.025	0.049
标准样品 3 (1.80mg/L)	1.80	/	1.82	0.32~2.5	4.4	0.071	0.24
地表水	ND	0.050	0.049	1.6~7.3	12	0.008	0.017
		0.500	0.481	0.63~3.3	11	0.029	0.15
		1.00	0.976	0.73~3.4	8.8	0.063	0.25
海水	ND	0.02	0.019	4.8~15	5.0	0.005	0.005
		0.1	0.100	0.84~7.1	11	0.013	0.033
		0.25	0.250	0.30~3.4	2.5	0.015	0.022
生活污水	ND	0.50	0.476	1.1~3.6	6.4	0.031	0.090
		1.0	0.977	0.78~5.3	3.4	0.085	0.12
		2.0	1.99	1.4~6.8	5.5	0.21	0.36
地下水	0.188	/	0.188	0.82~17	11	0.035	0.066
		0.15	0.332	0.86~5.8	6.6	0.028	0.067
		0.3	0.478	0.77~9.3	3.5	0.052	0.067
工业废水	1.16	/	1.16	0.33~4.0	7.9	0.070	0.26
		0.6	1.77	0.61~4.6	5.0	0.13	0.27
		2.0	3.14	0.60~5.4	5.9	0.25	0.57
当地典型工业废水	ND~1.34	0.5~3 倍	/	1.4~6.9	/	/	/

注：“ND”为浓度低于检出限；“/”为该部分无内容或未进行计算。

表 3-2 标准样品测试数据汇总结论

样品	样品浓度 (mg/L)	平均值 (mg/L)	\overline{RE} (%)	$S_{\overline{RE}}$ (%)	相对误差最终值 (%)
标准样品 (1.53 mg/L ±0.12mg/L)	1.53±0.12	1.52	-0.40	2.4	-0.40±4.8
标准样品 1	0.02	0.021	5.0	8.4	5.0±17

样品	样品浓度 (mg/L)	平均值 (mg/L)	\overline{RE} (%)	$S_{\overline{RE}}$ (%)	相对误差最终值 (%)
(0.02mg/L)					
标准样品 2 (0.50mg/L)	0.50	0.500	0.062	3.1	0.062±6.2
标准样品 3 (1.80mg/L)	1.80	1.82	1.5	4.3	1.5±8.6

表 3-3 方法正确度测试数据汇总表

水样类型	样品浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	\overline{P} (%)	$S_{\overline{P}}$ (%)	加标回收率最终值 (%)
地表水	ND	0.050	88.6~96.7	92.5	3.6	92.5±7.2
		0.500	81.6~113	95.6	10	95.6±20
		1.00	87.8~112	97.3	8.5	97.3±17
海水	ND	0.02	85.4~100	95.0	5.0	95.0±10
		0.1	81.9~111	99.6	11	99.6±22
		0.25	96.2~103	99.9	2.4	99.9±4.8
生活污水	ND	0.50	83.6~102	95.3	6.2	95.3±12
		1.0	91.4~100	97.7	3.3	97.7±6.6
		2.0	92.6~108	99.6	5.4	99.6±11
地下水	0.188	0.15	91.1~101	95.5	3.7	95.5±7.4
		0.3	89.9~101	96.6	3.7	96.6±7.4
工业废水	1.16	0.6	90.8~112	100	8	100±16
		2.0	91.4~108	98.6	6.3	98.6±12
当地典型工业废水	ND~1.34	0.5~3 倍	77.9~105	/	/	/
注：“ND”为浓度低于检出限；“/”为该部分无内容或未进行计算。						