

附件 7

《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法 (征求意见稿)》编制说明

《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》

标准编制组

二〇二〇年三月

项目名称：水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法

项目统一编号：2014-41

承担单位：大连市生态环境事务服务中心

编制组主要成员：李玉璞、刘景泰、张吉喆、付晓燕、李翔宇

环境标准研究所技术管理负责人：李旭华 余若桢

生态环境监测司项目负责人：孙娟

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.....	2
2.1	硫化物的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3	现行亚甲基蓝分光光度法测定硫化物的实施情况和存在的问题.....	5
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关标准分析方法比较.....	5
3.3	水质硫化物分析方法研究现状.....	6
3.4	国内外相关标准分析方法与本标准关系.....	7
4	标准修订的基本原则和技术路线.....	7
4.1	标准修订的基本原则.....	7
4.2	标准修订的技术路线.....	7
5	方法研究报告.....	8
5.1	方法研究的目标.....	8
5.2	术语和定义.....	9
5.3	方法原理.....	9
5.3	干扰和消除.....	9
5.4	试剂和材料.....	11
5.5	仪器和设备.....	14
5.6	样品.....	15
5.7	分析步骤.....	21
5.8	结果计算与表示.....	24
5.9	检出限、精密度和准确度.....	25
5.10	质量保证和质量控制.....	35
5.11	注意事项.....	36
5.12	附录 A 硫化物标准溶液的配制.....	36
6	方法验证.....	38
6.1	方法验证要求.....	38
6.2	方法验证过程.....	40
7	对专家意见的落实情况.....	42
7.1	标准开题论证会专家意见及落实情况.....	42
7.2	标准中期论证会专家意见及落实情况.....	43
8	与开题报告的差异说明.....	44
9	参考文献.....	45
附	方法验证报告.....	46
1	原始测试数据.....	47
2	方法验证数据汇总.....	60
3	方法验证结论.....	66

《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法（征求意见稿）》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2014年7月原国家环境保护部办公厅下达了《关于开展2014年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函[2014] 411号）国家环保标准制订计划，要求修订《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（GB/T 16489-1996），项目统一编号为2014-41，由大连市生态环境事务服务中心承担该标准的修订工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2014年7月，原大连市环境监测中心在接到《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》国家环保标准修订任务后，立即成立标准修订编制小组，小组成员包括有多年从事硫化物分析及研究的技术人员和熟悉标准制修订工作的人员。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2014年7月至8月，本标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（公告2006年 第41号）的相关规定，查询和搜集国内外相关标准和文献资料，确立建立新标准的指导思想，对现有各种方法和监测工作需求开展广泛而深入的调查研究，对比、筛选后初步提出工作方案和标准研究技术路线，并形成开题报告和标准草案，制订初步的实验方案。

1.2.3 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

2014年12月，由原环境保护部科技标准司在大连组织召开了标准开题论证会，标准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，认为标准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选择覆盖环境质量标准和污染物排放标准浓度范围的地表水、地下水、温泉水和有代表性的5~6类企业（硫酸厂、炼焦煤气厂、化工、金属冶炼）样品进行方法验证；②针对浓度较高的样品应减小取样量以保证测定值在曲线范围内；③对原标准修订的内容应开展相关实验；④对实验装置进行改进；⑤根据多家实验室验证结果，确定质量控制指标要求；⑥通过实验确定干扰消除内容；⑦增加可溶性硫化物测定内容，删除沉淀分离法。

1.2.4 开展实验研究工作，组织方法验证

标准编制组根据开题论证会确定的技术方案和论证意见，开展课题实验研究工作，对方法各项技术参数和条件进行优化实验，确定具体的标准方法技术细节及检出限、测定下限、

实验室内的精密度等方法特性指标、质控指标，在此基础上编写方法标准草案和编制说明。

1.2.5 组织专家进行中期论证，确定方法验证方案

2017年7月8日，在大连进行了标准修订的中期论证会，组织专家论证。专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和标准编制说明及方法验证方案介绍，经质询、讨论，形成如下意见：① 编制说明中补充地方水中硫化物控制标准，补充干扰实验数据，实验室内补充典型工业废水实验数据；补充取样量为200 ml后的方法性能实验数据（检出限、精密度、准确度）；补充修订的主要技术内容及其依据。② 标准文本增加规范性引用文件；完善方法原理的表述；将标准溶液标定过程加入规范性附录；修改计算公式；增加实验室空白和全程序空白。③ 每个实验室用两种浓度的空白加标样品和一种浓度的标准样品进行验证，同时各实验室选择当地典型的、有代表性的实际样品进行方法验证。

1.2.6 组织方法验证、编写标准征求意见稿和编制说明

2017年8月至2018年7月，标准编制组组织6家有资质的实验室对该方法的适用性进行了方法验证，并编写了方法验证报告。

标准编制组于2018年9月编制完成并提交标准征求意见稿、编制说明及方法验证报告，待公开征求意见并上报生态环境监测司和生态环境部环境标准研究所。

1.2.7 组织标准征求意见前论证会，形成征求意见稿

2018年9月12日，在北京进行了标准征求意见前的论证会，组织专家论证。专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和标准编制说明及方法验证方案介绍，经质询、讨论，形成如下意见：① 编制说明中补充经过前处理的干扰试验数据；补充平行双样的控制指标依据；补充实验室内标准样品的试验数据。② 文本前言增加质量保证和质量控制、废物处理的内容，并完善相关章节；完善样品采集和保存内容；完善关于可溶性硫化物的相关内容；完善标准曲线绘制和计算公式相关内容。③ 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2 标准修订的必要性分析

2.1 硫化物的环境危害

天然水中不常含有硫化物，地下水（特别是温泉水）及生活污水，通常含有硫化物，如硫磺泉等。当大量生活污水排入水系或下水道，由于含硫有机物受微生物作用而分解出硫化物，所释出的硫化氢是造成管道维修工人丧命的主要祸魁。某些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，亦可发现含硫化物。在厌氧菌的作用下，硫酸盐亦可还原成硫化物。

水中存在的硫化物，包括溶解性的 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} ，存在于悬浮物中的可溶性硫化物、酸可溶性金属硫化物，以及未电离的有机、无机类硫化物。当用絮凝和沉淀法把悬浮固体除去之后，剩余的为溶解的硫化物。通常所测定的水中硫化物系指溶解的 H_2S 和 S^{2-} ，以及酸溶

性金属硫化物。

水中的硫化物易逸散于空气中，产生臭味，且毒性很大。它可与人体细胞色素、氧化酶及该类物质中的二硫键（-S-S-）作用，影响细胞氧化过程，造成细胞组织缺氧，危及人的生命。水中硫化氢可消耗水中氧气，致水生生物死亡。硫化氢除自身能腐蚀金属外，还可被污水中的微生物氧化成硫酸，进而腐蚀下水道等。因此，硫化物是水体污染的一项重要指标。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

水质监测项目根据水体功能和污染源的类型不同而不尽相同，由于硫化物毒性很大，因而硫化物是水体污染的一项重要指标物。准确、快速测定环境中硫化物含量具有现实意义，能够更好地为环境保护及环境治理工作提供真实可靠的科学依据。

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—1992）、《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）等相关环保标准中涉及硫化物指标，具体标准限值见表 1。

全国各地方的控制排放标准中，涉及硫化物指标的具体标准限值见表2。

表1 相关环保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（单位：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	
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
				≤1.0				
农田灌溉水质标准	GB 5084-1992	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	GB18918-2002	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	GB18486-2001	硫化物		1.0				
化学合成类制药 工业水污染物排 放标准	GB21904-2008	硫化物	现有企业和新建企业	1.0				

续表

标准名称	标准编号	污染物项目	浓度限值 (单位: mg/L)		
		特别排放值	1.0		
陶瓷工业污染物排放标准	GB25464-2010	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	GB25465-2010	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	GB5466-2010	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	GB25467-2010	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

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, 现行标准中《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) 中 I 类水质的硫化物浓度限值不能高于 0.005 mg/L; 《海水质量标准》(GB 3097-1997) 中 I 类水质的硫化物浓度限值不能高于 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限值不能高于 0.05 mg/L, 其他标准限值均在 0.2 mg/L~2.0 mg/L 之间。现行方法的检出限和测定下限不能够满足以上标准的限值要求。

2.3 现行亚甲基蓝分光光度法测定硫化物的实施情况和存在的问题

《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(GB/T 16489-1996)的原理是样品经酸化,硫化物转化成硫化氢,用氮气将硫化氢吹出,转移到盛乙酸锌-乙酸钠溶液的吸收显色管中,与N,N-二甲基对苯二胺和硫酸铁铵反应生成蓝色络合物亚甲基蓝,在665 nm处比色测定。此标准发布于1996年,该方法对实验条件要求不高,普通实验室即可进行,适于手工操作。但经过多年的实践,很多使用人员发现标准中存在问题:方法检出限不能满足地下水检测要求;方法的回收率不高,重复性不好;标准溶液配制、实验用水的制备、标准曲线的制备较为繁琐;缺少“质量控制和质量保证”等内容,此标准的使用已经不能满足当前环境监测和管理的需要。

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

(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硫化物,样品采集后用硫酸处理,使硫化锌转变为硫化氢,经一定浓度的氢氧化钠吸收液收集后,再用流动注射方法测定。

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

(3) 《Water quality— Determination of easily released sulfide》(ISO 13358-1997)^[3]是使用亚甲基蓝光度法测定水质易释放硫化物,此方法不用过滤,加入抗坏血酸固定,再滴入加有pH=4的钛酸盐缓冲液,氮气吹30 min,用乙酸锌溶液吸收,加显色剂10 min后比色。测定范围为0.04 mg/L~1.5 mg/L。

(4) EPA Method 9030B 《Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides: Distillation》^[4],此方法仅提供硫化物半定量测定,主要测定液态、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硫化氢气体经氮气导入乙酸锌吸收液吸收,是一种前处理方法。

(5) EPA Method 9031 《Extractable Sulfides》^[5]使用碘量法测定油类、土壤以及无法用EPA Method 9030方法处理的基体中的硫化物,该方法测定固体样品中硫化物的测定下限为1 mg/kg。

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

(7) 《Standard Test Method for Sulfide Ion in Water》(ASTM D4658-2009)^[7]方法中,使用离子选择性电极测定水质中硫化物,测定范围0.04 mg/L~4000 mg/L。

3.2 国内相关标准分析方法比较

国内水中硫化物的相关分析方法的比较见表3。

表 3 国内硫化物相关分析方法的比较

方法名称	方法原理	适用范围	检出限	测定范围或测定上限
《水质硫化物的测定亚甲基蓝分光光度法》(GB/T 16489-1996)	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	0.005 mg/L	测定上限 0.700 mg/L
《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 (202.6 nm)	0.02~10 mg/L (202.6 nm); 500 mg/L (228.2 nm)
方法名称	方法原理	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)	硫化氢吸收显色剂	地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水和工业废水	0.004 mg/L	0.008-25 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	0.016-2.0mg/L
《海洋监测规范 第5部分: 沉积物分析》(GB 17378.5-2007)	亚甲基蓝分光光度法(酸化-蒸馏-吸收)	海洋沉积物	/	/
《海洋监测规范 第4部分: 海水分析》(GB 17378.4-2007)	亚甲基蓝分光光度法(酸化-吹气-吸收)	大洋、近岸、河口水体	/	≤10ug/L
《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		>1mg/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》(GB11941-1989)	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》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	

3.3 水质硫化物分析方法研究现状

近年来,水中硫化物的测定技术取得了可喜的发展,无论是样品预处理还是测定方法都日趋完善。在测定方法方面,各种联用技术得到较广泛的应用,如:FIA-化学发光法、FIA-电化学法、离子色谱-电化学法等,这些方法的应用与发展不仅提高了测定方法的灵敏度和选择性,同时也提高了操作自动化程度。在普遍采用的分析方法中,关于硫化物的测定分析方法有许多种,离子选择电极法适用于现场采样测定;气相分子吸收光谱法、薄膜扩散技术和流动注射法需要使用大型仪器,设备复杂昂贵,且长期需要技术人员调试和维护,在我国不具有广泛适用性;碘量法的检出限较高,适用于分析硫化物浓度比较高的的样品;直接显色分光光度法操作过程繁琐,误差较大,使用较少;亚甲基蓝分光光度法因为具有灵敏度高,简单,快速等优点得到了广泛的应用。

目前有许多文献报道了对该方法的改进。申志香^[8]、李晓^[9]等均通过实验比对，提出了使用避光冷藏保存的方式来提高硫化物标准溶液的稳定性；王娟^[10]、赵永志^[11]、黄兰芳^[12]、吴柳^[13]等采用2%氢氧化钠溶液作吸收液，效果要优于乙酸锌-乙酸钠吸收液；招丽香^[14]等不仅用2%氢氧化钠溶液作吸收液，还对“酸化-吹气-吸收”装置进行了改进，取得了较好的加标回收率；陆劲松^[15]、黄敏^[16]通过实验证明使用盐酸替代磷酸作酸化剂，可避免吸收瓶壁附着物生成，提高硫化物的吸收率；徐菊芳^[17]、祁娟娟^[18]等对酸化-吹气-吸收装置进行了改进，使其结构更简单，操作更简便、快速，吹气吸收效果更好；王屹^[19]、王伟^[20]、台明青^[21]等提出了“酸化-蒸馏-吸收”，操作简便，加标回收率高。

3.4 国内外相关标准分析方法与本标准关系

因为沉淀分离法不符合方法原理要求，而且遇到干扰无法去除，硫化物也会损失无法全量导入，结果会受影响，且国内外相关标准分析方法已无沉淀分离法，所以本次修订删除相关内容；根据《海洋监测规范 第5部分：沉积物分析》（GB 17378.5-2007）和《环境监测分析方法》（城乡建设环境保护部环境保护局，1983年），增加了“酸化-蒸馏-吸收”；原方法采用磷酸作为酸化剂，《水和废水监测分析方法（第四版）》、GB 17378.5-2007、DIN 19684-9-1977 均采用盐酸酸化产生硫化氢；美国EPA 9030B中采用硫酸，但对于酸不溶性硫化物则采用了盐酸，因此本方法采取盐酸为酸化剂；依据《水和废水监测分析方法（第四版）》采用2%氢氧化钠做吸收液。

4 标准修订的基本原则和技术路线

4.1 标准修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》（GB/T 20001.4-2001）、《标准化工作导则》（GB/T 1.1-2000）及《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，参考国内同行业已使用的较成熟的参考文献。标准修订的基本原则如下：

- （1）方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求；
- （2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；
- （3）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

本标准修订的技术路线，见图1。

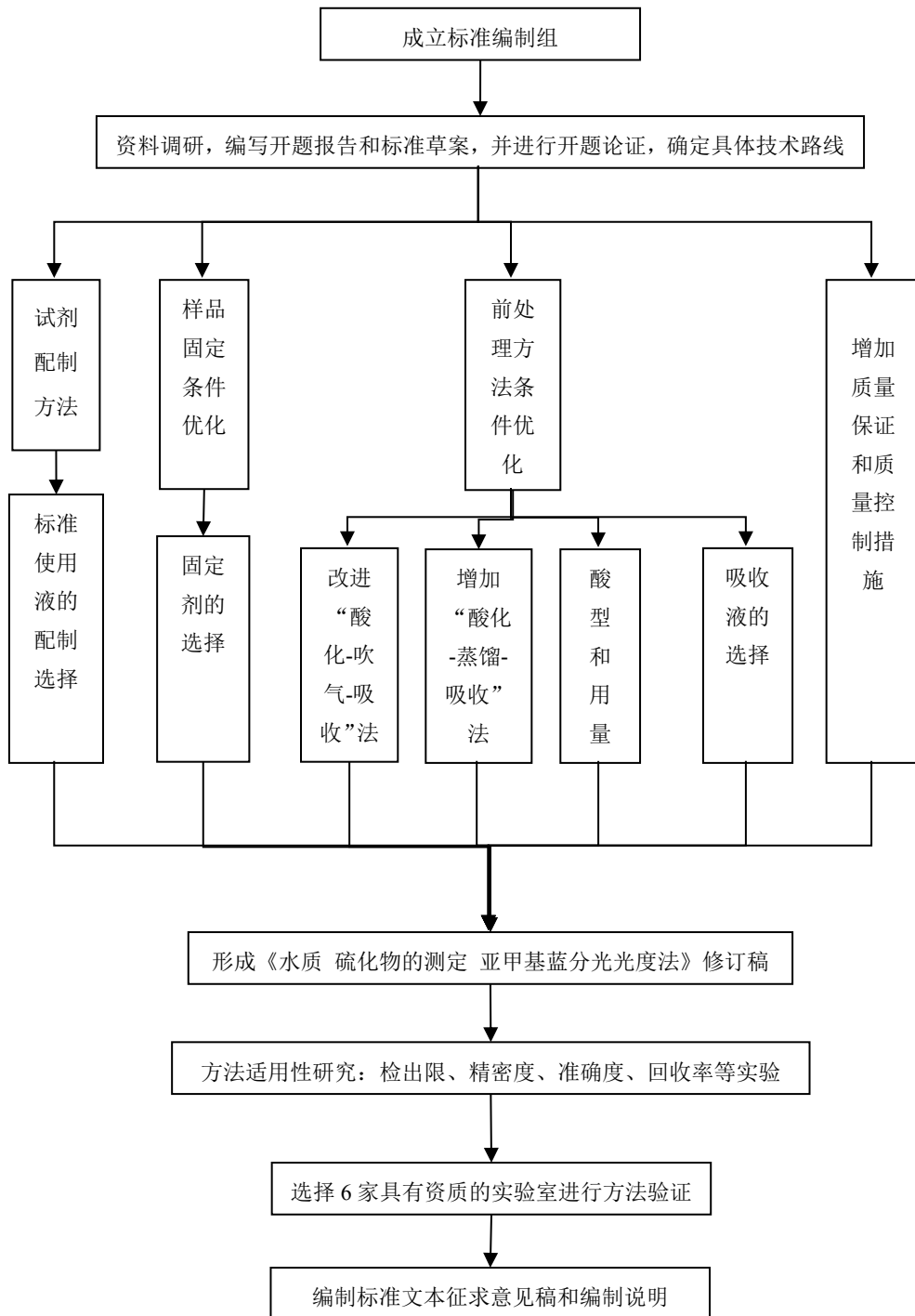


图1 标准修订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了测定水中硫化物的亚甲基蓝分光光度法。

本标准修订后拟达到的特性指标：方法检出限、精密度、准确度等指标应满足《地下水

质量标准》（GB/T 14848-2017）、《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）和其他相关环境质量标准及污染物排放标准对硫化物的测定要求。

5.2 术语和定义

参考《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（GB/T 16489-1996），并根据审议会专家意见，硫化物定义为：酸化后能生成硫化氢的水和悬浮物中的硫化物。

5.3 方法原理

原方法原理为：

样品经酸化，硫化物转化成硫化氢，用氮气将硫化氢吹出，转移到盛乙酸锌-乙酸钠溶液的吸收显色管中，与N,N-二甲基对苯二胺和硫酸亚铁铵反应生成蓝色络合物亚甲基蓝，在665 nm处比色测定。

本次修订增加了“酸化-蒸馏-吸收法”，“酸化-吹气-吸收法”增加了加热的要求，吸收液由乙酸锌-乙酸钠溶液改为氢氧化钠溶液，且本方法规定的是水中硫化物的测定，规范表述后对方法原理修改为：

样品中的硫化物经酸化、加热氮吹或蒸馏后，产生的硫化氢用氢氧化钠溶液吸收，生成的硫离子在硫酸铁铵酸性溶液中与N,N-二甲基对苯二胺反应生成亚甲基蓝，于665 nm波长处测定其吸光度，硫化物含量与吸光度值成正比。

5.4 干扰和消除

原方法的主要干扰物为 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SCN^- 、 NO_2^- 、 CN^- 和部分重金属离子。硫化物含量为0.5 mg/L时，样品中干扰物质的最高允许含量分别为 SO_3^{2-} 20 mg/L、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 240 mg/L、 SCN^- 400 mg/L、 NO_2^- 65 mg/L、 NO_3^- 200 mg/L、I400 mg/L、 CN^- 5 mg/L、 Cu^{2+} 2 mg/L、 Pb^{2+} 25 mg/L和 Hg^{2+} 4 mg/L。

ISO 10530方法中对干扰的描述为：氰化物 <2 mg/L、碘 <20 mg/L、硫代硫酸盐 <900 mg/L、硫氰酸盐 <900 mg/L、亚硫酸盐 <700 mg/L。

美国EPA 9030B方法指出干扰为硫代硫酸盐、亚硫酸盐、亚硝酸盐、单质硫、碘（碘量法）等。

《水和废水监测分析方法》（第四版）中对干扰的描述为：“亚硫酸盐、硫代硫酸盐超过10 mg/L时，将影响测定。必要时，增加硫酸亚铁铵用量，则其允许量可达40 mg/L。亚硝酸盐达0.5 mg/L时，产生干扰。其他氧化剂或还原剂亦可影响显色反应。亚铁氰化物可产生蓝色，产生正干扰。”

根据上述，标准编制组设计干扰实验，取所有标准中干扰物质的最大值，当硫化物含量为0.3 mg/L时，向溶液中添加 SO_3^{2-} 700 mg/L、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 900 mg/L、 SCN^- 900 mg/L、 NO_2^- 65 mg/L、 NO_3^- 200 mg/L、I400 mg/L、 CN^- 5 mg/L、 Cu^{2+} 2 mg/L、 Pb^{2+} 25 mg/L、和 Hg^{2+} 4 mg/L，测定硫化物。经“酸化-吹气-吸收法”和“酸化-蒸馏-吸收法”前处理后，结果见表4。

表4 干扰物质对硫化物测定结果的影响

干扰物质	酸化-吹气-吸收法回收率 (%)	酸化-蒸馏-吸收法回收率 (%)
SO ₃ ²⁻ (700 mg/L)	82.1	85.8
S ₂ O ₃ ²⁻ (900 mg/L)	87.0	92.0
干扰物质	酸化-吹气-吸收法回收率 (%)	酸化-蒸馏-吸收法回收率 (%)
SCN ⁻ (900 mg/L)	88.2	94.1
NO ₂ ⁻ (65mg/L)	0	0
NO ₃ ⁻ (200 mg/L)	83.2	86.4
I ⁻ (400 mg/L)	90.7	90.3
CN ⁻ (5 mg/L)	88.2	87.9
Cu ²⁺ (2 mg/L)	90.3	93.4
Pb ²⁺ (25 mg/L)	93.1	91.8
Hg ²⁺ (4 mg/L)	88.7	92.1

如表4显示，在0.3 mg/L的硫化物溶液中按照上述浓度分别添加干扰物质，除NO₂⁻外，硫化物回收率测定范围在82.1%~94.1%之间，未发现有正干扰现象。

NO₂⁻按照表中浓度添加后（以N计≈20mg/L），硫化物无法检出。原因是NO₂⁻会与亚甲基蓝反应，使测定结果偏低，对硫化物测定存在影响。当硫化物含量为0.3 mg/L时向溶液中添加不同浓度的亚硝酸盐溶液（以N计），测定回收率，结果见表5。

表5 亚硝酸盐对硫化物回收率的影响

NO ₂ ⁻ (mg/L)	0.01	0.05	0.10	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00	3.00	4.00	5.00
测定值 (mg/L)	0.277	0.263	0.258	0.239	0.231	0.222	0.207	0.183	0.162	0.123	0.090
回收率 (%)	92.2	87.8	86.0	79.8	77.0	74.0	69.0	61.0	54.0	41.0	30.0

由表5可见，当NO₂⁻浓度（以N计）为2.0 mg/L时，回收率为61.0%；当NO₂⁻浓度（以N计）大于2.0 mg/L时，回收率均低于61%；当NO₂⁻浓度（以N计）达到5.0 mg/L时，回收率严重偏低，仅为30.0%。根据本标准最终确定的实际样品加标回收率应在62.8%~110%以内，可认为NO₂⁻浓度（以N计）小于2.0 mg/L时，对硫化物的测定干扰可接受。当NO₂⁻浓度（以N计）高于2.0 mg/L时，由于尚无有效消除干扰的方法，本方法不适用。

单质硫难溶于水，对本方法无影响。综合上述，对原方法的干扰和消除修改为：

主要干扰物为SO₃²⁻、S₂O₃²⁻、SCN⁻、NO₂⁻、CN⁻和部分重金属离子。硫化物含量为0.3 mg/L时，样品中干扰物质的最高允许含量分别为SO₃²⁻700 mg/L、S₂O₃²⁻900 mg/L、SCN⁻900 mg/L、NO₃⁻200 mg/L、I⁻400 mg/L、CN⁻5 mg/L、Cu²⁺2 mg/L、Pb²⁺25 mg/L、Hg²⁺4 mg/L。NO₂⁻可与亚甲基蓝反应，使测定结果偏低，NO₂⁻浓度（以N计）高于2.0 mg/L时，本方法不适用。

5.5 试剂和材料

5.5.1 实验用水

原方法为去离子除氧水。

将蒸馏水通过离子交换柱制得去离子水，通入氮气至饱和（以200 ml/min~300 ml/min的速度通氮气约20 min），以除去水中溶解氧。制得的去离子水应立即盖严，并存放于玻璃瓶内。

使用去离子除氧水和新制备的超纯水，对3种不同浓度的硫化物标准溶液（0.03mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L）分别采用“酸化-吹气-吸收法”和“酸化-蒸馏-吸收法”进行加标回收实验，结果见表6。

表6 去离子除氧水和新制备超纯水比较情况表

回收率（%）	0.03 mg/L		0.10 mg/L		0.30 mg/L	
	吹气式	蒸馏式	吹气式	蒸馏式	吹气式	蒸馏式
去离子除氧水	60.8	60.5	74.7	81.2	90.8	92.5
新制备的超纯水	61.3	60.7	72.8	84.9	92.7	93.7

由表6可得，新制备的去离子水可以满足实验需要。因为新制备的去离子水基本不含氧，对S²⁻的氧化作用可忽略不计。去离子除氧水的制备较复杂，考虑到实际工作需要，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”。

5.5.2 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、科研院所等普遍采用的是购买市售标准溶液，根据中期论证会专家意见，将硫化物标准溶液的配制和标定部分调整为附录A。修改为：

可直接购买市售有证标准物质或自行配制，配制和标定方法见附录A。

5.5.3 硫化物标准使用液

标准编制组经过比对实验，按照原标准方法配制并保存的硫化钠标准使用液在使用过程中存在浓度降低的情况。总结原因，一是容量瓶上方存在空隙，留有空气，对硫离子有氧化作用；二是加入乙酸锌-乙酸钠溶液产生的悬浊液，若在使用前摇不均匀，也会影响测定结果，故修改为：

将一定量硫化物标准溶液移入到已加入 2.0 ml 氢氧化钠溶液和适量的水的 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。现用现配。

5.5.4 酸化剂的选择

原方法采用磷酸作为酸化剂；《水和废水监测分析方法（第四版）》、GB 17378.5-2007、DIN 19684-9-1977 均采用盐酸酸化产生硫化氢；美国 EPA 9030B 中采用硫酸，但对于酸不溶型硫化物则采用了盐酸。文献方法^[15,16,21]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。

选择不同酸化剂对 0.3 mg/L 硫化物标准溶液使用“酸化-吹气-吸收装置”进行回收率实验，平均回收率结果见表 7。

表 7 不同酸化剂测定结果表

酸型	结果 (mg/L)	回收率 (%)
盐酸 (1+1) 10 ml	0.251	83.6
硫酸 (1+1) 10 ml	0.187	62.3
磷酸 (1+1) 10 ml	0.226	75.3

由表 7 结果可以看出，3 种不同酸型在同一用量下对水中硫化物测定结果的影响。盐酸的测定结果及回收率最高，硫酸的测定结果及回收率最低。硫酸具有强氧化性，在酸化硫化物的同时，也可氧化硫化物。磷酸作为三元酸，虽然氧化性较弱，也可氧化硫化物，并且在实际试验中存在挂壁现象，造成测定结果偏低。盐酸作为还原性酸，其氧化性物质含量较少，不会对硫化氢的产生环境造成影响。根据实验结果并结合文献资料，本方法选择使用盐酸作为酸化剂。

选择不同用量的盐酸 (V/V: 1+1)，对 0.3 mg/L 硫化物标准溶液进行回收率实验，平均回收率结果见表 8。

表 8 不同用量盐酸对硫化物测定结果的影响

前处理方法	盐酸用量 (ml)	2	5	10	20	30
酸化-吹气-吸收法	测定结果 (mg/L)	0.208	0.243	0.270	0.264	0.268
	回收率 (%)	69.3	81.0	90.0	88.0	89.3
酸化-蒸馏-吸收法	测定结果 (mg/L)	0.224	0.251	0.279	0.278	0.268
	回收率 (%)	74.7	83.7	93.0	92.7	89.3

由表 8 可见，当用 10 ml (V/V: 1+1) 盐酸酸化样品时，吹气式前处理硫化物平均回收率为 90.0%，蒸馏式前处理硫化物平均回收率为 93.0%。当盐酸用量增加，回收率没有明显增加。通过实验数据，结合文献，标准编制组本次修订选择 10 ml (V/V: 1+1) 盐酸作为酸化剂。

5.5.5 吸收液的选择

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

原方法采取 5%乙酸锌-1.25%乙酸钠溶液作为吸收液；美国 EPA 9030B 和 9031 中对于测定酸溶性硫化物吸收液的描述相同，即“每个气体洗瓶中放入 10.0 ml 的 0.5 mol/L 乙酸锌溶液、5.0 ml 的 37% 甲醛（碘量法测定时可去除亚硫酸盐等干扰）”；《水和废水监测分析方法（第四版）》采用 1 mol/L 乙酸锌或者 2% 氢氧化钠做吸收液、《海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析》（GB 17378.5-2007）采用 10% 乙酸锌作为吸收液，但实验发现，单独使用乙酸锌溶液易产生沉淀，不易长期保存。严于河^[25]采用 0.6 mol/L NaOH 溶液作为吸收液，结果令人满意。

综上，标准编制组选择 5%乙酸锌-1.25%乙酸钠、1%NaOH 两种吸收液，对 3 种不同浓度的硫化物标准溶液（0.03 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L）进行回收率实验，比较两种吸收液的吸收效率，测定结果见表 9。

表 9 不同吸收液测定结果表

回收率 (%)	0.03 mg/L		0.10 mg/L		0.30 mg/L	
	吹气式	蒸馏式	吹气式	蒸馏式	吹气式	蒸馏式
5%乙酸锌-1.25%乙酸钠	54.8	51.5	63.2	64.6	72.7	72.2
1%NaOH	63.3	64.7	82.3	83.9	90.7	92.1

由表 9 可见，采用 5%乙酸锌-1.25%乙酸钠作为吸收液，两种硫化氢发生装置中的回收率为 54.8%~72.7%，均值 63.2%，采用 1%NaOH 作为吸收液，两种硫化氢发生装置中标准溶液的回收率为 63.3%~92.1%，均值 79.5%，比前者平均高 16.3%。这是因为 NaOH 作为强碱，能瞬时中和弱酸性的 H₂S 气体，反应快且完全，因此选择 1% NaOH 为吸收液。

选择不同浓度的 NaOH（体积为 20 ml），对 0.30 mg/L 硫化物标准溶液进行回收率实验，平均回收率结果见表 10。

表 10 不同浓度 NaOH 测定结果表

NaOH 浓度	0.1%	0.5%	1%	2%	4%
测定结果 (mg/L)	0.196	0.242	0.274	0.270	0.268
平均回收率 (%)	65.3	80.7	91.3	90.0	89.3

由表 10 可见，当采用 20 ml 1% NaOH 时，硫化物回收率达到 91.3%，结果令人满意。当 NaOH 浓度增加后，结果没有明显增加。

再选择不同用量的 1% NaOH，对 0.30 mg/L 的硫化物标准溶液进行回收率实验，平均回收率结果见表 11。

表 11 不同用量 1% NaOH 测定结果表

NaOH 用量 (ml)	5	10	20	30	40
测定结果 (mg/L)	0.243	0.247	0.274	0.272	0.274
平均回收率 (%)	81.0	82.3	91.3	90.7	91.3

由表 11 可见，当 NaOH 用量自 20 ml 继续加大后，回收率无明显增加。从反应原理上讲，NaOH 与 H₂S 在 NaOH 过量时按下式反应： $2\text{NaOH}+\text{H}_2\text{S}=\text{Na}_2\text{S}+2\text{H}_2\text{O}$ 。据此，当硫化物含量达到曲线最高点的 0.700 mg/L (70 μg/100 ml) 水平时，需 1.8×10^{-4} gNaOH，而 20 ml 1% NaOH 约含 0.2 gNaOH，是反应所需的 10³ 倍，足够过量。此外，当 H⁺浓度在 0.2 mol/L~0.7 mol/L 范围内时显色效果最佳，该浓度的 NaOH 溶液能够保证。对于显色时使用的 100 ml 比色管，20 ml 的体积可以使吸收液的液面够高，导气管插到液面下后使硫化氢气体吸收更完全。综上，标准编制组通过实验结果，结合文献，本次修订选择 20 ml 1% NaOH 作为吸收液。

5.5.6 氮气的纯度

GB/T16489-1996 中规定氮气的纯度应大于等于 99.99%，《纯氮、高纯氮和超纯氮》(GB/T8979-2008) 中规定，纯氮(纯度≥99.99%)中氧的含量应小于等于 50×10^{-6} ，高纯氮(纯度≥99.999%)中氧的含量应小于等于 3×10^{-6} 。根据 5.7.3.4 中计算结果，纯度≥99.99% 的氮气中氧气能消耗掉 0.013 mmol 硫化氢，相当 200 mL 水样硫化物的浓度为 0.21 mg/L，高于地表水 0.05 mg/L、地下水 0.005 mg/L 和海水 0.02 mg/L 的一类标准限值。纯度≥99.999% 的氮气，消耗掉硫化氢相当 200 mL 水样硫化物的浓度为 0.13 mg/L，也大于地下水 0.005 mg/L 的一类标准限值。计算采用的是标准《纯氮、高纯氮和超纯氮》(GB/T8979-2008) 中最严格的要求，实际使用的氮气中氧含量远低于标准要求。根据计算结果，使用高纯氮可以尽量避免吹气过程中氧对硫化氢的消耗。因此，要求氮气纯度≥99.999%。

5.5.7 抗氧化剂的浓度

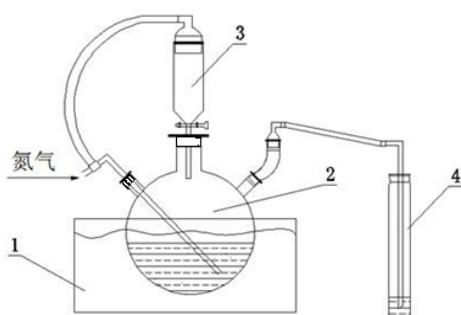
抗氧化剂需在样品的采集和保存部分添加，加入的体积较大会直接影响计算结果，所以在配制时将浓度增加一倍，这样既保证了抗氧化剂的作用，有效地减少了体积影响。

5.6 仪器和设备

原方法的仪器和设备中只有“酸化-吹气-吸收装置”，而且是装置的结构尺寸图，目前市售的装置种类多样，设备的结构尺寸不一定与原方法相同，但原理基本相同，多数设备增加了水浴，而且实际使用效果较好。本次修订将结构尺寸图修改为示意图，并增加“酸化-蒸馏-吸收装置”示意图。

本标准对仪器设备修改如下：

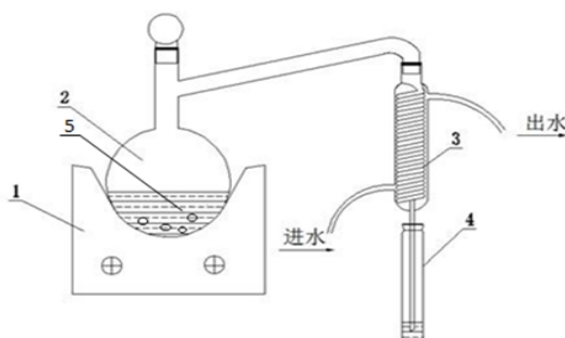
- (1) 酸化-吹气-吸收装置 (图2):



1——水浴；2——500 ml 反应瓶；3——加酸分液漏斗；4——100 ml 吸收管。

图2 硫化物“酸化-吹气-吸收”装置

(2) 酸化-蒸馏-吸收装置 (图3):



1—加热装置；2—500 ml 蒸馏瓶；3—冷凝管；4—100 ml 吸收管；5—防爆玻璃珠。

图3 硫化物“酸化-蒸馏-吸收”装置示意图

(3) 分光光度计：具10 mm或30 mm比色皿。

(4) 吸收管：100 ml具塞比色管。

(5) 200 ml棕色具塞磨口玻璃采样瓶。

(6) 一般实验室常用仪器和设备。

5.7 样品

5.7.1 样品的采集

硫化物易见光分解，须避光保存，因此选用200 ml棕色具塞磨口玻璃瓶采集样品。

样品使用200 ml棕色具塞磨口玻璃采样瓶，按照根据规范性引用文件HJ 493、GB/T 14581、HJ/T 91、HJ/T 91.1和HJ/T 164的相关规定进行样品的采集。

在标准修订开题论证会上，专家提出应增加可溶性硫化物测定内容。

ISO 10530方法中对可溶性硫化物的采集和分析，采取水样通过0.45 μm滤膜过滤后加入抗坏血酸固定，再滴入加有pH=4的钛酸盐缓冲液，氮气吹30 min，用乙酸锌溶液吸收，

加显色剂 10 min 后比色。

采集 3 份地表水样品，现场加标三种不同浓度的硫化物标准溶液(0.03 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L)，过 0.45 μm 滤膜，一份按照 ISO 10530 方法添加抗坏血酸溶液固定，另两份用乙酸锌溶液固定，在实验室内一份按照 ISO 10530 方法加钛酸盐缓冲液氮吹制备样品，一份按照“酸化-吹气-吸收”法制备样品，一份按照“酸化-蒸馏-吸收”法分别制备样品，测定结果见表 12。

表 12 ISO 10530 方法与本方法结果对比表

方法	回收率 (%)		
	0.03 mg/L	0.10 mg/L	0.30 mg/L
ISO 10530	47.7	60.7	72.7
本方法酸化-吹气-吸收	71.3	82.8	82.7
本方法酸化-蒸馏-吸收	69.7	80.8	93.1

由表 12 可得，对于可溶性硫化物，ISO 10530 的加标回收率为 47.7%~72.7%，“酸化-吹气-吸收”法的加标回收率为 71.3%~82.8%，“酸化-蒸馏-吸收”法的加标回收率为 69.7%~93.1%，本方法的效率要明显更高。

测定可溶性硫化物需在采样时先将样品通过 0.45 μm 滤膜过滤，过滤后样品的保存和固定、样品的制备、分析及结果计算等可参考本标准相关内容。

综上，标准编制组将可溶性硫化物的测定相关内容以注的形式呈现，即：当测定可溶性硫化物时，样品需经 0.45 μm 滤膜过滤后固定。

5.7.2 样品的保存

原方法的样品保存方法为每升中性水样中加入 1 ml 4%NaOH 和 2 ml 5%乙酸锌-1.25% 乙酸钠溶液，使水样呈碱性并形成硫化锌沉淀。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，瓶塞不留空气。

《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 EPA 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，采取硫化物含量为 0.3 mg/L 的水样，分别选用 3 种不同的保存方法：

- (1) 空白对照；
- (2) 1 mol/L 的乙酸锌溶液；
- (3) 5%乙酸锌-1.25%乙酸钠；

按照上述保存方法，经相同保存时间后平行测定 3 次，比较保存效果。测定时尽量选择靠近中间部分的更具代表性的样品。保存效果比较结果见表 13。

表 13 保存效果结果比较表

保存方法	不同时间硫化物含量 (mg/L)									
	0 h	2 h	6 h	12 h	1 d	1.5 d	2 d	3 d	4 d	5 d
空白对照	0.300	0.290	0.302	0.274	0.250	0.230	0.199	0.187	0.149	0.074
保存效果 (%)		96.7	101	91.3	83.3	76.7	66.3	62.3	49.7	24.7
1mol/L 乙酸锌溶液	/	0.298	0.286	0.278	0.290	0.281	0.283	0.274	0.271	0.238
保存效果 (%)		99.3	95.3	92.7	96.7	93.7	94.3	91.3	90.3	69.3
5%乙酸锌-1.25%乙酸钠	/	0.298	0.302	0.288	0.286	0.298	0.283	0.276	0.254	0.211
保存效果 (%)		99.3	101	96.0	95.3	99.3	94.3	92.0	84.7	60.3

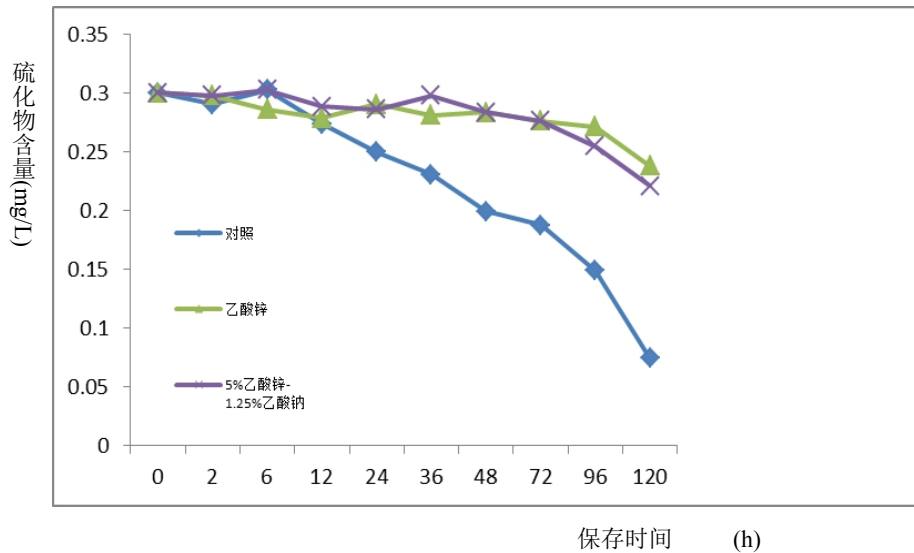


图 4 不同保存剂的测定结果比较

空白对照中的硫化物含量在 48 h 以后明显降低，在 5 d 时降至初始值的 24.7%。其他两种保存效果相近，48 h 内的测定结果与初始值相差不大；3 d 时，样品中的硫化物含量降为初始值的 91.0%~92.0%；4 d 时，样品降为初始值的 84.6%~90.3%；5 d 时，样品降为初始值的 70.3%~79.3%。因此，根据本标准最终确定的实际样品加标回收率在 62.8%~110% 以内，认为硫化物含量降低 40% 即为保存效果不佳的原则，2 种固定剂都在 4 d 内都可以使用。考虑到乙酸锌溶液的配制相对简单，标准编制组决定固定剂使用 1 mol/L 的乙酸锌溶液。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，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。固定后样品于 4 d 内测定。

5.7.3 试样的制备

原方法将试样制备步骤合并到样品分析的步骤中，本次修订将样品制备从原方法的样品分析步骤中分离出来，并增加“酸化-蒸馏-吸收”法等内容。

5.7.3.1 “酸化-吹气-吸收”法

此部分增加了水浴加热装置及水浴温度的选择。

经查阅文献和资料，多个标准方法的“酸化-吹气-吸收法”都包含水浴装置。各标准方法和文献中给出的水浴反应温度如下：70℃（酸溶性硫化物，EPA 9030B 和 EPA 9031）、100℃（酸不溶性硫化物，EPA 9030B 和 EPA 9031）、60℃~70℃（《水和废水监测分析方法》（第四版））。

取浓度为 0.03 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L 的硫化物标准溶液，分别在不同水浴温度下测定的回收率比较，结果见表 14。

表 14 不同水浴温度下的测定的回收率比较

反应温度（℃）		室温	40	50	60	70	100
标准溶液 (mg/L)	0.03	32.0%	36.2%	47.2%	64.9%	64.2%	62.9%
	0.10	54.6%	49.1%	42.1%	75.4%	74.1%	75.2%
	0.30	58.9%	49.2%	51.3%	92.6%	91.6%	91.7%

由表 14 可见，当无水浴或者水浴温度过低（如 40℃），反应缓慢，回收率仅为 36.2%~49.2%；当温度升至 50℃时，硫化物的回收率可达到 47.2%~51.3%；当温度提高至 60℃~70℃时，硫化物的回收率可达到 64.2%~92.6%。温度继续升高，回收率无显著变化。故标准编制组决定在“酸化-吹气-吸收法”中增加水浴加热装置，并选择 60℃~70℃为水浴加热反应温度。

综上，“酸化-吹气-吸收”法为：

取200 ml混匀的水样，或适量样品加水稀释至200 ml，迅速转移至500 ml反应瓶中，再加入5 ml抗氧化剂，轻轻摇动。量取20.0 ml氢氧化钠溶液于100 ml吸收比色管中作为吸收液，导气管下端插入吸收液液面下，以保证吸收完全。连接好装置，关闭加酸分液漏斗活塞，在分液漏斗中加入15 ml盐酸溶液，开启氮气，调整氮气流速至300 ml/min，5 min后，开启水浴装置使温度升至60℃~70℃。打开活塞缓慢注入10 ml盐酸于反应瓶中，关闭加酸分液漏斗活塞。连续吹气30 min，关闭气源。断开导气管，用少量水冲洗导气管，并入吸收液中，加水至约60 ml，待测。

5.7.3.2 “酸化-蒸馏-吸收”法

此部分为新增内容。

根据文献调研，硫化物的吸收装置主要有两种：酸化-吹气-吸收式和酸化-蒸馏-吸收式。《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（GB/T 16489-1996）、《水和废水监测分析方法（第四版）》以及EPA 9030B中均采用酸化-吹气-吸收装置；《海洋监测规范 第5部分：沉积物分析》（GB 17378.5-2007）中采用酸化-蒸馏-吸收装置，文献^[19-21]也提出使用酸化-蒸馏-

吸收装置。因此，本方法选用以上两种方式作为硫化物的吸收装置。

分别使用酸化-吹气-吸收装置（以下简称吹气式）和酸化-蒸馏-吸收装置（以下简称蒸馏式），吸收液为 1% 的氢氧化钠吸收液，酸化剂为盐酸，对 3 种不同浓度的硫化物标准溶液（0.03 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L）进行加标回收实验，结果见表 15。

表 15 不同处理方式结果比对表

平行		1		2		3	
		吹气式	蒸馏式	吹气式	蒸馏式	吹气式	蒸馏式
测定结果 (mg/L)	1	0.018	0.017	0.081	0.088	0.268	0.274
	2	0.019	0.021	0.087	0.083	0.256	0.249
	3	0.017	0.018	0.106	0.085	0.289	0.285
平行		1		2		3	
		吹气式	蒸馏式	吹气式	蒸馏式	吹气式	蒸馏式
	4	0.021	0.022	0.074	0.074	0.288	0.279
	5	0.018	0.023	0.095	0.096	0.273	0.288
	6	0.025	0.024	0.082	0.079	0.265	0.285
平均值 (mg/L)		0.020	0.021	0.088	0.084	0.542	0.273
加标量 (mg/L)		0.03		0.10		0.30	
加标回收率 (%)		65.7	69.3	88.0	84	91.0	92.3
标准偏差 (mg/L)		0.0029	0.0028	0.011	0.0076	0.013	0.014
相对标准偏差 (%)		15.0	13.4	13.1	9.0	4.8	5.2

由表 15 可见，“酸化-吹气-吸收”法的回收率为 65.7%~91.0%， “酸化-蒸馏-吸收”法的回收率为 69.3%~92.3%。分别对 3 个不同浓度的标准溶液平行测定 6 次，“酸化-吹气-吸收”法测定结果的相对标准偏差为 4.8%~15.0%， “酸化-蒸馏-吸收”法测定结果的相对标准偏差为 5.2%~13.4%，由此可见，“酸化-蒸馏-吸收”法完全能满足实验要求。故在样品制备方法中增加“酸化-蒸馏-吸收”法。

经实验室内验证，在蒸馏的过程中，为保证硫化物的回收率，应控制蒸馏速率。使用浓度为 0.3 mg/L 硫化钠溶液，蒸馏速率控制在 2 ml/min~4 ml/min 之间，可以保证蒸馏过程中硫化物的回收率，又可以减少蒸馏时间，具体结果见表 16。

表 16 蒸馏速率验证

蒸馏速度 (ml/min)	硫化物回收率 (%)
2	73~92
4	69~84

续表

蒸馏速度 (ml/min)	硫化物回收率 (%)
7	65~75
10	62~71

综上,“酸化-蒸馏-吸收”法为:

取 200 ml 混匀的水样,或适量样品加水稀释至 200 ml,迅速转移至 500 ml 蒸馏瓶中,再加入 5 ml 抗氧化剂,轻轻摇动,加数粒玻璃珠。量取 20.0 ml 氢氧化钠溶液于 100 ml 吸收比色管中作为吸收液,馏出液导管下端插入吸收液液面下,以保证吸收完全。打开冷凝水,向蒸馏瓶中迅速加入 10 ml 盐酸溶液,并立即盖紧塞子,打开温控电炉,调节合适加热温度,以 2 ml/min~4 ml/min 的馏出速度进行蒸馏。当比色管中的溶液达到约 60 ml 时,停止蒸馏。断开导气管,少量水冲洗馏出液导管,并入吸收液中,待测。

5.7.3.3 低浓度试样的制备方法

由于《地下水质量标准》I 类标准限值为 0.005 mg/L,《海水质量标准》I 类标准限值为 0.02 mg/L,为尽量降低检出限,采取提高灵敏度的方式,使用 30 mm 比色皿。

分别使用酸化-吹气-吸收装置和酸化-蒸馏-吸收装置,吸收液为 1% 的氢氧化钠吸收液,酸化剂为盐酸,对地下水和海水实际样品浓度为 0.01 mg/L、0.05 mg/L 和 0.09 mg/L 的硫化物标准溶液进行加标回收实验,结果见表 17。

表 17 地下水和海水加标试验结果表

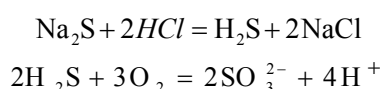
平行	1				2				3				
	吹气式		蒸馏式		吹气式		蒸馏式		吹气式		蒸馏式		
	地下水	海水	地下水	海水	地下水	海水	地下水	海水	地下水	海水	地下水	海水	
测定结果 (mg/L)	1	0.0032	0.0031	0.0062	0.0057	0.032	0.033	0.039	0.041	0.062	0.078	0.078	0.083
	2	0.0047	0.0039	0.0063	0.0064	0.034	0.045	0.041	0.032	0.08	0.082	0.075	0.074
	3	0.0048	0.0042	0.0058	0.0055	0.028	0.031	0.034	0.030	0.073	0.069	0.083	0.075
	4	0.0036	0.0054	0.0073	0.0049	0.041	0.037	0.044	0.042	0.072	0.066	0.087	0.079
平均值 (mg/L)	5	0.0041	0.0039	0.0057	0.0060	0.038	0.029	0.032	0.041	0.076	0.073	0.08	0.069
	6	0.0056	0.0057	0.0081	0.0071	0.039	0.034	0.037	0.040	0.068	0.078	0.077	0.082
平均值 (mg/L)	0.0043	0.0044	0.0066	0.0059	0.035	0.035	0.038	0.038	0.038	0.074	0.080	0.077	
加标量 (mg/L)	0.01				0.05				0.09				
加标回收率 (%)	43.3	43.6	65.7	59.3	70.7	69.6	75.7	76.0	78.9	74.3	88.9	86.6	
标准偏差 (mg/L)	0.0009	0.0010	0.0009	0.0008	0.0049	0.0057	0.0044	0.0052	0.0063	0.0061	0.0044	0.0053	
相对标准偏差 (%)	20.2	22.7	14.3	12.8	13.8	16.3	11.4	13.9	8.7	8.2	5.5	6.9	

由表 17 可见，地下水和海水低浓度加标试验使用吹气法（氮气纯度 $\geq 99.999\%$ ）前处理时，加标回收率都不足 50%，相对标准偏差超过 20%；使用蒸馏式前处理时，加标回收率为 65.7%和 59.3%，相对标准偏差为 14.3 和 12.8。对低浓度样品，吹气式前处理不适合。所以地下水和海水试样的制备只能采用蒸馏式前处理。因此以注的形式说明：

因氮气中含有一定量氧气，能氧化硫化氢，因此低浓度试样(如海水、地下水)不建议使用“酸化-吹气-吸收”法制备样品。

5.7.3.4 低浓度样品吹气法回收率低的原因分析

GB/T16489-1996 中规定氮气的纯度应大于等于 99.99%，《纯氮、高纯氮和超纯氮》(GB/T 8978-2008) 中规定，纯氮（纯度 $\geq 99.99\%$ ）中氧的含量应小于等于 50×10^{-6} ，高纯氮（纯度 $\geq 99.999\%$ ）中氧的含量应小于等于 3×10^{-6} 。GB/T 16489-1996 规定要以 300 ml/min 速度吹纯氮气（纯度 $\geq 99.99\%$ ）30 min，则总的吹气量为 9000 ml，氧的气量为 $9000 \text{ ml} \times 50 \times 10^{-6} = 0.45 \text{ mL}$ ，氧的摩尔数为 $0.45 \text{ ml} \div 22.4 \text{ L/mol} = 0.02 \text{ mmol}$ 。



按上述反应式，0.02 mmol 氧气能消耗掉 0.013 mmol 硫化氢，相当于 0.013 mmol 硫化物，即 42 μg 硫化物，相当于 200 ml 水样硫化物的浓度为 0.21 mg/L，高于地表水 0.05 mg/L、地下水 0.005 mg/L 和海水 0.02 mg/L 的一类水质限值。

因此，吹气法氮气中的氧能消耗样品产生的硫化氢，导致低浓度样品硫化物测定值偏低或未检出。而蒸馏法没有氧气的导入，低浓度样品硫化物回收率要好于吹气法。

5.8 分析步骤

5.8.1 标准曲线的绘制

原方法的标准曲线的制备为：

取9支100 ml具塞比色管，各加20 ml氢氧化钠吸收液，分别取0.00 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、3.00 ml、4.00 ml、5.00 ml、6.00 ml和7.00 ml硫化钠标准使用溶液移入各比色管，加水至约60 ml，沿比色管壁缓慢加入10 mlN,N-二甲基对苯二胺溶液，立即密塞并缓慢倒转一次，拔塞开小口加1 ml硫酸亚铁溶液，立即密塞并充分摇匀。放置10 min后，用水稀释至标线，摇匀。使用1 cm比色皿，以水作参比，在波长为665 nm处测量吸光度，同时作空白试验。

以测定的各标准溶液扣除空白试验的吸光度为纵坐标，对应的标准溶液中硫化物的含量（ μg ）为横坐标绘制校准曲线。

原方法的标准曲线为9个点，实际工作中配制起来较为繁琐。标准编制组设计下列对比实验，证明6个点的标准曲线绘制起来相对简单快捷，线性完全能满足实际工作要求。

原方法加入的硫化钠标准使用溶液9个点的浓度分别为0 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.3 mg/L、0.4 mg/L、0.5 mg/L、0.6 mg/L和0.7 mg/L，标准编制组按照此方法做的曲线 $y=0.01x+0.0044$ ，相关系数为0.9997，见表18。

表 18 9 个点曲线示例表

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
使用液加入体积 (ml)	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00
标准溶液使用液浓度 (mg/L)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
标准物加入量 (μg)	0.00	5.00	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00	60.00	70.00
吸光度 (A) ₁	0.009	0.062	0.119	0.214	0.316	0.409	0.516	0.625	0.706
减空白后吸光度 (A-A ₀)	0.000	0.053	0.110	0.205	0.307	0.400	0.507	0.616	0.697

加入硫化钠标准使用溶液的浓度分别为0 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.4 mg/L、0.7 mg/L，使用上述6个点做得曲线 $y=0.0104x+0.0045$ ，相关系数为0.9997，见表19。

表 19 6 个点曲线示例表

分析编号	1	2	3	4	5	6
使用液加入体积 (ml)	0.00	0.50	1.00	2.00	4.00	7.00
标准溶液使用液浓度 (mg/L)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
标准物加入量 (μg)	0.00	5.00	10.00	20.00	40.00	70.00
吸光度 (A)	0.007	0.060	0.122	0.220	0.411	0.724
减空白后吸光度 (A-A ₀)	0.000	0.053	0.115	0.213	0.404	0.717

由表19可得，使用6个点的曲线完全可以满足实验要求。

当曲线浓度继续增加，各浓度点为0 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.4 mg/L、0.7 mg/L、0.8 mg/L、1.0 mg/L时做的曲线示例见表20，曲线示例图见图5。

表 20 高浓度曲线示例表

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	8
使用液加入体积 (ml)	0.00	0.50	1.00	2.00	4.00	7.00	8.00	10.00
标准溶液使用液浓度 (mg/L)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
标准物加入量 (μg)	0.00	5.00	10.00	20.00	40.00	70.00	80.00	100.00
吸光度 (A)	0.007	0.060	0.122	0.220	0.411	0.724	0.843	0.994
减空白后吸光度 (A-A ₀)	0.000	0.053	0.115	0.213	0.404	0.717	0.783	0.872

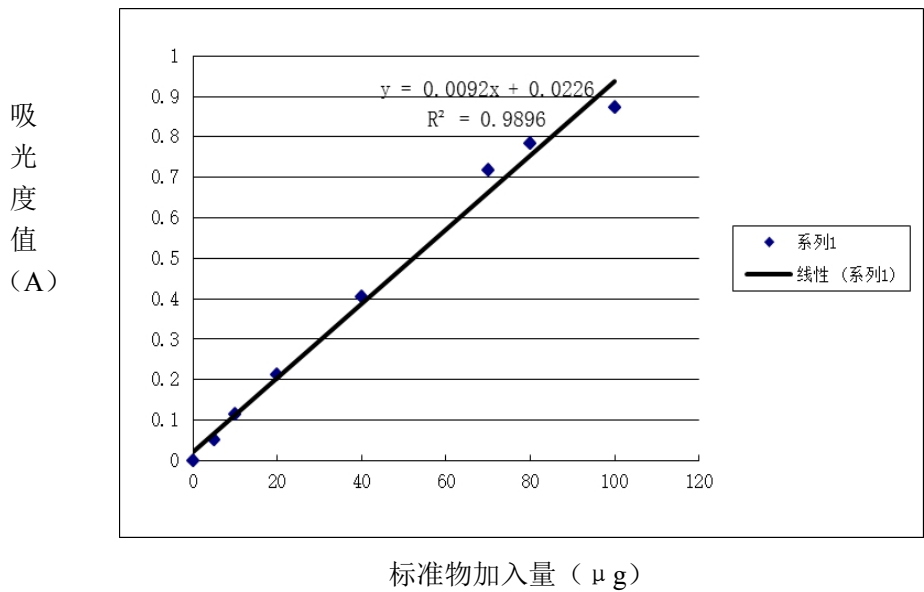


图5 高浓度曲线示例图

由表 20 和图 5 可得，做得曲线 $y=0.0092x + 0.0226$ ，曲线在第 7 点、第 8 点的吸光度有较明显降低趋势，另外第 7 点和第 8 点吸光度值过高，一般分光光度法吸光度应在 0.2-0.7 较为合理，且曲线相关系数为 0.9947，未达到 0.999 以上。曲线最高浓度在 0.7 mg/L 时，相关系数为 0.9997，线性较好。

由于《地下水质量标准》I 类标准限值为 0.005 mg/L，《海水质量标准》I 类标准限值为 0.02 mg/L，为尽量降低检出限，采取提高灵敏度的方式，使用 30 mm 比色皿。

绘制地下水和海水样品的标准曲线时，由于使用 30 mm 比色皿，灵敏度提高，硫化物加入量为 20 μg 时，吸光度值可达到 0.6 以上，所以硫化钠标准使用液的加入量需相应降低。地下水和海水硫化物曲线序列见表 21，曲线图见图 6：

表 21 地下水和海水曲线示例表

分析编号	1	2	3	4	5	6
使用液加入体积 (ml)	0.00	0.20	0.50	1.00	1.50	2.00
标准溶液使用液浓度(mg/L)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
标准物加入量 (μg)	0	2	5	10	15	20
吸光度 (A)	0.004	0.063	0.171	0.326	0.479	0.606
减空白后吸光度 (A-A ₀)	0.000	0.059	0.167	0.322	0.475	0.602

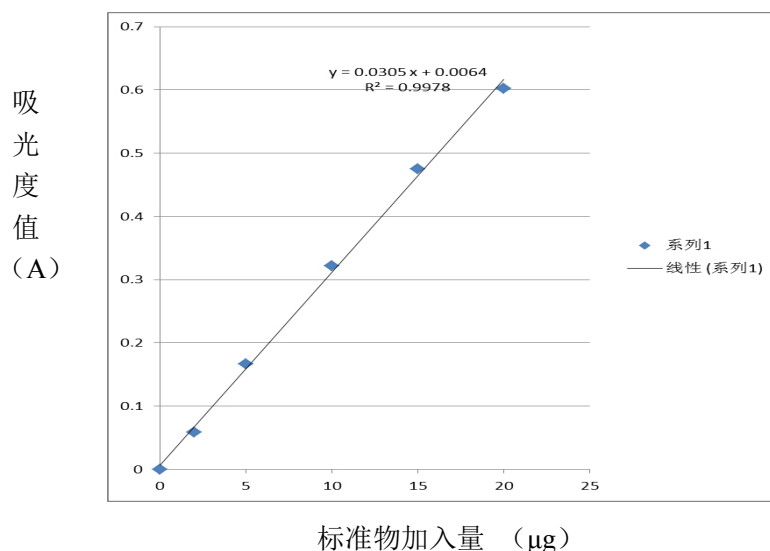


图6 地下水曲线示例图

综上，标准编制组通过实验数据、参考文献，考虑到实际需要，将标准曲线的制备修改为：

取6支100 ml具塞比色管，各加20 ml氢氧化钠吸收液，分别量取0.00 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、7.00 ml硫化钠标准使用溶液移入各比色管，加水至约60 ml，沿比色管壁缓慢加入10 ml N,N—二甲基对苯二胺溶液，立即密塞并缓慢倒转一次，拔塞开小口加1 ml硫酸铁铵溶液，立即密塞并充分摇匀，配制成浓度为0.00 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L、70.0 μg/L的标准序列，放置10 min后，用水标线，摇匀。使用10 mm比色皿，以水作参比，在波长665 nm处测量吸光度。以硫化物的含量(μg)为横坐标，以扣除零浓度点后的吸光度值为纵坐标，绘制测定高浓度样品的标准曲线。

分别量取0.00 ml、0.20 ml、0.50 ml、1.00 ml、1.50 ml、2.00 ml硫化钠标准使用液（6.17），按上述步骤，配制成浓度为0.00 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、15.0 μg/L、20.0 μg/L的标准序列，用30 mm比色皿比色，绘制用于测定低浓度样品的标准曲线。

5.8.2 样品的测定

原方法在此步骤分为两种方法，沉淀分离法和酸化-吹气-吸收法。

在本方法修订开题讨论会时，专家提议取消沉淀分离法。因为沉淀分离法不符合方法原理要求，而且遇到干扰无法去除，硫化物也会损失无法全量导入，结果会受影响。

综上，标准编制组根据专家意见，删除沉淀分析法。由于增加试样制备的相关内容，此部分简化为：

按照9.1步骤测定试样（8.2）的吸光度。

5.8.3 空白实验

原方法为以水代替试料，并加入与测定时相同体积的试剂。由于在试样的制备步骤中已经制备空白试样，所以相应修改为：

按照9.1步骤测定空白试样（8.3）的吸光度。

5.9 结果计算与表示

根据中期论证会和审议会的专家意见,对原方法的计算公式表征规范化,将公式修改为:硫化物(S²⁻)的浓度 ρ (mg/L)按下式计算:

$$\rho = \frac{A - A_0 - a}{b \times V}$$

式中: ρ ——水中硫化物的浓度, mg/L;

A ——试样的吸光度;

A_0 ——试剂空白(每批样品按步骤 9.1 制备的零浓度点)的吸光度;

a ——标准曲线的截距;

b ——标准曲线的斜率;

V ——试样的体积, ml。

5.10 检出限、精密度和准确度

5.10.1 方法检出限的确定方法

按照《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》样品分析的全部步骤,对浓度(含量)为预计方法检出限 2~5 倍的样品进行重复 7 次平行测定,计算 7 次平行测定的标准偏差和方法检出限。按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算检出限(如果连续分析 7 个样品,在 99%的置信区间,此时 $t(6,0.99) = 3.143$)。

其中: MDL—方法检出限;

$t(n-1,0.99)$ —为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值;

n —为样品的平行测定次数;

S — n 次平行测定的标准偏差。

5.10.1.1 10 mm 比色皿的方法检出限

标准编制组设计实验,配制硫化物标准溶液浓度 0.03 mg/L,取样量 200 ml,使用 10 mm 比色皿,按照“酸化-吹气-吸收”法和“酸化-蒸馏-吸收”法的样品制备方法进行处理,平行测定 7 次,计算 7 次平行测定的标准偏差和方法检出限。得出方法的检出限和测定下限分别见表 22 和表 23。

表 22 方法检出限、测定下限测试数据表(酸化-吹气-吸收法)

	平行样品编号	试样
测定结果 (mg/L)	1	0.021
	2	0.017
	3	0.022
	4	0.022
	5	0.016

续表

平行样品编号		试样
	6	0.023
	7	0.017
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.020
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0031
平行样品编号		试样
t 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.01
测定下限 (mg/L)		0.04

由表 22 可见, 采用“酸化-吹气-吸收”法前处理, 当取样量为 200 ml 时, 方法检出限为 0.01 mg/L, 测定下限为 0.04 mg/L。

表 23 方法检出限、测定下限测试数据表 (酸化-蒸馏-吸收法)

平行样品编号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.023
	2	0.017
	3	0.019
	4	0.018
	5	0.024
	6	0.017
	7	0.022
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.020
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0029
t 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.01
测定下限 (mg/L)		0.04

由表 23 可见, 采用“酸化-蒸馏-吸收”法, 当取样量为 200 ml 时, 方法检出限为 0.01 mg/L, 测定下限为 0.04 mg/L。

综上, “酸化-吹气-吸收”法和“酸化-蒸馏-吸收”法的实验室内方法检出限和测定下限满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 中 I 类标准限值 0.05 mg/L 的要求。

5.10.1.2 30 mm 比色皿的方法检出限

针对《地下水质量标准标准》(GB/T 14848-2017) I类限值要求不高于 0.005 mg/L 以及《海水质量标准》I类标准限值要求不高于 0.02 mg/L, 标准编制组设计实验, 尽量降低检出限和测定下限。采取的方式是增加取样量和提高皿的灵敏度。

当取样量增加至 500 ml 时, 标准溶液加入量与曲线第一点接近为 2 ug 和 3 ug, 浓度为 0.004 mg/L 和 0.006 mg/L, 使用 30 mm 比色皿, 测定结果见表 24。

表 24 500 ml 取样量测定数据统计表

平行编号	试样			
	地下水 (mg/L)		海水 (mg/L)	
	0.004	0.006	0.004	0.006
1	0.0019	0.0014	0.0017	0.0014
2	0.002	0.0019	0.0019	0.0027
3	0.0014	0.0014	0.0006	0.0014
4	0.001	0.0007	0.0011	0.0009
5	0.0026	0.0019	0.0021	0.0009
6	0.001	0.0013	0.0009	0.0024
7	0.0008	0.0009	0.0008	0.0008
平均值	0.0015	0.0014	0.0013	0.0015

由上表可见, 测定结果均值达不到加标值的 40%, 回收率较低。当取样量增加至 1000 ml 时, 标准溶液加入量与曲线第一点接近为 2 ug 和 3 ug, 浓度为 0.002 mg/L 和 0.003 mg/L, 部分试样出现未检出现象。故增加采样量至 500 ml 和 1000 ml 无法满足要求。

配制标准溶液 0.01 mg/L, 取样量为 200 ml, 使用 30 mm 比色皿, 按照“酸化-蒸馏-吸收”法的样品制备方法进行处理, 平行测定 7 次, 计算 7 次平行测定的标准偏差和方法检出限。得出方法的检出限和测定下限见表 25。

表 25 地下水和海水方法检出限、测定下限测试数据表 (酸化-蒸馏-吸收法)

平行样品编号	试样	
	地下水	海水
1	0.0064	0.0069
2	0.0063	0.0057
3	0.0058	0.0081
4	0.0075	0.0069
5	0.0057	0.0075

续表

平行样品编号		试样		平行样品编号
		地下水	海水	
	6	0.0075		0.0080
	7	0.0081		0.0070
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.0066		0.0072
平行样品编号		试样		
		地下水	海水	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0009	0.0008	
t 值		3.143		
检出限 (mg/L)		0.003	0.003	
测定下限 (mg/L)		0.012	0.012	

由表 25 可见, 采用“酸化-蒸馏-吸收”法前处理, 使用 30 mm 比色皿, 当取样量为 200 ml 时, 方法检出限为 0.003 mg/L, 测定下限为 0.012 mg/L。用于检出限标准溶液加标浓度为 0.01 mg/L, 地下水和海水回收率范围为 57%~81%, 满足方法测定的需要。

5. 10. 2 实验室内方法的精密度和准确度

5. 10. 2. 1 10 mm 比色皿测定方法

(1) 酸化-吹气-吸收法

使用“酸化-吹气-吸收法”处理加标水样做 6 次平行测定, 考察方法精密度和准确度, 水样选取某地表水、某城市生活污水厂废水、某硫酸厂废水、某炼焦厂废水、某金属冶炼污水厂出口、某温泉水和某化工厂含硫废水, 其中某硫酸厂废水硫化物浓度为 8.50 mg/L; 某炼焦厂废水硫化物浓度为 2.81 mg/L; 某金属冶炼厂硫化物浓度为 0.683 mg/L; 某温泉水硫化物浓度为 1.18 mg/L; 某化工厂含硫废水的硫化物浓度为 4.92 mg/L, 其他水样未检出。实验室内相对标准偏差某地表水为 4.0%~15.0%, 某城市生活污水厂出口的相对标准偏差为 3.8%~16.9%, 某硫酸厂含硫废水的相对标准偏差为 2.3%, 某炼焦厂含硫废水的相对标准偏差为 9.2%, 某金属冶炼厂含硫废水的相对标准偏差为 4.7%, 某含硫温泉水的相对标准偏差为 9.9%, 某化工厂含硫废水的相对标准偏差为 3.9%, 说明方法的精密度良好。加标回收率某地表水为 66.7%~92.7%, 某城市生活污水厂出口 63.3%~89.0%, 某硫酸厂含硫废水为 85.2%, 某炼焦厂废水为 85.7%, 某金属冶炼厂废水为 75.3%, 某温泉水为 103%, 某化工厂含硫废水为 88.4%; 两个有证标准物质的测定结果均在保证值范围内, 相对误差为 5.4%和 3.3%, 说明方法的准确度较好。具体测定结果见表 26 至表 32。

表 26 精密度测试数据（某地表水）

平行号		某地表水		
		加标量 0.03 (mg/L)	加标量 0.10 (mg/L)	加标量 0.30 (mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.018	0.081	0.280
	2	0.019	0.087	0.268
	3	0.017	0.090	0.292
	4	0.021	0.074	0.284
	5	0.018	0.095	0.256
	6	0.025	0.082	0.309
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.020	0.085	0.278
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0029	0.0074	0.011
相对标准偏差 RSD(%)		15.0	8.7	4.0

表 27 精密度测试数据（某城市生活污水厂出口）

平行号		某城市生活污水厂出口		
		加标量 0.03 (mg/L)	加标量 0.10 (mg/L)	加标量 0.30 (mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.022	0.093	0.255
	2	0.02	0.087	0.271
	3	0.018	0.079	0.269
	4	0.016	0.096	0.264
	5	0.016	0.075	0.256
	6	0.024	0.102	0.245
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.019	0.089	0.260
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0033	0.0103	0.0098
相对标准偏差 RSD (%)		16.9	11.6	3.8

表 28 精密度测试数据（含硫废水）

平行号		某硫酸厂废水	某炼焦厂 废水	某金属冶炼 厂废水	某温泉水	某化工厂废 水
测定结果 (mg/L)	1	8.78	3.08	0.713	1.11	4.89
	2	8.38	2.42	0.665	1.07	4.58
	3	8.47	2.76	0.658	1.25	4.97

续表

平行号		某硫酸厂废水	某炼焦厂废水	某金属冶炼厂废水	某温泉水	某化工厂废水
	4	8.28	2.67	0.675	1.05	5.08
	5	8.68	2.82	0.732	1.29	4.89
	6	8.41	3.11	0.654	1.31	5.11
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		8.50	2.81	0.68	1.18	4.92
标准偏差 S_i (mg/L)		0.1911	0.2597	0.0321	0.1760	0.1905
相对标准偏差 RSD (%)		2.3	9.2	4.7	9.9	3.9

表 29 实际样品加标测试数据 (某地表水)

平行号		某地表水					
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0	0.018	0	0.081	0	0.280
	2	0	0.019	0	0.087	0	0.268
	3	0	0.017	0	0.090	0	0.292
	4	0	0.021	0	0.074	0	0.284
	5	0	0.018	0	0.095	0	0.256
	6	0	0.025	0	0.082	0	0.309
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0	0.020	0	0.085	0	0.278
加标量 μ (mg/L)		0.03		0.10		0.30	
加标回收率 P_i (%)		66.7		85.0		92.7	

表 30 实际样品加标测试数据 (某城市污水厂出口)

平行号		某城市污水厂出口					
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0	0.022	0	0.093	0	0.255
	2	0	0.020	0	0.087	0	0.271
	3	0	0.018	0	0.079	0	0.269
	4	0	0.016	0	0.096	0	0.264
	5	0	0.016	0	0.075	0	0.256
	6	0	0.024	0	0.102	0	0.245
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0	0.019	0	0.089	0	0.260

续表

平行号	某城市污水厂出口					
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
加标量 μ (mg/L)	0.03		0.10		0.30	
加标回收率 P_i (%)	63.3		89.0		86.7	

表 31 实际样品加标测试数据 (含硫废水)

平行号		某硫酸厂废水		某炼焦厂废水		某金属冶炼厂废水		某温泉水		某化工厂废水	
测定结果 (mg/L)	1	8.78	13.16	3.08	3.87	0.713	1.541	1.11	2.16	4.89	8.88
	2	8.38	12.63	2.42	3.21	0.665	1.376	1.07	2.19	4.58	8.96
	3	8.47	12.65	2.76	3.34	0.658	1.374	1.25	1.90	4.97	9.22
	4	8.28	12.39	2.67	3.89	0.675	1.383	1.05	1.95	5.08	9.14
	5	8.68	12.76	2.82	3.87	0.732	1.454	1.29	2.18	4.89	9.75
	6	8.41	12.95	3.11	3.86	0.654	1.484	1.31	2.09	5.11	10.1
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		8.50	12.76	2.81	3.67	0.68	0.75	1.18	2.27	4.92	9.34
加标量 μ (mg/L)		5		1		1		1		5	
加标回收率 P_i (%)		85.2		85.7		75.3		103		88.4	

表 32 标准物质测试数据

平行号		标准样品 (205530)	标准样品 (205528)
测定结果 (mg/L)	1	1.77	2.33
	2	1.72	2.38
	3	1.72	2.44
	4	1.78	2.35
	5	1.73	2.40
	6	1.75	2.35
平均值(mg/L)		1.75	2.38
相对误差(%)		5.4	3.3
标准样品保证值 (mg/L)		1.85±0.13	2.46±0.20

(2) 酸化-蒸馏-吸收法

使用“酸化-蒸馏-吸收法”处理加标水样做6次平行测定，考察方法精密度和准确度，水样选取某地表水、某城市生活污水厂废水、某硫酸厂废水、某炼焦厂废水、某金属冶炼水厂出口、某温泉水和某化工厂含硫废水，其中某硫酸厂废水硫化物浓度为8.36 mg/L；某炼焦厂废水硫化物浓度为2.79 mg/L；某金属冶炼厂硫化物浓度为0.707 mg/L；某温泉水硫化物浓度为1.25 mg/L；某化工厂含硫废水的硫化物浓度为5.04 mg/L，其他水样未检出。实验室内相对标准偏差某地表水为4.4%~15.8%，某城市生活污水厂出口相对标准偏差为4.6%~15.6%，某硫酸厂含硫废水相对标准偏差为5.5%，某炼焦厂含硫废水相对标准偏差为9.2%，某金属冶炼厂含硫废水的相对标准偏差为6.4%，某含硫温泉水的相对标准偏差为6.1%，某化工厂含硫废水的相对标准偏差为3.5%，说明方法的精密度良好。加标回收率地表水为66.7%~84.3%，某城市生活污水厂出口为66.7%~90.3%，某硫酸厂含硫废水为98.8%，某炼焦厂废水为84.3%，某金属冶炼厂废水为81.1%，某温泉水为103%，某化工厂含硫废水为95.6%；两个有证标准物质的测定结果均在保证值范围内，相对误差为5.9%和3.6%，说明方法的准确度较好。具体测定结果见表33至表39。

表 33 精密度测试数据（某地表水）

平行号		某地表水		
		加标量 0.03 (mg/L)	加标量 0.10 (mg/L)	加标量 0.30 (mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.024	0.082	0.239
	2	0.018	0.094	0.254
	3	0.018	0.072	0.245
	4	0.023	0.087	0.261
	5	0.021	0.072	0.27
	6	0.016	0.086	0.251
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)		0.020	0.082	0.253
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.0032	0.0088	0.0111
相对标准偏差 RSD_1		15.8	10.7	4.4

表 34 精密度测试数据（某城市生活污水厂出口）

平行号		某城市生活污水厂出口		
		加标量 0.03 (mg/L)	加标量 0.10 (mg/L)	加标量 0.30 (mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.023	0.08	0.267
	2	0.016	0.084	0.278
	3	0.018	0.092	0.292
	4	0.023	0.076	0.264

续表

平行号		某城市生活污水厂出口		
		加标量 0.03 (mg/L)	加标量 0.10 (mg/L)	加标量 0.30 (mg/L)
	5	0.021	0.093	0.256
	6	0.016	0.081	0.269
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)		0.020	0.084	0.271
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.0031	0.0068	0.0125
相对标准偏差 RSD_1		15.6	8.1	4.6

表 35 精密度测试数据 (含硫废水)

平行号		某硫酸厂 废水	某炼焦厂废 水	某金属冶炼厂 废水	某温泉水	某化工厂废水
测定结果 (mg/L)	1	8.86	2.88	0.666	1.24	5.08
	2	8.17	2.37	0.732	1.18	4.78
	3	8.55	2.96	0.781	1.31	5.11
	4	7.98	2.57	0.718	1.26	5.28
	5	8.84	2.92	0.682	1.34	4.89
	6	7.75	3.01	0.664	1.14	5.07
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		8.36	2.79	0.71	1.25	5.04
标准偏差 S_i (mg/L)		0.4624	0.2557	0.0456	0.0758	0.1760
相对标准偏差 RSD (%)		5.5	9.2	6.4	6.1	3.5

表 36 实际样品加标测试数据 (某地表水)

平行号		某地表水					
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0	0.024	0	0.082	0	0.239
	2	0	0.018	0	0.094	0	0.254
	3	0	0.018	0	0.072	0	0.245
	4	0	0.023	0	0.087	0	0.261
	5	0	0.021	0	0.072	0	0.27
	6	0	0.016	0	0.086	0	0.251

续表

平行号	某地表水					
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)	0	0.020	0	0.082	0.082	0.253
加标量 μ (mg/L)	0.03		0.10		0.30	
加标回收率 P_i (%)	66.7		82.0		84.3	

表 37 实际样品加标测试数据 (某城市生活污水厂出口)

平行号		某城市生活污水厂出口					
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0	0.023	0	0.08	0	0.267
	2	0	0.016	0	0.084	0	0.278
	3	0	0.018	0	0.092	0	0.292
	4	0	0.023	0	0.076	0	0.264
	5	0	0.021	0	0.093	0	0.256
	6	0	0.016	0	0.081	0	0.269
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0	0.020	0	0.084	0	0.271
加标量 μ (mg/L)		0.03		0.10		0.30	
加标回收率 P_i (%)		67.7		86.7		90.3	

表 38 实际样品加标测试数据 (含硫废水)

平行号		某硫酸厂废水		某炼焦厂废水		某金属冶炼厂废水		某温泉水		某化工厂废水	
测定结果 (mg/L)	1	8.86	13.7	2.88	3.68	0.666	1.446	1.24	2.26	5.08	9.78
	2	8.17	13.20	2.37	3.05	0.732	1.582	1.18	2.26	4.78	8.97
	3	8.55	13.3	2.96	3.84	0.781	1.563	1.31	2.42	5.11	10.2
	4	7.98	13.1	2.57	3.59	0.718	1.632	1.26	2.27	5.28	10.3
	5	8.84	13.8	2.92	3.82	0.682	1.456	1.34	2.30	4.89	9.75
	6	7.75	12.7	3.01	3.79	0.664	1.432	1.14	2.11	5.07	9.94
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		8.36	13.3	2.79	3.63	0.71	1.52	1.25	2.27	5.04	9.82
加标量 μ (mg/L)		5		1		1		1		5	
加标回收率 P_i (%)		98.8		84.3		81.1		103		95.6	

表 39 标准物质测试数据

平行号		标准样品 (205530)	标准样品 (205528)
测定结果 (mg/L)	1	1.77	2.31
	2	1.74	2.38
	3	1.74	2.44
	4	1.72	2.32
	5	1.73	2.44
	6	1.72	2.35
平均值(mg/L)		1.74	2.37
相对误差(%)		5.9	3.6
标准样品保证值 (mg/L)		1.85±0.13	2.46±0.20

5.11 质量保证和质量控制

原方法没有质量保证和质量控制相关内容。现场采样按照HJ/T 91《地表水和污水监测技术规范》、HJ/T 91.1《污水监测技术规范》、HJ/T 164《地下水环境监测技术规范》的相关规定进行样品的采集，从空白实验、标准曲线的测定、平行样和回收率指标等方面制订了质量保证和质量控制的建议和要求。

(1) 空白试验

根据 HJ/T 91《地表水和污水监测技术规范》、HJ/T 91.1《污水监测技术规范》和 HJ/T 164《地下水环境监测技术规范》中要求，增加全程序空白和实验室空白。每批样品应采集一个全程序空白和制备一个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

综上，空白试验如下：

每批样品应至少采集一个全程序空白样品和制备一个实验室空白样品，其测定结果应低于方法检出限。

(2) 标准曲线

根据 HJ/T 91《地表水和污水监测技术规范》、HJ/T 91.1《污水监测技术规范》和 HJ/T 164《地下水环境监测技术规范》中要求，标准曲线回归方程的相关系数应大于等于 0.999。每批样品应测定一个标准曲线中间点，其测定结果与标准曲线相应点浓度的相对偏差不超过 10%。

(3) 精密度

根据 HJ/T 91《地表水和污水监测技术规范》、HJ/T 91.1《污水监测技术规范》和 HJ/T 164《地下水环境监测技术规范》中要求，每批样品应至少测定 10%的平行双样，样品数量不足 10 个时，应至少测定 1 个平行双样。在 6 家验证单位精密度验证数据中，相差最大的一

对平行双样相对偏差为 22% ， 因此本标准规定平行双样相对偏差小于等于 30%

(4) 准确度

每批样品应至少测定 5%的基体加标样品， 样品数量不足 10 个时， 应至少测定 1 个基体加标样品， 实验室内和实验室间验证加标回收率在 62.8%~110%之间， 因此确定加标回收率在 60%~120%之间， 或测定有证标准物质， 测定结果应在保证值范围内。

5.12 注意事项

本次修订增加注意事项。

原方法和ISO 10530中的设备图均为磨口设计。为保证装置的气密性，“酸化-吹气-吸收装置”和“酸化-蒸馏-吸收装置”的玻璃器皿接口处需采用磨口设计。而美国EPA 9030B中的示意图有软管连接；且市售多数“酸化-吹气-吸收装置”均采用集成设计，一套装置上有多个反应瓶和吸收管，无法采取玻璃连接，连接处多采用硅胶管。标准编制组在实验中发现，硅胶管老化严重会对硫化氢具有较强的吸附，特别是对低浓度样品的测定产生较大影响。显色时需加入的试剂若操作不当，会使硫化氢逸出损失，影响实验结果。在试样制备过程中，应注意检查装置的气密性，防止硫化氢挥发影响实验结果。

综上，本次修订增加以下注意事项：

- 1 玻璃器皿的接口均应采用磨口设计，以防止漏气，各连接管最好采用玻璃管连接。
- 2 当采用硅胶管连接时，若加标回收率明显降低，应立即更换，以避免硅胶管老化对硫化氢气体产生吸附。
- 3 显色时，加入的N, N-二甲基对苯二胺和硫酸铁铵两种试剂均含有硫酸，所以在加入这两种试剂时，均应沿比色管壁缓慢加入，然后迅速密塞混匀，避免硫化氢逸出损失。
- 4 试样制备过程中，应注意检查吹气或蒸馏装置的气密性，以防止发生漏气导致硫化氢挥发。若发生漏气，应重新取样进行分析。

5.10.2.2 30 mm 比色皿测定方法

使用“酸化-蒸馏-吸收法”处理低、中、高浓度实际加标样品做 6 次平行测定，考察方法精密度和准确度，水样选取某地下水和某海水，实验室内相对标准偏差某地下水为 4.2%~11%，某海水相对标准偏差为 3.6%~12%，说明方法的精密度良好。加标回收率某地下水为 68.2%~90.6%，某海水为 72.0%~88.9%，说明方法的准确度较好。见表 40 至表 43。

表 40 精密度测试数据（某地下水）

平行号		某地下水		
		加标量 0.01 (mg/L)	加标量 0.05 (mg/L)	加标量 0.09 (mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.0066	0.042	0.082
	2	0.0063	0.044	0.08
	3	0.0072	0.039	0.083
	4	0.0073	0.041	0.087
	5	0.0057	0.039	0.08

	6	0.0078	0.037	0.077
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)		0.068	0.040	0.082
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.0008	0.0025	0.0034
相对标准偏差 RSD (%)		11	6.2	4.2

表 41 实际样品加标测试数据 (某地下水)

平行号		某地下水					
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0	0.0066	0	0.042	0	0.082
	2	0	0.0063	0	0.044	0	0.08
	3	0	0.0072	0	0.039	0	0.083
	4	0	0.0073	0	0.041	0	0.087
	5	0	0.0057	0	0.039	0	0.08
	6	0	0.0078	0	0.037	0	0.077
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0	0.0068	0	0.040	0	0.082
加标量 μ (mg/L)		0.01		0.05		0.09	
加标回收率 P_i (%)		68.2		80.7		90.6	

表 42 精密度测试数据 (某海水)

平行号		某海水		
		加标量 0.01 (mg/L)	加标量 0.05 (mg/L)	加标量 0.09 (mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.0069	0.041	0.081
	2	0.0057	0.037	0.078
	3	0.0081	0.040	0.082
	4	0.0069	0.044	0.084
	5	0.0075	0.045	0.076
	6	0.0080	0.042	0.079
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)		0.0072	0.040	0.080
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.0009	0.0029	0.0029
相对标准偏差 RSD (%)		12	6.9	3.6

表 43 实际样品加标测试数据（某海水）

平行号		某海水					
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0	0.0069	0	0.041	0	0.081
	2	0	0.0057	0	0.037	0	0.078
	3	0	0.0081	0	0.040	0	0.082
	4	0	0.0069	0	0.044	0	0.084
	5	0	0.0075	0	0.045	0	0.076
	6	0	0.0080	0	0.042	0	0.079
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0	0.0072	0	0.040	0	0.080
加标量 μ (mg/L)		0.01		0.05		0.09	
加标回收率 P_i (%)		72.0		80.0		88.9	

5.13 附录 A 硫化物标准溶液的配制

经调研，目前多数标准使用单位都采取直接购买市售有证标准物质的方式配制硫化物标准溶液，但也可能有单位也需要配制和标定硫化物标准溶液。在《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（GB/T 16489-1996）中，硫化物标准溶液硫化物标准溶液配制和标定内容篇幅较长，因此中期论证会专家意见要求“将标准溶液标定过程加入规范性附录”，结合实际工作情况，标准编制组将硫化物标准溶液的配制和标定部分调整为规范性附录 A《硫化物标准溶液的配制和标定》。

6 方法验证

6.1 方法验证要求

6.1.1 验证单位及验证人员情况

本标准按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》HJ 168-2010的规定，选择6家有资质的实验室进行方法验证，参与方法验证的实验室分别是1.辽宁省环境监测实验中心、2.鞍山市环境监测中心站、3.抚顺市环境监测中心站、4.天津市环境监测中心、5.锦州市环境监测中心、6.青岛市环境监测中心。具体验证实验室及验证人员的基本情况见表44。

表 44 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

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
辽宁省环境监测实验中心	薛程	女	32	高级工程师	分析化学	5年
鞍山市环境监测中心站	孙洪峰	男	32	工程师	分析化学	5年
抚顺市环境监测中心站	白艳丽	女	45	高级工程师	环境工程	20年
天津市环境监测中心	郭晶晶	女	34	工程师	环境工程	6年
天津市环境监测中心	李静	女	32	工程师	资源环境科学	9年
锦州市环境监测中心站	辛宏斌	男	37	高级工程师	环境工程	12年
青岛市环境监测中心	房贤文	女	36	工程师	分析化学	10年

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制定技术导则》(HJ 168-2010)的规定,组织6家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求编制方法验证方案,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位按HJ 168-2010要求完成方法验证报告。方法验证报告主要包括检出限、精密度、准确度等验证数据。

6.1.2.1 10 mm 比色皿测定方法

(1) 方法检出限

每个实验室准备空白加标样品的加标浓度为0.03 mg/L;每个实验室按照标准方法的分析步骤,平行测定7个空白加标样品,计算7次平行测定的标准偏差,按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算检出限。

(2) 测定下限

按照HJ 168-2010的规定,以4倍方法检出限为方法的测定下限。

(3) 方法精密度

每个实验室制备硫化物含量为0.03 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L的空白加标样品;每个实验室按照标准方法的分析步骤,空白加标样品每个浓度平行测定6个样品,分别计算不同浓度加标样品加标浓度的平均值、标准偏差、相对标准偏差。对各验证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r和再现性限R。

(4) 方法准确度

每个实验室制备硫化物含量为0.03 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L的空白加标样品;准备1个当地有代表性的地表水、工业废水或生活污水实际样品,加标浓度为0.10 mg/L;每个实

实验室按照标准方法的分析步骤，空白加标样品每个浓度平行测定6个样品，实际加标样品平行测定6个，分别计算不同浓度加标样品加标浓度的平均值和加标回收率。对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算加标回收率。

6.1.2.2 30 mm 比色皿测定方法

(1) 方法检出限

每个实验室准备空白加标样品的加标浓度为0.01 mg/L。使用“酸化-蒸馏-吸收法”，每个实验室按照标准方法的分析步骤，平行测定7个实际加标样品，计算7次平行测定的标准偏差，按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算检出限。

(2) 测定下限

按照HJ 168-2010的规定，以4倍方法检出限为方法的测定下限。

(3) 方法精密度

使用“酸化-蒸馏-吸收法”，每个实验室制备硫化物含量为0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.09 mg/L的实际加标样品。每个实验室按照标准方法的分析步骤，平行测定6个样品，分别计算不同浓度加标样品加标浓度的平均值、标准偏差、相对标准偏差。对各验证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r和再现性限R。

(4) 方法准确度

使用“酸化-蒸馏-吸收法”，每个实验室制备硫化物含量为0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.09 mg/L的实际加标样品。每家实验室按照标准方法的分析步骤，每种浓度平行测定6个样品，分别计算不同浓度加标样品加标浓度的平均值和加标回收率。对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算加标回收率。

6.2 方法验证过程

6.2.1 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，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。6家验证实验室依据《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》验证方案，进行精密度、准确度验证实验，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。

6.2.2 方法验证数据的取舍

根据GB/T 6379对所有验证单位的数据进行柯克伦检验和格拉布斯检验，所有数据全部采用，没有取舍。

6.2.3 方法验证结论

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。

6.2.3.1 10 mm 比色皿测定方法

(1) “酸化-吹气-吸收”法

样品量为200 ml时，硫化物的检出限为0.01 mg/L，测定下限为0.04 mg/L，方法检出限满足环境质量和污染物排放标准对水质硫化物的限值规定（最低限值0.05 mg/L）。

6家实验室对硫化物含量为0.03 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L的空白加标样品和1个加标量为0.10 mg/L 的实际样品采用“酸化-吹气-吸收法”制样并测定6次，实验室内相对标准偏差为13%~17%、5.5%~13%、2.8%~6.6%、7.6%~13%；实验室间相对标准偏差为3.1%、6.7%、6.4%、14.9%，重复性限分别为0.01 mg/L、0.03 mg/L、0.04 mg/L、0.02 mg/L，再现性限分别为0.01 mg/L、0.03 mg/L、0.04 mg/L、0.02 mg/L。

6家实验室对硫化物含量为0.03 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L的空白加标样品和1个加标量为0.10 mg/L 的实际样品（包括地表水、生活污水、工业废水）采用“酸化-吹气-吸收法”制样并测定6次，加标回收率分别为72.3%~110%。实验室间加标回收率均值为65.5%、88.5%、92.7%、88.5%，实验室间加标回收率相对偏差为2.1%、5.9%、6.0%、12.7%，加标回收率最终值（ 65.5 ± 4.1 ）%、（ 88.5 ± 11.9 ）%、（ 92.7 ± 11.9 ）%、（ 88.5 ± 25.4 ）%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

《方法验证报告》见附件。

(2) “酸化-蒸馏-吸收法”

样品量为200 ml时，硫化物的检出限为0.01 mg/L，测定下限为0.04 mg/L，方法检出限满足环境质量和污染物排放标准对水质硫化物的限值规定（最低限值0.05 mg/L）。

6家实验室对硫化物含量为0.03 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L的空白加标样品和1个加标量为0.10 mg/L 的实际样品采用“酸化-蒸馏-吸收法”制样并测定6次，实验室内相对标准偏差为13%~19%、7.3%~9.9%、3.4%~7.7%、6.6%~13%；实验室间相对标准偏差为4.1%、5.2%、6.9%、12.3%，重复性限分别为0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.03 mg/L，再现性限分别为0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.03 mg/L。

6家实验室对硫化物含量为0.03 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L的空白加标样品和1个加标量为0.10 mg/L 的实际样品采用“酸化-吹气-吸收法”制样并测定6次，加标回收率分别为62.8%~69.4%、77.3%~90.7%、80.1%~95.7%、77.3%~103%。实验室间加标回收率均值为66.0%、84.1%、90.1%、91.1%，实验室间加标回收率相对偏差为2.7%、4.4%、6.2%、11.2%，加标回收率最终值（ 66.0 ± 5.4 ）%、（ 84.1 ± 8.8 ）%、（ 90.1 ± 12.4 ）%、（ 91.1 ± 22.4 ）%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

《方法验证报告》见附件。

6.2.3.2 30 mm 比色皿测定方法

样品量为200 ml时，硫化物的检出限为0.003 mg/L，测定下限为0.012 mg/L。测定下限高于地下水质量标准的一级限值0.005 mg/L，低于三级限值0.02 mg/L；满足海水质量标准一级限值不高于0.020 mg/L的要求。

6家实验室对加标浓度为0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.09 mg/L硫化物实际样品采用“酸化-蒸馏-吸收法”制样并测定6次，实验室内相对标准偏差为11%~14%、6.2%~12%、3.8%~9.8%；

实验室间相对标准偏差为4.3%、4.1%、3.3%，重复性限分别为0.01mg/L、0.03 mg/L、0.04 mg/L，再现性限分别为0.01 mg/L、0.03 mg/L、0.04 mg/L。

6家实验室对加标浓度为0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.09 mg/L硫化物实际样品采用“酸化-蒸馏-吸收法”制样并测定6次，加标回收率分别为63.2%~69.8%、75.7%~85.3%、87.2%~94.8%。实验室间加标回收率均值为65.6%、79.6%、90.1%，实验室间加标回收率相对偏差为2.8%、3.3%、3.0%，加标回收率最终值(65.6±5.6)%、(79.6±6.6)%、(90.1±6.0)%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

《方法验证报告》见附件。

6.2.3.3 方法验证最终结论

为简化描述，方法精密度结论最终确定为：

当样品量为200 ml，用10 mm比色皿，6家实验室对硫化物含量浓度为低、中、高浓度的空白加标样品和1个实际加标样品采用“酸化-吹气-吸收法”和“酸化-蒸馏-吸收法”平行测定6次，实验室内相对标准偏差范围为13%~19%、5.5%~13%、2.8%~7.7%、6.6%~13%；实验室间相对标准偏差范围为3.1%~4.1%、5.2%~6.7%、6.4%~6.9%、12.3%~14.9%；重复性限范围分别为0.01 mg/L~0.01 mg/L、0.02 mg/L~0.03 mg/L、0.04 mg/L~0.05 mg/L、0.02 mg/L~0.03 mg/L，再现性限范围分别为0.01 mg/L~0.01 mg/L、0.02 mg/L~0.03 mg/L、0.04 mg/L~0.05 mg/L、0.02 mg/L~0.03 mg/L。

当样品量为200 ml，用30 mm比色皿，6家实验室对加标浓度为低、中、高浓度的硫化物实际样品采用“酸化-蒸馏-吸收法”制样并测定6次，实验室内相对标准偏差为11%~14%、6.2%~12%、3.8%~9.8%；实验室间相对标准偏差为4.3%、4.1%、3.3%，重复性限分别为0.01 mg/L、0.03 mg/L、0.04 mg/L，再现性限分别为0.01 mg/L、0.03 mg/L、0.04 mg/L。

方法准确度结论最终确定为：

当样品量为200 ml，用10 mm比色皿，6家实验室对硫化物含量浓度为低、中、高浓度的空白加标和实际加标样品采用“酸化-吹气-吸收法”和“酸化-蒸馏-吸收法”平行测定6次，加标回收率范围为62.8%~110%。

当样品量为200 ml，用30 mm比色皿，6家实验室对硫化物含量浓度为低、中、高浓度的实际加标样品采用“酸化-蒸馏-吸收法”平行测定6次，加标回收率范围为63.2%~94.8%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

《方法验证报告》见附件。

7 对专家意见的落实情况

7.1 标准开题论证会专家意见及落实情况

2014年12月，在大连进行标准开题论证，论证委员会通过了该标准的开题论证。提出了具体修改意见和建议：

1、选择覆盖环境质量和污染物排放标准浓度范围的地表水、地下水、温泉水和有代表性的5~6类企业（硫酸厂、炼焦煤气厂、化工、金属冶炼）样品进行方法验证；

- 2、针对浓度较高的样品应减小取样量以保证测定值在曲线范围内；
- 3、对原标准修订的内容应开展相关实验；
- 4、对实验装置进行改进；
- 5、根据多家实验室验证结果，确定质量控制指标要求；
- 6、通过实验确定干扰消除内容；
- 7、增加可溶性硫化物测定内容，删除沉淀分离法。

针对上述专家意见，通过文献查阅及相关试验验证，对专家意见的落实情况如下：

1、已落实，实验室选择了覆盖环境质量和污染物排放标准浓度范围的地表水、地下水、海水、温泉水和有代表性的污水厂、硫酸厂、炼焦煤气厂、化工厂、金属冶炼厂的样品进行方法验证，见 5.9。

2、已落实，在文本中规定：取200 ml混匀的水样，或适量样品加水稀释至200 ml。

3、已落实，增加了酸化剂选择、吸收液选择、样品固定、样品保存、酸化-蒸馏-吸收”前处理方法试验数据；增加水浴温度、蒸馏速度、标准曲线数据，增加了地下水、海水方法检出限、精密度和准确度试验数据。

4、对实验装置进行改进

已落实，增加了水浴，将结构尺寸图修改为示意图，并增加“酸化-蒸馏-吸收装置”示意图。

5、根据多家实验室验证结果，确定质量控制指标要求已落实，6家实验室加标回收率范围为62.8%~110%，标准规定加标回收率范围为60%~120%。

6、通过实验确定干扰消除内容已落实，进行了干扰试验。见编制说明5.4。

7、增加可溶性硫化物测定内容，删除沉淀分离法。已落实，见编制说明5.7.1和5.8.2。

7.2 标准中期论证会专家意见及落实情况

2017年7月8日，在大连进行了标准修订的中期论证会，组织专家论证。专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和标准编制说明及方法验证方案介绍，经质询、讨论，提出了具体修改意见和建议：

1、编制说明中补充地方水中硫化物控制标准，补充干扰实验数据，实验室内补充典型工业废水实验数据；补充取样量为200 ml后的方法性能实验数据（检出限、精密度、准确度）；补充修订的主要技术内容及其依据。

2、标准文本增加规范性引用文件；完善方法原理的表述；将标准溶液标定过程加入规范性附录；修改计算公式；增加实验室空白和全程序空白；

3、每个实验室用两种浓度的空白加标样品和一种浓度的标准样品进行验证，同时各实验室选择当地典型的、有代表性的实际样品进行方法验证。

针对上述专家意见，通过文献查阅及相关试验验证，对专家意见的落实情况如下：

1、已落实，补充了地方标准，补充了干扰试验数据，补充了生活污水厂废水、某硫酸厂废水、某炼焦厂废水、某金属冶炼污水厂出口、某温泉水和某化工厂含硫废水试验数据；补充了200 ml后的方法性能数据；在标准文本中补充了修订的主要技术内容，通过试验和查找资料等方式在编制说明中说明修改的依据。

2、已落实，在文本中增加了规范性引用文件；完善了方法原理的表述；将标准溶液标定过程加入规范性附录；修改了计算公式；增加了实验室空白和全程序空白。

3、已落实，每个实验室用三种浓度的空白加标样品进行验证，同时各实验室选择当地典型的、有代表性的实际样品进行方法验证。

7.3 标准征求意见前论证会专家意见及落实情况

2018年9月12日，在北京进行了标准征求意见前的论证会，组织专家论证。专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和标准编制说明及方法验证方案介绍，经质询、讨论，提出了具体修改意见和建议：

1、编制说明中补充经过前处理的干扰试验数据；补充平行双样的控制指标依据；补充实验室内标准样品的试验数据。

2、文本前言增加质量保证和质量控制、废物处理的内容，并完善相关章节；完善样品采集和保存内容；完善关于可溶性硫化物的相关内容；完善标准曲线绘制和计算公式相关内容。

3、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

针对上述专家意见，通过文献查阅及相关试验验证，对专家意见的落实情况如下：

1、已落实，补充实验，在编制说明5.3中补充了经过前处理的干扰试验数据；在6家验证单位精密度验证数据中，相差最大的一对平行双样相对偏差为22%，因此本标准规定平行双样相对偏差小于等于30%；在编制说明5.9.2里补充了实验室内标准样品的实验数据。

2、已落实，在文本前言里增加修订质量保证和质量控制、废物处理等内容并完善相关章节；完善样品采集和保存部分内容；完善了关于可溶性硫化物的相关内容；完善标准曲线和计算公式相关内容。

3、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明里的数位保留和章节名称进行了编辑性修改。

8 与开题报告的差异说明

适用范围增加了地下水和海水。

9 参考文献

- [1] Lenore S.Clesceri et.al, Standard Methods FOR THE Examination of Water and Wastewater, 20th Edition.
- [2] ISO 10530:1992 Water quality—Determination of dissolved sulfide—Photometric method using methylene blue.
- [3] ISO 13358-1997 Water quality—Determination of easily released sulfide .
- [4] EPA Method 9030B Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides: Distillation.
- [5] EPA Method 9031 Extractable Sulfides.
- [6] EPA Method 9034 Titrimetric Procedure for Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides.
- [7] ASTM D4658-2009 Standard Test Method for Sulfide Ion in Water.
- [8] 申志香,宋延博.硫化物标准溶液保存及标定技术研究[J].山东环境,2000 增刊:60-62.
- [9] 李晓,刘金吉.硫化物标准溶液稳定性的探讨[J].环境研究与监测,2008,21(4):30-31.
- [10]王娟.NaOH 和乙酸锌-乙酸钠吸收液吸收废水中硫化物测定结果比较[J]. 新乡学院学报,2010,27(6):41-42.
- [11] 赵永志,姚文芹.对氨基二甲基苯胺光度法测定硫化物的探讨[J].甘肃环境研究与监测,2003,16:69-71.
- [12] 黄兰芳,何跃武.废水中硫化物的快速分光光度法测定[J].分析化学,2001,29(3):366.
- [13] 吴柳,邢华.光度法测定硫化物中样品预处理新装置的研究[J].海南师范学院学报,2003,16(1):69-71.
- [14] 招丽香.分析亚甲基蓝分光光度法测定水质硫化物[J].科学之友,2011,5:49-50.
- [15] 陆劲松.硫化物水样预处理方法的改进[J].环境监测管理与技术,2007,19(5):59-60.
- [16] 黄敏.硫化物预处理方法研究及测定中的质量保证[J].水资源保护,2006,22(1):78-80.
- [17]徐菊芳,史箴.水和废水中硫化物测定预处理装置的改进[J].四川环境,2005,24(6):68-70.
- [18] 祁娟娟,刘冬梅,冯沈迎,阿永嘎,王忠恩.水中硫化物测定方法的改进[J].内蒙古环境保护,2004,16(1):36-37.
- [19] 包艳英,王屹.硫化物测定中水样预处理方法的改进[J].辽宁师范大学学报,2009,8(32):261-262.
- [20] 王伟,戴鹏.废水中硫化物分离方法的改进[J].环境与健康,2003,20(2):120-121.
- [21] 台明青.测定硫化物样品预处理方法的改进[J].中国环境监测,1996,12(6):54.
- [22] 张淑炜.废水中硫化物含量的测定[J].贵州化工,2001,7(2):23-25.

附

方法验证报告

方法名称 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法

项目主编单位： 大连市生态环境事务服务中心

验证单位： 辽宁省环境监测实验中心、鞍山市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心站、天津市生态环境监测中心、锦州市环境监测中心站、青岛市环境监测中心站

项目负责人及职称： 李玉璞 工程师

通讯地址： 大连市沙河口区连山街58号 电话： 15541117683

报告编写人及职称： 李玉璞 工程师

报告日期： 2018 年 9 月 8 日

1 原始测试数据

本标准按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》HJ 168-2010 的规定，选择 6 家有资质的实验室进行方法验证，参与方法验证的实验室分别是 1.辽宁省环境监测实验中心、2.鞍山市环境监测中心站、3.抚顺市环境监测中心站、4.天津市生态环境监测中心、5.锦州市环境监测中心、6.青岛市环境监测中心站（以下编号同）。具体验证实验室及验证人员的基本情况，见附表 1 至表 3。

1.1 实验室基本情况

表 1 参加验证的人员情况登记表

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
辽宁省环境监测实验中心	薛程	女	32	高级工程师	分析化学	5 年
鞍山市环境监测中心站	孙洪峰	男	32	工程师	分析化学	5 年
抚顺市环境监测中心站	白艳丽	女	45	高级工程师	环境工程	20 年
天津市生态环境监测中心	郭晶晶	女	34	工程师	环境工程	6 年
天津市环境监测中心	李静	女	32	工程师	资源环境科学	9 年
锦州市环境监测中心站	辛宏斌	男	37	高级工程师	环境工程	12 年
青岛市环境监测中心站	房贤文	女	36	工程师	分析化学	10 年

表 2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
分光光度计	UVmini-1240	A10934932151CS	良好	辽宁省环境监测实验中心
酸化-吹气-吸收装置	TTL-HS	50918288	良好	辽宁省环境监测实验中心
分光光度计	723N	070910050014	正常	鞍山市环境监测中心站
酸化-吹气-吸收装置	TTL-HS	50918022	正常	鞍山市环境监测中心站
分光光度计	UV-2450	A10834233672	良好	抚顺市环境监测中心站
酸化-吹气-吸收装置	STEBP-201A		良好	抚顺市环境监测中心站
分光光度计	DR6000	1640885	良好	天津市环境监测中心
酸化-吹气-吸收装置	TTL-HS	50918705	良好	天津市环境监测中心
分光光度计	L3S	071713110004	良好	锦州市环境监测中心站
酸化-吹气-吸收装置	HS-4A	HS1944A	良好	锦州市环境监测中心站
分光光度计	723N型	070915090915110015	正常	青岛市环境监测中心站

续表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
酸化-吹气-吸收装置	TTL-HS		正常	青岛市环境监测中心站

表 3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
硫酸	国药集团化学试剂有限公司 500ml	/	辽宁省环境监测实验中心
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500ml	/	辽宁省环境监测实验中心
氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500g	/	辽宁省环境监测实验中心
N,N-二甲基 对苯二胺盐酸盐	国药集团化学试剂有限公司 25g	/	辽宁省环境监测实验中心
硫酸铁铵	天津博迪化工股份有限公司 500g	/	辽宁省环境监测实验中心
抗坏血酸	天津恒兴化学试剂制造有限公司 25g	/	辽宁省环境监测实验中心
硫酸	北京化工厂、优级纯	/	鞍山市环境监测中心站
盐酸	北京化工厂、优级纯	/	鞍山市环境监测中心站
氢氧化钠	上海沃凯生物技术有限公司、分析纯	/	鞍山市环境监测中心站
N,N-二甲基对苯 二胺盐酸盐	天津市化学试剂研究所有限公司、分析纯	/	鞍山市环境监测中心站
硫酸铁铵	天津市科密欧化学试剂有限公司、优级纯	/	鞍山市环境监测中心站
抗坏血酸	天津市科密欧化学试剂有限公司、优级纯	/	鞍山市环境监测中心站
硫酸	国药化学试剂有限公司 500ml/瓶	/	抚顺市环境监测中心站
盐酸	国药化学试剂有限公司 500ml/瓶	/	抚顺市环境监测中心站
氢氧化钠	天津市光复科技发展有限公司 500g/瓶	/	抚顺市环境监测中心站
N,N-二甲基对苯 二胺盐酸盐	天津市光复精细化工研究所 10g/瓶	/	抚顺市环境监测中心站
硫酸铁铵	天津市光复科技发展有限公司 500g/瓶	/	抚顺市环境监测中心站
抗坏血酸	天津市光复科技发展有限公司 25g/瓶	/	抚顺市环境监测中心站
硫酸	天津市风船化学试剂科技 有限公司（优级纯 500ml）	/	天津市环境监测中心
盐酸	天津市风船化学试剂科技 有限公司（优级纯 500ml）	/	天津市环境监测中心
氢氧化钠	天津市凯通化学试剂 有限公司（优级纯 500g）	/	天津市环境监测中心
N,N-二甲基对苯 二胺盐酸盐	西格玛奥德里奇（上海）贸易有限公司 （纯度≥99.0%，25g）	/	天津市环境监测中心
硫酸铁铵	天津市凯通化学试剂 有限公司（分析纯 500g）	/	天津市环境监测中心
抗坏血酸	天津市凯通化学试剂 有限公司（分析纯 250g）	/	天津市环境监测中心

续表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
硫酸	国药集团化学试剂有限公司 分析纯	/	锦州市环境监测中心站
盐酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 高纯试剂	/	锦州市环境监测中心站
氢氧化钠	天津市大力化学试剂有限公司 分析纯	/	锦州市环境监测中心站
N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐	国药集团化学试剂有限公司 化学纯	/	锦州市环境监测中心站
硫酸铁铵	国药集团化学试剂有限公司 分析纯	/	锦州市环境监测中心站
抗坏血酸	天津市致远化学试剂有限公司 分析纯	/	锦州市环境监测中心站
硫酸	常熟市支塘精细化工有限公司 优级纯 500ml	/	青岛市环境监测中心站
盐酸	北京化工厂 优级纯 500ml	/	青岛市环境监测中心站
氢氧化钠	天津科密欧化学试剂有限公司 优级纯 500g	/	青岛市环境监测中心站
N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐	国药集团 化学纯 25g	/	青岛市环境监测中心站
硫酸铁铵	上海埃彼化学试剂有限公司 分析纯 500g	/	青岛市环境监测中心站
抗坏血酸	国药集团 分析纯 100g	/	青岛市环境监测中心站

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

1.2.1 10 mm 比色皿测定方法

对 6 家实验室《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中目标化合物检出限、测定下限数据进行汇总，其结果见附表 4、附表 5。

表 4 酸化-吹气-吸收法方法检出限、测定下限汇总表

单位：mg/L

平行样品编号		实验室号					
		1	2	3	4	5	6
测定结果	1	0.018	0.024	0.022	0.018	0.019	0.022
	2	0.019	0.018	0.019	0.023	0.023	0.020
	3	0.021	0.018	0.023	0.017	0.018	0.018
	4	0.020	0.023	0.022	0.018	0.018	0.016
	5	0.021	0.021	0.022	0.017	0.016	0.016
	6	0.024	0.016	0.016	0.021	0.023	0.016
	7	0.018	0.024	0.022	0.023	0.021	0.024
平均值		0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.019

续表

平行样品编号	实验室号					
	1	2	3	4	5	6
标准偏差	0.0030	0.0030	0.0030	0.0027	0.0027	0.0032
<i>t</i> 值	3.143					
检出限 (μg/L)	0.010	0.010	0.010	0.009	0.009	0.010
测定下限 (μg/L)	0.040	0.040	0.040	0.036	0.036	0.040

结论：通过对 6 家实验室对《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中目标化合物检出限数据进行汇总，“酸化-吹气-吸收”法检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L，测定下限小于 0.05 mg/L，方法检出限满足环境质量标准对硫化物的限值规定。方法检出限选用 6 家实验室中测定的最大值，即 0.01 mg/L，测定下限为 0.4 mg/L。

表 5 酸化-蒸馏-吸收法方法检出限、测定下限汇总表

单位：mg/L

平行样品编号		实验室号					
		1	2	3	4	5	6
测定结果	1	0.017	0.023	0.018	0.021	0.023	0.022
	2	0.021	0.018	0.016	0.017	0.017	0.020
	3	0.018	0.017	0.022	0.024	0.017	0.025
	4	0.022	0.022	0.022	0.016	0.019	0.016
	5	0.023	0.018	0.018	0.018	0.021	0.018
	6	0.024	0.024	0.017	0.025	0.023	0.020
	7	0.017	0.021	0.022	0.020	0.016	0.020
平均值		0.020	0.020	0.019	0.020	0.019	0.020
标准偏差		0.0029	0.0028	0.0026	0.0034	0.0029	0.0030
<i>t</i> 值		3.143					
检出限 (μg/L)		0.010	0.009	0.009	0.010	0.010	0.010
测定下限 (μg/L)		0.040	0.036	0.036	0.040	0.040	0.040

结论：通过对 6 家实验室对《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中目标化合物检出限数据进行汇总，“酸化-蒸馏-吸收”法检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L，测定下限小于 0.05 mg/L，方法检出限满足环境质量标准对硫化物的限值规定。方法检出限选用 6 家实验室中测定的最大值，即 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L。

1.2.2 30 mm 比色皿测定方法

对6家实验室《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中目标化合物检出限、测定下限数据进行汇总，其结果见附表6。

表6 酸化-蒸馏-吸收法方法检出限、测定下限汇总表 单位：mg/L

平行样品编号		实验室号					
		1	2	3	4	5	6
测定结果	1	0.0062	0.0066	0.0070	0.0056	0.0064	0.0063
	2	0.0063	0.0063	0.0058	0.0068	0.0064	0.0064
	3	0.0058	0.0072	0.0063	0.0063	0.0058	0.0068
	4	0.0073	0.0073	0.0073	0.0074	0.0059	0.0071
	5	0.0067	0.0057	0.0057	0.0057	0.0079	0.0079
	6	0.0075	0.0075	0.0071	0.0071	0.0071	0.0080
	7	0.0081	0.0078	0.0075	0.0076	0.0056	0.0072
平均值		0.0067	0.0069	0.0065	0.0065	0.0064	0.0070
标准偏差		0.0009	0.0007	0.0008	0.0009	0.0008	0.0007
t 值		3.143					
检出限 (μg/L)		0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
测定下限 (μg/L)		0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012

结论：通过对6家实验室对《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中目标化合物检出限数据进行汇总，“酸化-蒸馏-吸收”法检出限为0.003 mg/L，测定下限为0.012 mg/L，测定下限高于地下水质量标准的一级限值0.005 mg/L，低于三级限值0.02 mg/L。方法检出限选用6家实验室中测定的最大值，即0.003 mg/L，测定下限为0.012 mg/L。

1.3 方法精密度测试原始数据

1.3.1 10 mm 比色皿测定方法

对6家实验室低、中、高浓度《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中硫化物精密度数据进行汇总，其结果见附表7至附表10。

表7 “酸化-吹气-吸收法”精密度测试空白加标原始数据

实验室编号	加标量 (mg/L)	第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	标准偏差 s_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
1	0.03	0.018	0.019	0.017	0.021	0.018	0.025	0.0197	0.0029	15

续表

实验室编号	加标量 (mg/L)	第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	标准偏差 s_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
	0.1	0.081	0.087	0.106	0.074	0.095	0.082	0.090	0.011	13
	0.3	0.280	0.268	0.292	0.284	0.256	0.309	0.282	0.018	6.6
2	0.03	0.024	0.018	0.018	0.023	0.021	0.016	0.020	0.0032	16
	0.1	0.082	0.094	0.072	0.087	0.072	0.086	0.082	0.009	11
	0.3	0.239	0.254	0.245	0.261	0.27	0.251	0.253	0.010	4.4
3	0.03	0.022	0.019	0.023	0.022	0.022	0.016	0.021	0.0027	13
	0.1	0.075	0.092	0.079	0.074	0.082	0.088	0.08	0.007	8.8
	0.3	0.255	0.271	0.269	0.264	0.256	0.245	0.3	0.010	3.8
4	0.03	0.018	0.023	0.017	0.018	0.017	0.021	0.019	0.0024	13
	0.1	0.088	0.097	0.108	0.084	0.095	0.102	0.096	0.0088	9.2
	0.3	0.298	0.294	0.294	0.287	0.306	0.31	0.298	0.0085	2.8
5	0.03	0.019	0.023	0.018	0.018	0.016	0.021	0.019	0.0025	13
	0.1	0.092	0.088	0.082	0.094	0.095	0.087	0.090	0.0049	5.5
	0.3	0.288	0.265	0.294	0.287	0.28	0.277	0.282	0.0102	3.6
6	0.03	0.022	0.02	0.018	0.016	0.016	0.024	0.019	0.0033	17
	0.1	0.093	0.087	0.102	0.108	0.075	0.102	0.09	0.012	13
	0.3	0.311	0.294	0.272	0.267	0.306	0.309	0.293	0.019	6.6

通过 6 家实验室对《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中硫化物经“酸化-吹气-吸收”法处理的空白样品加标检测精密度进行汇总，0.03 mg/L 浓度标准溶液测试相对标准偏差为 13%~17%；0.1mg/L 浓度标准溶液测试相对标准偏差为 5.5%~13%；0.3 mg/L 浓度标准溶液测试的相对标准偏差为 2.8%~6.6%。

表 8 “酸化-蒸馏-吸收法”精密度测试空白加标原始数据

实验室编号	加标量 (mg/L)	第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	标准偏差 s_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
1	0.03	0.017	0.021	0.018	0.022	0.023	0.024	0.0208	0.0028	13
	0.1	0.088	0.083	0.085	0.074	0.096	0.079	0.084	0.0076	9.0

续表

实验室编号	加标量 (mg/L)	第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
	0.3	0.271	0.287	0.306	0.264	0.254	0.281	0.277	0.020	6.6
2	0.03	0.023	0.018	0.017	0.022	0.018	0.024	0.020	0.0030	15
	0.1	0.084	0.08	0.075	0.068	0.076	0.081	0.08	0.006	7.3
	0.3	0.239	0.236	0.229	0.264	0.25	0.224	0.2	0.0146	6.1
3	0.03	0.018	0.016	0.022	0.022	0.018	0.017	0.019	0.0026	14
	0.1	0.081	0.074	0.075	0.082	0.09	0.093	0.08	0.0077	9.4
	0.3	0.268	0.229	0.271	0.24	0.244	0.277	0.3	0.0197	7.7
4	0.03	0.021	0.017	0.024	0.016	0.018	0.025	0.020	0.0038	19
	0.1	0.102	0.097	0.085	0.092	0.078	0.09	0.091	0.0085	9.4
	0.3	0.275	0.288	0.268	0.294	0.274	0.31	0.285	0.0157	5.5
5	0.03	0.023	0.017	0.017	0.019	0.021	0.016	0.019	0.0027	14
	0.1	0.087	0.097	0.085	0.072	0.082	0.08	0.084	0.0083	9.9
	0.3	0.292	0.276	0.284	0.27	0.27	0.268	0.277	0.0095	3.4
6	0.03	0.022	0.02	0.025	0.016	0.018	0.018	0.020	0.0033	16
	0.1	0.091	0.093	0.085	0.092	0.076	0.079	0.086	0.0072	8.4
	0.3	0.288	0.257	0.306	0.294	0.268	0.31	0.287	0.0210	7.3

通过 6 家实验室对《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中硫化物经“酸化-蒸馏-吸收”法处理的空白样品加标检测精密度进行汇总，0.03 mg/L 浓度标准溶液测试相对标准偏差为 13%~19%；0.1 mg/L 浓度标准溶液测试相对标准偏差为 7.3%~9.9%；0.3 mg/L 浓度标准溶液测试的相对标准偏差为 3.4%~7.7%。

表 9 “酸化-吹气-吸收法”精密度测试实际样品加标原始数据

实验室编号	加标量 (mg/L)	水样类型	第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
1	0.1	地表水	0.081	0.087	0.106	0.074	0.095	0.082	0.090	0.011	13
2	0.1	地表水	0.082	0.094	0.072	0.087	0.072	0.086	0.082	0.009	11
3	0.1	生活污水	0.075	0.092	0.079	0.074	0.082	0.088	0.08	0.007	8.8

续表

实验室编号	加标量 (mg/L)	水样类型	第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
4	0.1	工业废水	0.119	0.107	0.118	0.106	0.118	0.091	0.110	0.0109	9.9
5	0.1	工业废水	0.071	0.064	0.071	0.071	0.079	0.078	0.072	0.0055	7.6
6	0.1	工业废水	0.085	0.087	0.098	0.100	0.082	0.079	0.089	0.0086	9.7

通过 6 家实验室对《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中硫化物经“酸化-吹气-吸收”法处理的实际样品加标检测精密度进行汇总，样品类型包括地表水、生活污水和工业废水，加标浓度为 0.1 mg/L，测试相对标准偏差为 7.6%~13%。

表 10 “酸化-蒸馏-吸收法”精密度测试实际品加标原始数据

实验室编号	加标量 (mg/L)	水样类型	第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
1	0.1	地表水	0.088	0.083	0.085	0.074	0.096	0.079	0.084	0.011	13
2	0.1	地表水	0.084	0.08	0.075	0.068	0.076	0.081	0.077	0.0056	7.3
3	0.1	生活污水	0.081	0.074	0.075	0.082	0.09	0.093	0.083	0.0077	9.3
4	0.1	工业废水	0.097	0.109	0.096	0.098	0.111	0.108	0.103	0.0069	6.6
5	0.1	工业废水	0.111	0.084	0.098	0.099	0.089	0.097	0.096	0.0093	9.6
6	0.1	工业废水	0.114	0.11	0.107	0.085	0.092	0.111	0.103	0.0118	11

通过 6 家实验室对《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中硫化物经“酸化-蒸馏-吸收”法处理的实际样品加标检测精密度进行汇总，样品类型包括地表水、生活污水和工业废水，加标浓度为 0.1 mg/L，测试相对标准偏差为 6.6%~13%。

1.3.2 30 mm 比色皿测定方法

下表为 6 家实验室对低、中、高浓度《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中硫化物精密度数据进行汇总，其结果见附表 11。

表 11 “酸化-蒸馏-吸收法”精密度测试实际样品加标原始数据

实验室编号	水样类型	加标量 (mg/L)	第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
1	地下水	0.01	0.0062	0.0063	0.0058	0.0073	0.0057	0.0081	0.007	0.0009	14.3
		0.05	0.039	0.041	0.034	0.044	0.032	0.037	0.038	0.0044	11.8

续表

实验	水样	加标量 (mg/L)	第一次 测定	第二次 测定	第三次 测定	第四次 测定	第五次 测定	第六次 测定	平均值	标准 偏差	相对标 准偏差
		0.09	0.078	0.075	0.083	0.087	0.08	0.077	0.080	0.0044	5.5
2	地下水	0.01	0.0066	0.0063	0.0072	0.0073	0.0057	0.0078	0.007	0.0008	11.2
		0.05	0.042	0.044	0.039	0.041	0.039	0.037	0.040	0.0025	6.2
		0.09	0.082	0.08	0.083	0.087	0.08	0.077	0.082	0.0034	4.2
3	地下水	0.01	0.0056	0.0058	0.0063	0.0073	0.0057	0.0075	0.0064	0.0008	13.2
		0.05	0.038	0.039	0.039	0.044	0.036	0.037	0.039	0.0028	7.2
		0.09	0.079	0.082	0.088	0.084	0.086	0.077	0.083	0.0042	5.1
4	地下水	0.01	0.0056	0.0058	0.0063	0.0074	0.0057	0.0071	0.006	0.0008	12.2
		0.05	0.044	0.039	0.042	0.037	0.032	0.043	0.040	0.0045	11.4
		0.09	0.077	0.084	0.085	0.064	0.082	0.079	0.079	0.0077	9.8
5	地下水	0.01	0.0064	0.0064	0.0058	0.0059	0.0079	0.0056	0.006	0.0008	13.2
		0.05	0.045	0.042	0.032	0.037	0.038	0.043	0.040	0.0048	12.1
		0.09	0.083	0.084	0.075	0.068	0.082	0.079	0.079	0.0061	7.8
6	地下水	0.01	0.0063	0.0064	0.0068	0.0064	0.0079	0.0081	0.007	0.0008	11.6
		0.05	0.047	0.044	0.042	0.039	0.038	0.046	0.043	0.0037	8.6
		0.09	0.089	0.087	0.081	0.088	0.082	0.085	0.085	0.0033	3.8

通过 6 家实验室对《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中硫化物经“酸化-蒸馏-吸收”法前处理后实际样品加标检测精密度进行汇总，样品类型为地下水，0.01 mg/L 浓度标准溶液测试相对标准偏差为 11%~14%；0.05mg/L 浓度标准溶液测试相对标准偏差为 6.2%~12%；0.09 mg/L 浓度标准溶液测试的相对标准偏差为 3.8%~9.8%。

1.4 方法准确度测试原始数据

1.4.1 10 mm 比色皿测定方法

下表为6家实验室对低、中、高浓度《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中硫化物准确度数据进行汇总，其结果见附表12至附表15。

表 12 “酸化-吹气-吸收”法准确度测试空白加标原始数据

实验室编号	空白加标浓度 (mg/L)	第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
1	空白	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓度 0.03	0.018	0.019	0.017	0.021	0.018	0.025	0.02	0.03	65.6
	加标浓度 0.1	0.081	0.087	0.106	0.074	0.095	0.082	0.09	0.10	87.5
	加标浓度 0.3	0.280	0.268	0.292	0.284	0.256	0.309	0.28	0.30	93.8
2	样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓度 0.03	0.024	0.018	0.018	0.023	0.021	0.016	0.02	0.03	66.7
	加标浓度 0.1	0.082	0.094	0.072	0.087	0.072	0.086	0.08	0.1	82.2
	加标浓度 0.3	0.239	0.254	0.245	0.261	0.27	0.251	0.25	0.3	84.4
3	样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓度 0.03	0.022	0.019	0.023	0.022	0.022	0.016	0.02	0.03	68.9
	加标浓度 0.1	0.075	0.092	0.079	0.074	0.082	0.088	0.08	0.1	81.7
	加标浓度 0.3	0.255	0.271	0.269	0.264	0.256	0.245	0.26	0.3	86.7
4	样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓度 0.03	0.018	0.023	0.017	0.018	0.017	0.021	0.02	0.03	63.3
	加标浓度 0.1	0.088	0.097	0.108	0.084	0.095	0.102	0.10	0.1	95.7
	加标浓度 0.3	0.298	0.294	0.294	0.287	0.306	0.31	0.30	0.3	99.4
5	样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓度 0.03	0.019	0.023	0.018	0.018	0.016	0.021	0.02	0.03	63.9
	加标浓度 0.1	0.092	0.088	0.082	0.094	0.095	0.087	0.09	0.1	89.7
	加标浓度 0.3	0.288	0.265	0.294	0.287	0.28	0.277	0.28	0.3	93.9
6	样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓度 0.03	0.022	0.02	0.018	0.016	0.016	0.024	0.02	0.03	64.4
	加标浓度 0.1	0.093	0.087	0.102	0.108	0.075	0.102	0.09	0.1	94.5
	加标浓度 0.3	0.311	0.294	0.272	0.267	0.306	0.309	0.29	0.3	97.7

通过对 6 家实验室对《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中硫化物采取“酸化-吹气-吸收法”进行空白加标测试，加标浓度为 0.03mg/L 加标回收率差为 63.3%~68.9%；

加标浓度为 0.1 mg/L 加标回收率差为 81.7%~95.7%；加标浓度为 0.3mg/L 加标回收率差为 84.4%~99.4%。

表 13 “酸化-吹气-吸收”法准确度测试实际样品加标原始数据

实验室编号	实际样品加标浓度 (mg/L)	第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
1	地表水样品	0	0	0	0	0	0	0.0	/	/
	加标浓度 0.1	0.081	0.087	0.106	0.074	0.095	0.082	0.09	0.1	87.5
2	地表水样品	0	0	0	0	0	0	0.0	/	/
	加标浓度 0.1	0.082	0.094	0.072	0.087	0.072	0.086	0.08	0.1	82.2
3	生活污水样品	0	0	0	0	0	0	0.0	/	/
	加标浓度 0.1	0.075	0.092	0.079	0.074	0.082	0.088	0.08	0.1	81.7
4	工业废水样品	0.152	0.187	0.187	0.146	0.15	0.168	0.165	/	/
	加标浓度 0.1	0.271	0.294	0.305	0.252	0.268	0.259	0.275	0.1	110
5	工业废水样品	0.257	0.265	0.25	0.282	0.267	0.257	0.263	/	/
	加标浓度 0.1	0.328	0.329	0.321	0.353	0.346	0.335	0.335	0.1	72.3
6	工业废水样品	0.089	0.068	0.066	0.058	0.074	0.076	0.072	/	/
	加标浓度 0.1	0.174	0.155	0.164	0.158	0.156	0.155	0.160	0.1	88.5

通过对 6 家实验室对《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中硫化物采取“酸化-吹气-吸收法”对实际样品加标测试，样品类型包括地表水、生活污水和工业废水，加标浓度为 0.1 mg/L，加标回收率差为 72.3%~110%。

表 14 “酸化-蒸馏-吸收”法准确度测试空白加标原始数据

实验室编号	空白加标浓度 (mg/L)	第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
1	样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓度 0.03	0.017	0.021	0.018	0.022	0.023	0.024	0.02	0.03	69.4
	加标浓度 0.1	0.088	0.083	0.085	0.074	0.096	0.079	0.08	0.1	84.2
	加标浓度 0.3	0.271	0.287	0.306	0.264	0.254	0.281	0.28	0.3	92.4
2	样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓度 0.03	0.023	0.018	0.017	0.022	0.018	0.024	0.02	0.03	67.8

续表

实验室编号	空白加标浓度 (mg/L)	第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	加标浓度 0.1	0.084	0.08	0.075	0.068	0.076	0.081	0.08	0.1	77.3
	加标浓度 0.3	0.239	0.236	0.229	0.264	0.25	0.224	0.24	0.3	80.1
3	样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓度 0.03	0.018	0.016	0.022	0.022	0.018	0.017	0.02	0.0	62.8
	加标浓度 0.1	0.081	0.074	0.075	0.082	0.09	0.093	0.08	0.1	82.5
	加标浓度 0.3	0.268	0.229	0.271	0.24	0.244	0.277	0.25	0.3	84.9
4	样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓度 0.03	0.021	0.017	0.024	0.016	0.018	0.025	0.02	0.0	67.2
	加标浓度 0.1	0.102	0.097	0.085	0.092	0.078	0.09	0.09	0.1	90.7
	加标浓度 0.3	0.275	0.288	0.268	0.294	0.274	0.31	0.28	0.3	94.9
5	样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓度 0.03	0.023	0.017	0.017	0.019	0.021	0.016	0.02	0.03	62.8
	加标浓度 0.1	0.087	0.097	0.085	0.072	0.082	0.08	0.08	0.1	83.8
	加标浓度 0.3	0.292	0.276	0.284	0.27	0.27	0.268	0.28	0.3	92.2
6	样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓度 0.03	0.022	0.02	0.025	0.016	0.018	0.018	0.02	0.03	66.1
	加标浓度 0.1	0.091	0.093	0.085	0.092	0.076	0.079	0.09	0.1	86.0
	加标浓度 0.3	0.288	0.257	0.306	0.294	0.268	0.31	0.29	0.3	95.7

通过对 6 家实验室对《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中硫化物采取“酸化-蒸馏-吸收法”进行空白加标测试，加标浓度为 0.03 mg/L 加标回收率差为 62.8%~69.4%；加标浓度为 0.1 mg/L 加标回收率差为 77.3%~90.7%；加标浓度为 0.3 mg/L 加标回收率差为 80.1%~95.7%。

表 15 “酸化-蒸馏-吸收”法准确度测试实际样品加标原始数据

实验室编号	实际样品加标浓度 (mg/L)	第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
1	地表水样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/

续表

实验室编号	实际样品加标浓度 (mg/L)	第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	加标浓度 0.1	0.088	0.083	0.085	0.074	0.096	0.079	0.084	0.10	84.2
2	地表水样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓度 0.1	0.084	0.08	0.075	0.068	0.076	0.081	0.077	0.10	77.3
3	生活污水样品	0	0	0	0	0	0	0.000	/	/
	加标浓度 0.1	0.081	0.074	0.075	0.082	0.09	0.093	0.083	0.10	82.5
4	工业废水样品	0.178	0.147	0.152	0.141	0.175	0.153	0.158	/	/
	加标浓度 0.1	0.275	0.256	0.248	0.239	0.286	0.261	0.261	0.10	103
5	工业废水样品	0.268	0.287	0.279	0.254	0.258	0.241	0.265	/	/
	加标浓度 0.1	0.379	0.371	0.377	0.353	0.347	0.338	0.361	0.10	96.3
6	工业废水样品	0.064	0.081	0.077	0.087	0.062	0.057	0.071	/	/
	加标浓度 0.1	0.178	0.191	0.184	0.172	0.154	0.168	0.175	0.10	103

通过对 6 家实验室对《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中硫化物采取“酸化-蒸馏-吸收法”对实际样品加标测试，样品类型包括地表水、生活污水和工业废水，加标浓度为 0.1 mg/L，加标回收率差为 77.3%~103%。

1.4.2 30 mm 比色皿测定方法

下表为 6 家实验室对低、中、高浓度《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中硫化物精密度数据进行汇总。

表 16 “酸化-蒸馏-吸收”法准确度测试实际样品加标原始数据

实验室编号	空白加标浓度 (mg/L)	第一次测定 (mg/L)	第二次测定 (mg/L)	第三次测定 (mg/L)	第四次测定 (mg/L)	第五次测定 (mg/L)	第六次测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
1	地下水样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓度 0.01	0.0062	0.0063	0.0058	0.0073	0.0057	0.0081	0.007	0.01	65.7
	加标浓度 0.05	0.039	0.041	0.034	0.044	0.032	0.037	0.04	0.05	75.7
	加标浓度 0.09	0.078	0.075	0.083	0.087	0.08	0.077	0.08	0.09	88.9
2	地下水样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓度 0.01	0.0066	0.0063	0.0072	0.0073	0.0057	0.0078	0.007	0.01	68.2
	加标浓度 0.05	0.042	0.044	0.039	0.041	0.039	0.037	0.04	0.05	80.7

续表

实验室 编号	空白 加标浓 度 (mg/L)	第一次 测定 (mg/L)	第二次 测定 (mg/L)	第三次 测定 (mg/L)	第四次 测定 (mg/L)	第五次 测定 (mg/L)	第六次 测定 (mg/L)	平均值 \bar{x}_i (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 (%)
	加标浓 度 0.09	0.082	0.08	0.083	0.087	0.08	0.077	0.08	0.09	90.6
3	地下水 样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓 度 0.01	0.0056	0.0058	0.0063	0.0073	0.0057	0.0075	0.006	0.01	63.7
	加标浓 度 0.05	0.038	0.039	0.039	0.044	0.036	0.037	0.04	0.05	77.7
	加标浓 度 0.09	0.079	0.082	0.088	0.084	0.086	0.077	0.08	0.09	91.9
4	地下水 样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓 度 0.01	0.0056	0.0058	0.0063	0.0074	0.0057	0.0071	0.006	0.01	63.2
	加标浓 度 0.05	0.044	0.039	0.042	0.037	0.032	0.043	0.04	0.05	79.0
	加标浓 度 0.09	0.077	0.084	0.085	0.064	0.082	0.079	0.08	0.09	87.2
5	地下水 样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓 度 0.01	0.0064	0.0064	0.0058	0.0059	0.0079	0.0056	0.006	0.01	63.3
	加标浓 度 0.05	0.045	0.042	0.032	0.037	0.038	0.043	0.04	0.05	79.0
	加标浓 度 0.09	0.083	0.084	0.075	0.068	0.082	0.079	0.08	0.09	87.2
6	样品	0	0	0	0	0	0	0	/	/
	加标浓 度 0.01	0.0063	0.0064	0.0068	0.0064	0.0079	0.0081	0.007	0.01	69.8
	加标浓 度 0.05	0.047	0.044	0.042	0.039	0.038	0.046	0.04	0.05	85.3
	加标浓 度 0.09	0.089	0.087	0.081	0.088	0.082	0.085	0.09	0.09	94.8

通过对 6 家实验室对《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中硫化物采取“酸化-蒸馏-吸收法”进行地下水实际样品加标测试，加标浓度为 0.01 mg/L 加标回收率差为 63.2%~69.8%；加标浓度为 0.05 mg/L 加标回收率差为 75.7%~85.3%；加标浓度为 0.09 mg/L 加标回收率差为 87.2%~94.8%。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

2.1.1 10 mm 比色皿测定方法

对 6 家实验室方法验证结果中检出限的统计，其结果如下附表 17。

表 17 酸化-吹气-吸收方法检出限、测定下限汇总表

单位：mg/L

实验室编号	试样	
	检出限	测定下限
1	0.01	0.04
2	0.01	0.04
3	0.01	0.04
4	0.01	0.04
5	0.01	0.04
6	0.01	0.04

结论：通过 6 家实验室对《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中目标化合物检出限数据进行汇总，“酸化-吹气-吸收”法检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L，测定下限小于 0.05 mg/L，方法检出限满足环境质量标准对硫化物的限值规定。方法检出限选用 6 家实验室中测定的均值，即 0.01 mg/L，测定下限为 0.4 mg/L。

表 18 酸化-蒸馏-吸收方法检出限、测定下限汇总表

单位：mg/L

实验室编号	试样	
	检出限	测定下限
1	0.01	0.04
2	0.01	0.04
3	0.01	0.04
4	0.01	0.04
5	0.01	0.04
6	0.01	0.04

结论：通过 6 家实验室对《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中目标化合物检出限数据进行汇总，“酸化-蒸馏-吸收”法检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L，测定下限小于 0.05 mg/L，方法检出限满足环境质量标准对硫化物的限值规定。方法检出限选用 6 家实验室中测定的均值，即 0.01 mg/L，测定下限为 0.4 mg/L。

2.1.2 30 mm 比色皿测定方法

对 6 家实验室方法验证结果中检出限的统计，其结果如下附表 19。

表 19 酸化-吹气-吸收方法检出限、测定下限汇总表

单位: mg/L

实验室编号	试样	
	检出限	测定下限
1	0.003	0.012
2	0.003	0.012
3	0.003	0.012
4	0.003	0.012
5	0.003	0.012
6	0.003	0.012

结论: 通过 6 家实验室对《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》中目标化合物检出限数据进行汇总, “酸化-蒸馏-吸收”法检出限为 0.003 mg/L, 测定下限为 0.012 mg/L, 测定下限高于地下水质量标准的一级限值 0.005 mg/L, 低于三级限值 0.02 mg/L。方法检出限选用 6 家实验室中测定的均值, 即 0.003 mg/L, 测定下限为 0.012 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 10 mm 比色皿测定方法

对 6 家实验室方法验证结果中精密度的统计, 其结果如下附表 20、附表 21。

表 20 酸化-吹气-吸收法加标精密度数据汇总表

单位: mg/L

实验室号	空白加标低浓度 (0.03)			空白加标中浓度 (0.1)			空白加标高浓度 (0.3)			实际样品加标 (0.1) (包括地表水、生活污水、工业废水)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	0.020	0.0029	15	0.09	0.0110	13	0.282	0.018	6.6	0.09	0.011	13
2	0.020	0.0032	16	0.082	0.0088	11	0.253	0.0111	4.4	0.082	0.009	11
3	0.021	0.0027	13	0.082	0.0072	8.8	0.260	0.0098	3.8	0.080	0.007	8.8
4	0.019	0.0024	13	0.096	0.0088	9.2	0.298	0.0085	2.8	0.110	0.0109	9.9
5	0.019	0.0025	13	0.090	0.0049	5.5	0.282	0.0102	3.6	0.072	0.0055	7.6
6	0.019	0.0033	17	0.095	0.0121	13	0.293	0.0193	6.6	0.089	0.0086	9.7
\bar{x}	0.020			0.089			0.278			0.087		
S'	0.001			0.006			0.018			0.013		
RSD' (%)	3.1			6.7			6.4			14.9		
重复性限 r	0.01			0.03			0.04			0.02		

续表

实验室号	空白加标低浓度 (0.03)			空白加标中浓度 (0.1)			空白加标高浓度 (0.3)			实际样品加标 (0.1) (包括地表水、生活污水、工业废水)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
再现性限 R	0.01			0.03			0.04			0.02		

表 21 酸化-蒸馏-吸收法加标精密度数据汇总表 单位: mg/L

实验室号	空白加标低浓度 (0.03)			空白加标中浓度 (0.1)			空白加标高浓度 (0.3)			实际样品加标 (0.1) (包括地表水、生活污水、工业废水)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	0.021	0.0028	13	0.084	0.0076	9.0	0.277	0.02	6.6	0.084	0.011	13
2	0.020	0.0030	15	0.077	0.0056	7.3	0.240	0.0146	6.1	0.077	0.0056	7.3
3	0.019	0.0026	14	0.083	0.0077	9.3	0.255	0.0197	7.7	0.083	0.0077	9.3
4	0.020	0.0038	19	0.091	0.0085	9.4	0.285	0.0157	5.5	0.103	0.0069	6.6
5	0.019	0.0027	14	0.084	0.0083	9.9	0.277	0.0095	3.4	0.096	0.0093	9.6
6	0.020	0.0033	16	0.086	0.0072	8.4	0.287	0.0210	7.3	0.103	0.0118	11
\bar{x}	0.020			0.084			0.270			0.091		
S'	0.001			0.004			0.019			0.011		
RSD' (%)	4.1			5.2			6.9			12.3		
重复性限 r	0.01			0.02			0.05			0.03		
再现性限 R	0.01			0.02			0.05			0.03		

结论: 6家实验室对硫化物含量为低、中、高三种浓度的空白加标样品和1个实际加标样品(包括地表水、生活污水、工业废水)采用“酸化-吹气-吸收法”进行制样测定6次, 实验室内相对标准偏差为13%~17%、5.5%~13%、2.8%~6.6%、7.6%~13%; 实验室间相对标准偏差为3.1%、6.7%、6.4%、14.9%, 重复性限分别为0.01 mg/L、0.03 mg/L、0.04 mg/L、0.02 mg/L, 再现性限分别为0.01mg/L、0.03 mg/L、0.04 mg/L、0.02 mg/L。

6家实验室对硫化物含量为低、中、高三种浓度的空白加标样品和1个实际加标样品(包括地表水、生活污水、工业废水)采用“酸化-蒸馏-吸收法”进行制样测定6次, 实验室内相对标准偏差为13%~19%、7.3%~9.9%、3.4%~7.7%、6.6%~13%; 实验室间相对标准偏差为4.1%、5.2%、6.9%、12.3%, 重复性限分别为0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.03 mg/L, 再现性限分别为0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.03 mg/L。

2.2.2 30 mm 比色皿测定方法

对6家实验室方法验证结果中精密度的统计，其结果见附表22：

表 22 酸化-蒸馏-吸收法空白加标方法精密度数据汇总表 单位：mg/L

实验室号	低浓度 (0.05)			中浓度 (0.1)			高浓度 (0.3)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	0.0066	0.0009	14.3	0.038	0.004	11.8	0.080	0.004	5.5
2	0.0068	0.0008	11.2	0.040	0.0025	6.2	0.082	0.0034	4.2
3	0.0064	0.0008	13.2	0.039	0.0028	7.2	0.083	0.0042	5.1
4	0.0063	0.0008	12.2	0.040	0.0045	11.4	0.079	0.0077	9.8
5	0.0063	0.0008	13.2	0.040	0.0048	12.1	0.079	0.0061	7.8
6	0.0070	0.0008	11.6	0.043	0.0037	8.6	0.085	0.0033	3.8
\bar{x}	0.0066			0.040			0.081		
S'	0.0003			0.002			0.003		
RSD' (%)	4.3			4.1			3.3		
重复性限 r	0.01			0.03			0.04		
再现性限 R	0.01			0.03			0.04		

结论：6家实验室对硫化物含量为低、中、高三种浓度的实际地下水加标样品采用“酸化-蒸馏-吸收法”进行制样测定6次，实验室内相对标准偏差为11%~14%、6.2%~12%、3.8%~9.8%；实际样品加标0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.09 mg/L测定方法精密度，实验室间相对标准偏差为4.3%、4.1%、3.3%，重复性限分别为0.01 mg/L、0.03 mg/L、0.04 mg/L，再现性限分别为0.01 mg/L、0.03 mg/L、0.04 mg/L。

2.3 方法准确度数据汇总

2.3.1 10 mm 比色皿测定方法

对6家实验室方法验证结果中准确度的统计，其结果见附表23、附表24。

表 23 酸化-吹气-吸收法方法准确度数据汇总表 单位：mg/L

样品名称	空白加标			实际样品加标 (包括地表水、生活污水、工业废水)
	低浓度 (0.03)	中浓度(0.1)	高浓度(0.3)	加标量(0.1)
实验室号	加标回收率 P _i (%)			
1	65.6	87.5	93.8	87.5
2	66.7	82.2	84.4	82.2

续表

样品名称	空白加标			实际样品加标 (包括地表水、生活污水、工业废水)
	低浓度 (0.03)	中浓度(0.1)	高浓度(0.3)	加标量(0.1)
浓度水平				
实验室号	加标回收率 Pi (%)			
3	68.9	81.7	86.7	81.7
4	63.3	95.7	99.4	110
5	63.9	89.7	93.9	72.3
6	64.4	94.5	97.7	82.3
\bar{P} (%)	65.5	88.5	92.7	88.5
$S\bar{P}$ (%)	2.1	5.9	6.0	12.7

结论：6家实验室对硫化物含量为低、中、高三种浓度的空白加标样品进行测定，加标浓度为 0.03 mg/L、0.1 mg/L、0.3 mg/L，加标回收率分别为 63.3%~68.9%、81.7%~95.7%、84.4%~99.4%，对实际样品进行加标测定，加标量为 0.1 mg/L，加标回收率分别为 72.3%~110%。实验室间低、中、高浓度加标回收率均值为 65.5%、88.5%、92.7%，实际样品加标回收率均值为 88.5%，实验室间加标回收率相对偏差为 2.1%、5.9%、6.0%、12.7%，加标回收率最终值 $(65.5 \pm 4.1)\%$ 、 $(88.5 \pm 11.9)\%$ 、 $(92.7 \pm 11.9)\%$ 、 $(88.5 \pm 25.4)\%$ 。

表 24 酸化-蒸馏-吸收法方法准确度数据汇总表

单位：mg/L

样品名称	空白加标			实际样品加标 (包括地表水、生活污水、工业废水)
	低浓度 (0.03)	中浓度(0.1)	高浓度(0.3)	加标量(0.1)
浓度水平				
实验室号	加标回收率 Pi (%)			
1	69.4	84.2	92.4	84.2
2	67.8	77.3	80.1	77.3
3	62.8	82.5	84.9	82.5
4	67.2	90.7	94.9	103.
5	62.8	83.8	92.2	96.3
6	66.1	86.0	95.7	103
\bar{P} (%)	66.0	84.1	90.1	91.1
$S\bar{P}$ (%)	2.7	4.4	6.2	11.2

结论：6家实验室对硫化物含量为低、中、高三种浓度的空白加标样品进行测定，加标浓度为0.03 mg/L、0.1 mg/L、0.3 mg/L，加标回收率分别为62.8%~69.4%、77.3%~90.7%、80.1%~95.7%，对实际样品进行加标测定，加标量为0.1 mg/L，加标回收率分别为77.3%~103%。实验室间低、中、高浓度加标回收率均值为66.0%、84.1%、90.1%，实际样品加标回收率均值为91.1%，实验室间加标回收率相对偏差为2.7%、4.4%、6.2%、11.2%，加标回收率最终值（66.0±5.4）%、（84.1±8.8）%、（90.1±12.4）%、（91.1±22.4）%。

2.3.2 30 mm比色皿测定方法

对6家实验室方法验证结果中准确度的统计，其结果见附表25。

表 25 酸化-蒸馏-吸收法方法准确度数据汇总表

单位：mg/L

样品名称	实际样品加标		
	低浓度 (0.01)	中浓度(0.03)	高浓度(0.09)
浓度水平			
实验室号	加标回收率 P_i (%)		
1	65.7	75.7	88.9
2	68.2	80.7	90.6
3	63.7	77.7	91.9
4	63.2	79.0	87.2
5	63.3	79.0	87.2
6	69.8	85.3	94.8
\bar{P} (%)	65.6	79.6	90.1
$S\bar{P}$ (%)	2.8	3.3	3.0

结论：6家实验室对硫化物含量为低、中、高三种浓度的实际样品进行加标测定，加标浓度为0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.09 mg/L，加标回收率分别为63.2%~69.8%、75.7%~85.3%、87.2%~94.8%。实验室间低、中、高浓度加标回收率均值为65.6%、79.6%、90.1%，实验室间加标回收率相对偏差为2.8%、3.3%、3.0%，加标回收率最终值（65.6±5.6）%、（79.6±6.6）%、（90.1±6.0）%。

3 方法验证结论

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。6家实验室验证结果表明：

3.1 10 mm 比色皿测定方法

(1) “酸化-吹气-吸收”法

样品量为200 ml时，硫化物的检出限为0.01 mg/L，测定下限为0.04 mg/L，方法检出限满足环境质量和污染物排放标准对水质硫化物的限值规定（最低限值0.05 mg/L）。

6家实验室对硫化物含量为0.03 mg/L、0.1 mg/L、0.3 mg/L的空白加标样品和1个加标量为0.1mg/L 的实际样品采用“酸化-吹气-吸收法”制样并测定6次，实验室内相对标准偏差为13%~17%、5.5%~13%、2.8%~6.6%、7.6%~13%；实验室间相对标准偏差为3.1%、6.7%、6.4%、14.9%，重复性限分别为0.01 mg/L、0.03 mg/L、0.04 mg/L、0.02 mg/L，再现性限分别为0.01 mg/L、0.03 mg/L、0.04 mg/L、0.02 mg/L。

6家实验室对硫化物含量为0.03 mg/L、0.1 mg/L、0.3 mg/L的空白加标样品和1个加标量为0.1 mg/L 的实际样品采用“酸化-吹气-吸收法”制样并测定6次，加标回收率分别为72.3%~110%。实验室间加标回收率均值为65.5%、88.5%、92.7%、88.5%，实验室间加标回收率相对偏差为2.1%、5.9%、6.0%、12.7%，加标回收率最终值（65.5±4.1）%、（88.5±11.9）%、（92.7±11.9）%、（88.5±25.4）%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

（2）“酸化-蒸馏-吸收法”

样品量为200 ml时，硫化物的检出限为0.01 mg/L，测定下限为0.04 mg/L，方法检出限满足环境质量和污染物排放标准对水质硫化物的限值规定（最低限值0.05 mg/L）。

6家实验室对硫化物含量为0.03 mg/L、0.1 mg/L、0.3 mg/L的空白加标样品和1个加标量为0.1mg/L 的实际样品采用“酸化-蒸馏-吸收法”制样并测定6次，实验室内相对标准偏差为13%~19%、7.3%~9.9%、3.4%~7.7%、6.6%~13%；实验室间相对标准偏差为4.1%、5.2%、6.9%、12.3%，重复性限分别为0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.03 mg/L，再现性限分别为0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.03 mg/L。

6家实验室对硫化物含量为0.03 mg/L、0.1 mg/L、0.3 mg/L的空白加标样品和1个加标量为0.1 mg/L 的实际样品采用“酸化-吹气-吸收法”制样并测定6次，加标回收率分别为62.8%~69.4%、77.3%~90.7%、80.1%~95.7%、77.3%~103%。实验室间加标回收率均值为66.0%、84.1%、90.1%、91.1%，实验室间加标回收率相对偏差为2.7%、4.4%、6.2%、11.2%，加标回收率最终值（66.0±5.4）%、（84.1±8.8）%、（90.1±12.4）%、（91.1±22.4）%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

3.2 30 mm 比色皿测定方法

样品量为200 ml时，硫化物的检出限为0.003 mg/L，测定下限为0.012 mg/L。测定下限高于地下水质量标准的一级限值0.005 mg/L，低于三级限值0.02 mg/L；满足海水质量标准一级限值不高于0.020 mg/L的要求。

6家实验室对加标浓度为0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.09 mg/L硫化物实际样品采用“酸化-蒸馏-吸收法”制样并测定6次，实验室内相对标准偏差为11%~14%、6.2%~12%、3.8%~9.8%；实验室间相对标准偏差为4.3%、4.1%、3.3%，重复性限分别为0.01 mg/L、0.03 mg/L、0.04 mg/L，再现性限分别为0.01 mg/L、0.03 mg/L、0.04 mg/L。

6家实验室对加标浓度为0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.09 mg/L硫化物实际样品采用“酸化-蒸馏-吸收法”制样并测定6次，加标回收率分别为63.2%~69.8%、75.7%~85.3 %、

87.2%~94.8%。实验室间加标回收率均值为65.6%、79.6%、90.1%，实验室间加标回收率相对偏差为2.8%、3.3%、3.0%，加标回收率最终值 $(65.6\pm 5.6)\%$ 、 $(79.6\pm 6.6)\%$ 、 $(90.1\pm 6.0)\%$ 。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

3.3 方法验证最终结论

为简化描述，方法精密度结论最终确定为：

当样品量为200 ml，用10 mm比色皿，6家实验室对硫化物含量浓度为低、中、高浓度的空白加标样品和1个实际加标样品采用“酸化-吹气-吸收法”和“酸化-蒸馏-吸收法”平行测定6次，实验室内相对标准偏差范围为13%~19%、5.5%~14%、2.8%~7.7%、6.6%~13%；实验室间相对标准偏差范围为3.1%~4.1%、5.2%~6.7%、6.4%~6.9%、12.3%~14.9%；重复性限范围分别为0.01 mg/L~0.01mg/L、0.02 mg/L~0.03 mg/L、0.04 mg/L~0.05 mg/L、0.02 mg/L~0.03 mg/L，再现性限范围分别为0.01 mg/L~0.01mg/L、0.02 mg/L~0.03 mg/L、0.04 mg/L~0.05mg/L、0.02 mg/L~0.03 mg/L。

当样品量为200 ml，用30 mm比色皿，6家实验室对加标浓度为低、中、高浓度的硫化物实际样品采用“酸化-蒸馏-吸收法”制样并测定6次，实验室内相对标准偏差为11%~14%、6.2%~12%、3.8%~9.8%；实验室间相对标准偏差为4.3%、4.1%、3.3%，重复性限分别为0.01 mg/L、0.03 mg/L、0.04 mg/L，再现性限分别为0.01 mg/L、0.03 mg/L、0.04 mg/L。

方法准确度结论最终确定为：

当样品量为200 ml，用10 mm比色皿，6家实验室对硫化物含量浓度为低、中、高浓度的空白加标和实际加标样品采用“酸化-吹气-吸收法”和“酸化-蒸馏-吸收法”平行测定6次，加标回收率范围为62.8%~110%。

当样品量为200 ml，用30 mm比色皿，6家实验室对硫化物含量浓度为低、中、高浓度的实际加标样品采用“酸化-蒸馏-吸收法”平行测定6次，加标回收率范围为63.2%~94.8%。