

《水质 硫化物的测定 流动注射分析-分光光度法》（征求意见稿）

编制说明

《水质 硫化物的测定 流动注射分析-分光光度法》标准编制组

二〇一一年二月

项目名称：水质 硫化物的测定 流动注射分析-分光光度法

项目统一编号：967

承担单位：江苏省环境监测中心

编制组主要成员：胡冠九、陈素兰、章勇、孙金丽、王婕、蔡熹

标准所技术管理负责人：黄翠芳、周羽化

标准处项目负责人：谷雪景

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析	2
2.1	被测对象（污染物项目）的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	2
3	国内外相关分析方法研究	4
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	4
3.2	国内相关分析方法研究.....	5
4	标准制修订的基本原则和技术路线	6
4.1	标准制修订的基本原则.....	6
4.2	标准制修订的技术路线.....	6
5	方法研究报告	7
5.1	方法研究的目标.....	7
5.2	方法原理.....	8
5.3	试剂和材料.....	8
5.4	干扰和消除.....	8
5.5	仪器和设备.....	9
5.6	样品.....	9
5.7	分析步骤.....	9
5.8	结果计算.....	10
5.9	质量控制与质量保证.....	11
5.10	注意事项.....	11
5.11	方法检出限.....	11
5.12	精密度与准确度.....	12
6	方法验证	15
7	参考文献	16
	附一：方法验证报告.....	19

《水质 硫化物的测定 流动注射分析-分光光度法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2007年6月，原国家环境保护总局发布了《关于下达2007年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2007]544号），下达了编制《水质 硫化物的测定 连续流动分析和流动注入分析法》项目计划，标准项目承担单位为：江苏省环境监测中心，项目统一编号为967。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组和编写开题论证报告

2007年6月~2008年12月，江苏省环境监测中心接到制订《水质 硫化物的测定 连续流动分析和流动注入分析法》的任务后，成立了标准编制组。随后标准编制组查阅了国内外相关标准文献资料，以及对省内环境监测站的仪器设备进行调研，结合本中心的实际情况以及已有的相关工作经验，确定标准制定方向、标准制订技术路线。同时编写了标准开题论证报告和标准草案。

1.2.2 开题论证会

2009年4月，由环境保护部科技标准司组织召开了《水质 硫化物的测定-连续流动分析和流动注入分析法》的开题论证会，会上建议将标准名称修改为“水质 硫化物的测定 流动注入分析法”。由于本方法是流动注射技术与分光光度检测技术联用的湿化学自动分析方法，因此本标准编制组建议将方法名称命名为“水质 硫化物的测定 流动注射分析-分光光度法”。

1.2.3 实验室内研究工作和组织5家实验室方法验证

2009年5月~2010年9月，编制组结合开题论证会的会议意见，修改完善本标准的技术路线，开展了大量的实验室内方法研究工作，形成了标准草案和编制说明，以及方法验证方案，并组织5家实验室进行了方法验证。

1.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2010年9月~11月，标准编制组在标准草案基础上，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关要求，编写完成标准征求意见稿和编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 被测对象（污染物项目）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，并致水生生物死亡。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现实意义，以便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。

《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）、《海水水质标准》（GB3097—1997）、《农田灌溉水标准》（GB5084—92）、《渔业水质标准》（GB11607—89）、《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》（GB18486-2001）、《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。

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
地表水环境质量标准	GB3838-2002	硫化物		≤0.05	≤0.1	≤0.2	≤0.5	≤1.0
				海水水质标准	GB3097-1997	硫化物		I类
渔业水质标准	GB11607-89	硫化物		≤0.02	≤0.05	≤0.10	≤0.25	
农田灌溉水质标准	GB5084-92	硫化物		≤1.0				
污水综合排放标准	GB8978-1996			一级标准	二级标准	三级标准		
		硫化物	97.12.31 前建设单位	1.0	1.0	2.0		
			98.1.1 后建设单位	1.0	1.0	1.0		
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	GB 21904-2008	硫化物	现有企业和新建企业	1.0				
			特别排放限值	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		
			特别排放限值	0.5		1.0		
铝工业污染物排放标准		硫	现有企业	1.0		1.0		

标准名称	标准编号	污染物项目		浓度限值 (单位: mg/L)	
	25465-2010	化物	新建企业	1.0	1.0
			特别排放限值	0.5	0.5
铅、锌工业污染物排放标准	GB 25466-2010	硫化物	现有企业	1.0	1.0
			新建企业	1.0	1.0
			特别排放限值	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
			特别排放限值	0.5	1.0

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

日本于 1989 年 JIS K0126-1989 颁布了 FIA 分析方法通则, 在分析方法方面 JIS K 0126 提出适合于 FIA 的各种方法, 只要反应体系、进液方法及测定方法按分析目的进行有效组合, 便能得到各种适宜的分析方法。

在《Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater》(20th Edition) 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。

EPA、ISO 没有测定水中硫化物的流动注射分析方法及标准。

其它测定硫化物的相关方法有:

《Standard Test Method for Sulfide Ion in Water》(ASTM D4658-2009) 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 -4000mg/L。

《Water quality -- Determination of dissolved sulfide -- Photometric method using methylene blue》(ISO 10530:1992) 使用亚甲基蓝光度法测定水质可溶性硫化物, 测定范围为 0.04 mg/L

-1.5 mg/L。

《Water quality - Determination of easily released sulfide 》(ISO 13358-1997) 是使用亚甲基蓝光度法测定水质易释放硫化物, 测定范围同上。

EPA Method 9030B Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides: Distillation, 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。

EPA Method 9031 Extractable Sulfides 方法测定油类、土壤以及 9030 方法外基体中的硫化物, 该法测定固体样品中硫化物的测定下限为 1 mg/kg。

EPA Method 9034 Titrimetric Procedure for Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides 是使用碘量法测定经 EPA Method 9030 处理后的样品, 测定范围为 0.2 mg/kg - 50 mg/kg。

3.2 国内相关分析方法研究

国内水中硫化物的相关分析方法标准情况见表 2。

表 2 国内水中硫化物的相关分析方法标准情况

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/T16489-1996)	亚甲基蓝分光光度法	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.005mg/L	0.700 mg/L
《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》 (HJ/T200-2005)	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	0.005mg/L (202.6nm)	0.02~10 mg/L (202.6nm); 500 mg/L (228.2nm)
《水质 硫化物的测定 碘量法》(HJ/T 60-2000)	碘量法	水和废水	0.40mg/L	

硫化物的测定方法已有较多的报道, 属仪器测定方法的, 诸如离子色谱法、间接原子吸收分光光度法、库仑滴定法、离子选择电极法、极谱法、电流滴定法、电位滴定法、冷原子荧光法、离子交换高压液相色谱法、阳极溶出伏安法、流动注射分析法等等。这些方法中研究重点多是检测手段, 而前处理研究相对较少。目前有助于改善分析速度的是有厂家推出多

级并联装置，可同时对几个样品进行前处理，从而达到“快速”分析。在各种可见分光光度法、比浊法和荧光分光光度法中，多有连续流动、间隔流动、流动注射等快速检测手段，如杜建修等人研究流动注射化学发光法测定痕量硫，此方法是样品处理后，流动注射法测定。王立军等用流动注射分析法快速测定水中硫化物，水样在线分离处理，在线测定，此方法基于《水质 硫化物的测定 直接显色分光光度法》GB/T17133-1997的原理，但该方法吸收液、显色剂配制方法均未公开。危俊婷等人使用气泡间隔性质的连续流动分析仪快速测定环境水样中的硫化物，吕清等人发表了间隔流动分析仪测定水中的硫化物方法，上述方法均采用在线分离，分析原理基本等同于亚甲基蓝光度法。俞凌云等利用反相参比流动注射法在线测定制革废水硫化物，方法的线性范围是0.01mg/L~30.0mg/L，检出限是1.23μg/L，精密度达到1.57%。王祥等用流动注射分光光度法在线测定水中硫化物，检出限0.002mg/L。流动注射分析法测定硫化物，目前国内报道相对较少，其方法原理等同国家标准方法，样品在线酸解处理，方法简便而快速。其方法检出限为0.003mg/L，完全能够满足环境监测的要求。

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

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求，通过实验以及验证数据，参照国家标准《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(GB/T16489-1996)，以国内外文献为基础而编制。

(1) 本方法的检出限为 0.004 mg/L，能够满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)、《农田灌溉水标准》(GB5084—92)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)等环保标准和环保工作的要求；

(2) 本方法基本原理等同于《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(GB/T16489-1996)，方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；

(3) 本方法易于推广使用，具有可行性和可操作性。

4.2 标准制修订的技术路线

标准制订技术路线图见图 1。

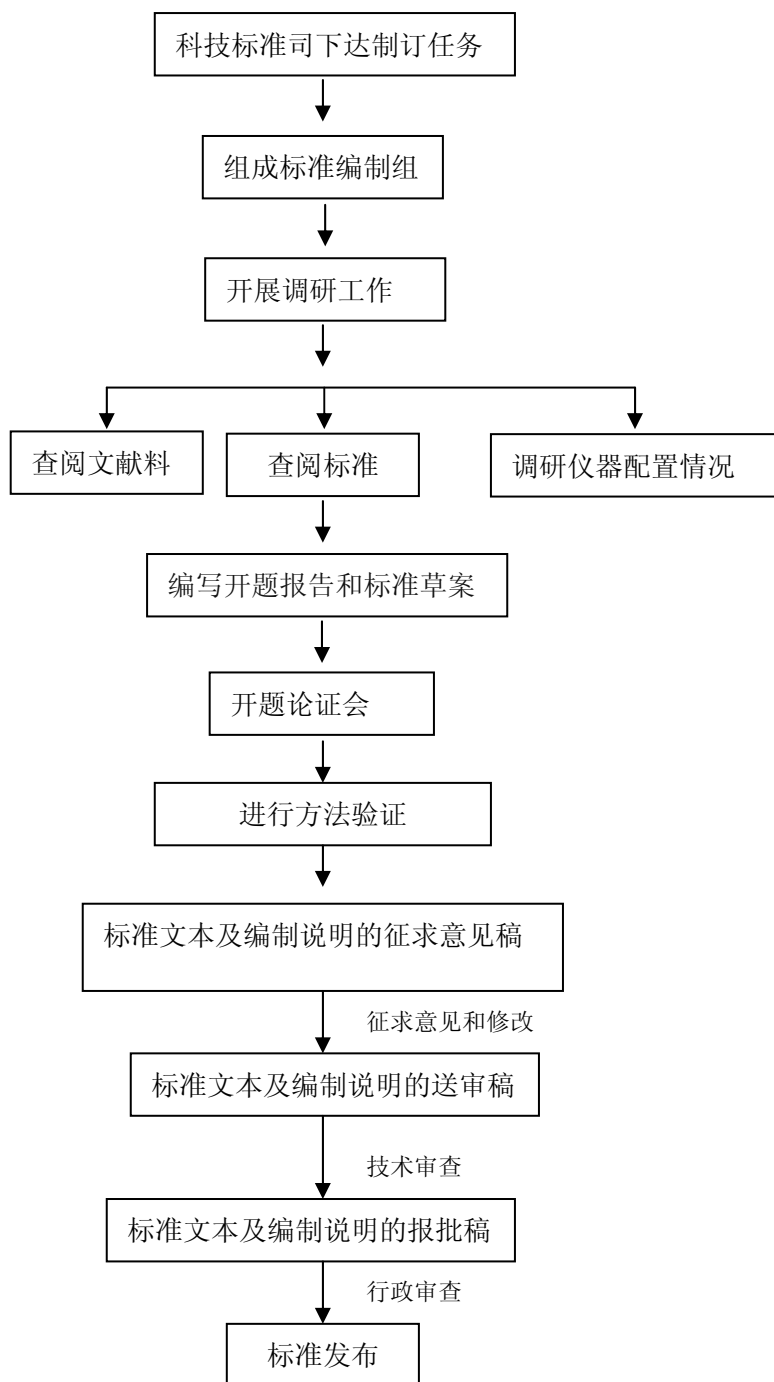


图1 标准制订的技术路线图

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流动注射分析-分光光度法。本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中硫化物的测定。方法检出限为 0.004mg/L（以 S²⁻计），测定下限为 0.016mg/L（以 S²⁻计）。

《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(GB/T16489-1996)的方法检出限值为0.005mg/L, 本方法检出限为0.004mg/L, 能够满足相关环保标准和环保工作的要求。本标准方法与《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(GB/T16489-1996)的比对结果无显著性差异, 该方法的精密度和准确度指标能达到预期的要求。

5.2 方法原理

5.2.1 流动注射分析仪工作原理

在现有仪器说明书和相关标准内容的基础上, 本标准规定了仪器工作原理, 即: 将一定体积的样品注射到一个流动的、无空气间隔的试剂溶液连续载流中, 样品与试剂在分析模块中按选定的顺序和比例混合、反应, 在非完全反应的条件下, 进入流动检测池进行光度检测, 定量测定样品中被测物质的含量。

5.2.2 化学反应原理

结合仪器工作原理, 在《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(GB/T16489-1996)的基础上进行了适当完善, 即: 在酸化条件下, 样品通过在线蒸馏释放的硫化氢气体被氢氧化钠溶液吸收。吸收液与对氨基二甲基苯胺和三氯化铁反应生成蓝色络合物亚甲基蓝, 在660nm处比色测定, 其响应值与水样中硫化物的浓度成正比。

5.3 试剂和材料

参照HJ 168的相关规定, 给出了试剂和材料的引语: “除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂, 实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水”。同时, 依据本标准使用试剂的特殊要求, 规定: “实验所用试剂和水均需用氦气或超声除气, 具体方法: 使用140KPa的氦气通过氦除气管1min除气; 或使用超声波振荡15min~30min除气”。

本标准使用的试剂主要依据《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(GB/T16489-1996)。并在此基础上新增了仪器使用三氯化铁溶液。同时, 结合仪器厂家保存水样的方法, 本标准列举了浓氢氧化钠溶液和抗坏血酸试剂。

本方法中使用的显色剂与国标方法一样, 即对氨基二甲基苯胺, 开封后尽量在干燥器中保存, 以延长试剂的使用有效期。

5.4 干扰和消除

由于流动注射分析法的测试原理和使用的试剂与亚甲基蓝分光光度法基本相同, 因此, 遇到的干扰基本一致, 去除干扰的方法也相同, 详细情况可参考GB/T 16489-1996。

5.5 仪器和设备

5.5.1 流动注射分析仪：自动进样器、化学反应模块（预处理通道、注入泵、反应通道及流动检测池）、蠕动泵、数据处理系统。

5.5.2 分析天平：精度为 0.0001g。

5.5.3 一般实验室常用仪器和设备。

5.6 样品

由于水中硫化物的不稳定，易被氧化，而硫化氢又易于逸散，因此样品应立即分析。硫化物也会与样品中的氧化物质，如氯，发生氧化反应，产生损失。在水样采集时，为消除样品采集过程中的损失，防止曝气，保存剂应预先加入，然后采集样品。依据仪器生产厂家推荐的样品保存方法：采样前向样品瓶中加入以每升水为 5 ml 氢氧化钠溶液（15mol/L）和 4 g 抗坏血酸，使样品的 $\text{pH} \geq 11$ 。保存条件参照《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2004）中针对硫化物的要求，给出了具体规定：“常温避光保存 24h。”

GB/T 16489-1996 中规定的采样和保存方法为：“样品采集时加入适量的氢氧化钠溶液和乙酸锌-乙酸钠溶液，使水样成碱性并形成硫化锌沉淀。”

本标准的样品保存方法与 GB/T 16489-1996 作了比较，结果差异不大。根据该标准样品保存方法的优点是避免产生硫化锌沉淀导致仪器管路的堵塞，因此本标准建议仪器带有在线蒸馏功能不需进行单独预处理时，宜使用氢氧化钠-抗坏血酸保存样品。当采用不带在线蒸馏的方法模块进行分析时，样品的保存也可按照 GB/T 16489 中的规定进行，预处理操作按照 GB/T 16489 中的规定进行。

5.7 分析步骤

本标准按照 HJ168-2010 的要求确定分析步骤，包括仪器调试与校准，测定，空白试验。

5.7.1 仪器调试与校准

安装分析系统，按照仪器说明书给出的最佳工作参数进行仪器的调试。仪器开机待加热器达到规定温度后，所有管路泵入水，检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。约 20 min 后，系统加热均衡，开始泵入试剂，等基线走稳后，开始校准和测定。

制备硫化物质量浓度（以 S^{2-} 计）分别为：0.00mg/L、0.10mg/L、0.20mg/L、0.50mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L 的标准系列，移取约 10ml 标准系列溶液分别置于样品杯中，从低浓度到高浓度依次取样分析，得到不同浓度硫化物的信号值（峰面积）。以信号值（峰面积）为

纵坐标，对应的硫化物质量浓度（以 S^{2-} 计，mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。实验室内绘制校准曲线的试验数据见表 3。

表 3 硫化物空白值测定及校准曲线的绘制

日期	相关指标	空白	空白	1	2	3	4	5	6	
第一天	含量(mg/L)			0.00	0.05	0.10	0.50	1.00	2.00	
	相对峰面积	0.036	0.028	0.030	0.504	0.727	4.56	9.13	17.9	
	相关系数	r= 0.9998 y= 8.98X+0.011								
第二天	含量(mg/L)			0.00	0.05	0.10	0.50	1.00	2.00	
	相对峰面积	0.032	0.028	0.030	0.504	1.03	5.80	11.6	23.0	
	相关系数	r= 0.9998 y= 11.5X-0.024								
第三天	含量(mg/L)			0.00	0.05	0.10	0.50	1.00	2.00	
	相对峰面积	0.048	0.039	0.038	0.495	1.06	5.60	10.9	21.5	
	相关系数	r= 0.9998 y= 10.8X+0.050								
第四天	含量(mg/L)			0.00	0.05	0.10	0.50	1.00	2.00	
	相对峰面积	0.043	0.062	0.058	0.498	1.09	6.52	12.9	25.2	
	相关系数	r= 0.9998 y= 12.7X+0.002								
第五天	含量(mg/L)			0.00	0.05	0.10	0.50	1.00	2.00	
	相对峰面积	0.079	0.092	0.089	0.457	1.13	6.16	11.4	23.0	
	相关系数	r= 0.9995 y= 11.5X+0.055								
空白测定结果 (mg/L)	第一天	第二天	第三天	第四天	第五天					
	0.003	0.002	0.005	0.005	0.000	-0.001	0.003	0.005	0.002	0.003

5.7.2 测定和空白

按照仪器说明书给出的最佳测试参数，进行校准曲线的测定，建立校准曲线后，进行样品和实验用水的测定。

5.8 结果计算

5.8.1 结果计算

样品中的硫化物浓度（以 S^{2-} 计，mg/L），按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \rho_1 \times f \quad (1)$$

式中：

ρ ——样品中的硫化物浓度，mg/L；

ρ_1 ——由校准曲线计算出的硫化物浓度，mg/L；

f ——样品稀释比。

5.8.2 结果表示

当测定结果小于1mg/L时，保留小数点后三位，测定结果大于等于1mg/L时，保留三位有效数字。

5.9 质量控制与质量保证

本标准依据相关水质监测技术规范 and 五家实验室验证结果，给出以下质控措施和规定。

- (1) 校准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- (2) 每批样品应至少做一个全程序空白，测定空白值不得超过方法检出限。
- (3) 每分析 10 个样品，应分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与最近一次初始校准曲线该点浓度的相对偏差应小于等于 10%。
- (4) 每批样品应至少测定 10% 的室内平行双样，样品数小于 10 个时，应测定一个平行双样。分析结果的相对偏差应小于 20%。
- (5) 每批样品应至少测定 10% 的加标回收样品，加标回收率范围为 80%~120%。
- (6) 分析有证标准物质或实验室自行配制的质控样时，有证标准物质测试结果应控制在 95%~105%，实验室自行配制的质控样测试结果应控制在 90%~110%。实验室自行配制的质控样应注意与国家有证标准物质的比对。

5.10 注意事项

5.10.1 对氨基二甲基苯胺试剂开封后应尽量贮存在干燥器中。

5.10.2 如果在分析过程中连续出现毛刺峰，应更换脱气管；如果出现双峰或肩形峰，应更换扩散池的膜。

5.11 方法检出限

5.11.1 方法检出限的确定方法

按照 HJ168 附录 A 中的规定，用浓度为预期方法检出限的 2~5 倍的样品，按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，共进行 7 次平行测定。方法检出限 MDL 计算公式如下：

$$MDL = t \times SD$$

其中：“t”表示研究值的 99%可信度和采用 n-1 自由度的估计的标准偏差，7 次重复测量时 t=3.143；“SD”表示重复测定 7 次的标准偏差。

5.11.2 实验室内方法检出限的测定结果

实验室内在水中加入适量的标准溶液配制空白加标样品，进行 7 次平行测定，实验室内方法检出限、测定下限见表 4。

表 4 实验室内检出限、测定下限

平行号		试样(0.005mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.0053
	2	0.0065
	3	0.0048
	4	0.0056
	5	0.0073
	6	0.0059
	7	0.0058
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.0059
标准偏差 S_i (mg/L)		0.00082
t 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.003
测定下限 (mg/L)		0.012

5.12 精密度与准确度

5.12.1 方法精密度

实验室内对空白加标样分别测定 6 次，统计其相对标准偏差，分别见表 5。

表 5 实验室内空加标精密度测定

平行号		试样					
		0.1C(0.20mg/L)		0.5C(1.00mg/L)		0.9C(1.80mg/L)	
测定结果	1	0.192	0.195	1.01	1.00	1.82	1.79
	2	0.194	0.192	1.00	0.98	1.80	1.81
	3	0.202	0.198	1.02	1.01	1.80	1.80

(mg/L)	4	0.195	0.201	0.99	1.02	1.78	1.82
	5	0.200	0.21	1.00	1.00	1.81	1.79
	6	0.197	0.193	1.01	0.99	1.80	1.81
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.197		1.00		1.80	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.004		0.012		0.012	
相对标准偏差 %		2.2		1.2		0.7	

5.12.2 方法准确度

实验室内对有证标准物质及实际样品（地表水、工业废水等）分别测定 6 次，并与国标方法进行比较，结果无显著性差异。见表 6、表 7 及表 8。

表 6 标准有证物质准确度分析结果

平行号		标准物质		
		标准物质 1 (编号 205510)	标准物质 2 (编号 205512)	标准物质 1 (编号 205513)
测定结果 (mg/L)	1	0.515	0.676	1.68
	2	0.512	0.659	1.67
	3	0.496	0.672	1.75
	4	0.489	0.668	1.59
	5	0.512	0.682	1.84
	6	0.506	0.693	1.68
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.505	0.675	1.70
标准物质浓度 (含量) μ (mg/L)		0.508±0.037	0.680±0.044	1.69±0.014
相对误差 $RE_i\%$		-0.59	-0.74	0.69

表 7 实际样品分析及加标回收测定结果

平行号	实际样品			
	地表水 1	地表水 2	废水 1	废水 2

		样品	加标样 品	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	0.0022	/	0.0033	/	0.627	/	0.0608	/
	2	0.0029	/	0.0028	/	0.664	/	0.0702	/
	3	0.0034	/	0.0024	/	0.645	/	0.0623	/
	4	0.0032	/	0.0025	/	0.618	/	0.0649	/
	5	0.0027	/	0.0031	/	0.608	/	0.0618	/
	6	0.0023	/	0.0029	/	0.608	/	0.0629	/
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0.0028	0.1041	0.0028	0.0955	0.628	1.586	0.0638	0.2920
加标量 μ (mg/L)		0.100		0.100		1.00		0.250	
加标回收率 $P_i\%$		101		92.7		97.4		93.0	

表 8 本方法与国标方法测定比较

样品	连续流动分析法 mg/L	国标法 mg/L	相对误差 (%)
自配标准溶液	1.03	1.00	3.0
化肥厂 1	0.067	0.065	3.1
化肥厂 2	0.079	0.077	2.6
化肥厂 3	0.008	0.008	0.0
化工厂 1	1.48	1.50	-1.3
化工厂 2	0.016	0.019	-15.8
化工厂 3	0.025	0.023	8.7
热电厂 1	0.006	0.005	20.0
热电厂 2	0.008	0.007	14.3
热电厂 3	0.006	0.006	0.0
印染厂 1	0.003	0.004	-25.0
印染厂 2	0.003	0.003	0.0

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

有实验室资质的参与方法验证单位：南京市环境监测中心站、淮安市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、常熟市环境监测站、江苏省疾病预防控制中心。以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验经验，实验设备符合方法要求。具体验证实验室和人员基本情况见表 9。

表 9 参加验证的人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
南京市环境监测中心站	杨丽莉	女	42	研究员级高工/室主任	物理化学	22
	胡恩宇	女	33	工程师	工业分析	12
淮安市环境监测中心站	陈玉柱	男	28	工程师	环境监测	6
扬州市环境监测中心站	谢继征	男	33	工程师	环境监测	2001 年
	张益民	女	41	工程师	环境工程	1989 年
常熟市环境监测站	张敏	男	36	工程师	应用化学	15
	盛雪芳	女	32	工程师	环境工程	10
	叶文渊	男	27	助理工程师	应用化学	7
	余振荣	男	36	工程师	环境监测	12
江苏省疾病预防控制中心	王媛	女	37	副主任技师	卫生检验	20 年
	张立辉	女	39	副主任技师	卫生检验	19 年

6.1.2 方法验证方案

验证工作主要内容有方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。

(1)方法检出限的测定：按照样品分析的全部步骤，对浓度值为估计方法检出限值2~5倍的样品进行7次平行测定。计算7次平行测定的标准偏差，计算方法检出限。

(2)精密度的验证：各验证实验室采用0.20mg/L、1.00mg/L、1.80 mg/L的统一标准溶液平行测定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。

(3)准确度的验证：各验证实验室使用两种浓度的国家有证标准物质进行6次平行测定，计算相对误差和相对误差最终值；各验证实验室对实际样品进行（验证单位自行采样）加标分析测定，每个样品平行测定6次，分别计算不同浓度实际样品的平均值和加标回收率。

6.2 方法验证过程

(1) 说明方法验证的主要工作过程，过程中遇到的主要问题及解决方案。

按照验证方案准备标准有证参考物质及方法验证报告表等分发各验证单位。与验证单位确定验证时间。要求在方法验证前，参加验证的操作人员应熟练掌握方法原理、操作步骤；方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器及设备与分析步骤应符合方法相关要求；进行数据记录、处理；最后按HJ 168的要求完成方法验证报告。

在5家实验室方法验证过程中，由于其中一家验证单位与其他验证单位的验证时间差异较大，两批有证标准物质的保证值不一致，导致最终只有4家使用有证标准物质验证精密度和准确度数据有效；另外，有一家验证单位在实际样品加标回收实验中，未能测出加标回收率，导致试验数据在加标回收率统计过程中不能使用。

6.3 方法验证结论

5家实验室验证结果表明，方法检出限为0.004mg/L，测定下限0.016 mg/L。方法具有较好的重复性和再现性，重复性限为：0.011 mg/L~0.050 mg/L；再现性限为：0.012mg/L~5.81 mg/L。对不同浓度试样进行测定，其加标回收率为87.1%~104.9%。方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。本方法具体的《方法验证报告》，见附一。

7 参考文献

- [1] 魏复盛，徐晓白，阎吉昌等编著.水和废水监测分析方法指南.上册，北京：中国环境科学出版社
- [2] Lenore S.Clesceri et.al, Standard Methods FOR THE Examination of Water and Wastewater ,20th Edition
- [3] ASTM D4658-2009 Standard Test Method for Sulfide Ion in Water
- [4] ISO 10530:1992 Water quality -- Determination of dissolved sulfide - Photometric method using methylene blue
- [5] ISO 13358-1997 Water quality - Determination of easily released sulfide
- [6] EPA Method 9030B Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides: Distillation

- [7] EPA Method 9031 Extractable Sulfides
- [8] EPA Method 9034 Titrimetric Procedure for Acid-Soluble and Acid-Insoluble Sulfides
- [9] GB/T 16489-1996 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法
- [10] HJ/T 60-2000 水质 硫化物的测定 碘量法
- [11] HJ/T200-2005 水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法
- [12] 杜建修,李银环,吕九如.流动注射化学发光法测定痕量硫[J].分析化学,2001,29(2):189~191
- [13] 吕清,葛明,秦宏兵等.间隔流动分析仪测定水中的硫化物.苏州科技学院学报(工程技术版),2003,16(4):20-23
- [14] 危俊婷,梁高亮,张志军等.连续流动分析快速测定环境水样中的硫化物.中国环境监测,2004,20(1):41-43
- [15] 王立军,章申,朱扬明等.用流动注射分析法快速测定水中硫化物.环境化学,1983,2(3):64-68
- [16] 郁建桥,刘建琳.紫外分光光度法测定水和废水中硫化物.环境监测管理与技术,2000,12(6):35-36
- [17] 齐文启,孙宗光.流动注射分析(FIA)及其在环境监测中的应用[J].现代科学仪器,1999,(1-2):24-35
- [18] 肖文,余萍.间隔流动分析和流动注射分析在环境监测中的应用[J].环境科学动态,2003,(1):40-42
- [19] 俞凌云,陈江麟,张新申等.反相参比流动注射法在线测定制革废水硫化物[J].中国皮革,2010,39(11):31-34,40
- [20] 王祥,慕先锋.流动注射分光光度法在线测定水中硫化物方法的研究[J].中国科技博览,2010(2):57
- [21] HJ/T 91—2002 地表水和污水监测技术规范
- [22] 《环境水质监测质量保证手册》编写组编,环境水质监测质量保证手册.第二版,北京:化学工业出版社
- [23] HJ/T 168-2004 环境监测分析方法标准制订技术导则
- [24] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编写组编,水和废水监测分析方法.第四版.增补版,北京:中国环境科学出版社
- [25] 李国刚,池靖,夏新等编著.环境监测质量管理工作指南.北京:中国环境科学出版社
- [26] 江苏省环境保护局.江苏省地面水环境监测技术规范

[27] QuikChem® M 方法 10-116-29-3-A Determination of Dissolved Sulfide by Flow Injection
Analysis (In- Line Distillation)

附一：

方法验证报告

方法名称：水质 硫化物的测定 流动注射分析-分光光度法

项目承担单位：江苏省环境监测中心

验证单位：南京市环境监测中心站、淮安市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、常熟市环境监测站和江苏省疾病预防控制中心

项目负责人及职称：胡冠九（研究员级高工）陈素兰（研究员级高工）

通讯地址：南京市凤凰西街 241 号 电话：025-86575206

报告编写人及职称：陈素兰（研究员级高工）胡冠九（研究员级高工）

报告日期：2010 年 10 月 16 日

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,组织5家有资质的实验室进行验证。其中实验室1为南京市环境监测中心站,实验室2为淮安市环境监测中心站,实验室3为扬州市环境监测中心站,实验室4为常熟市环境监测站,实验室5为江苏省疾病预防控制中心。

1 原始测试数据

1.1 验证实验室基本情况

本次验证选择了五家有资质实验室,具体情况见附表1和附表2。

附表1 参加验证的人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
南京市环境监测中心站	杨丽莉	女	42	研究员级高级工程师/室主任	物理化学	22
	胡恩宇	女	33	工程师	工业分析	12
淮安市环境监测中心站	陈玉柱	男	28	工程师	环境监测	6
扬州市环境监测中心站	谢继征	男	33	工程师	环境监测	2001年
	张益民	女	41	工程师	环境工程	1989年
常熟市环境监测站	张敏	男	36	工程师	应用化学	15
	盛雪芳	女	32	工程师	环境工程	10
	叶文渊	男	27	助理工程师	应用化学	7
	余振荣	男	36	工程师	环境监测	12
江苏省疾病预防控制中心	王媛	女	37	副主任技师	卫生检验	20年
	张立辉	女	39	副主任技师	卫生检验	19年

附表2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
南京市环境监测中心站	流动注射仪	LACHAT Series 8000	A8300002121	正常
淮安市环境监测中心站	流动注射仪	LACHAT Series 8000	YQ4036	正常
扬州市环境监测中心站	流动注射仪	LACHAT Series 8000	83000-2304	正常
常熟市环境监测站	流动注射仪	LACHAT Series 8000	A83000-2324	正常

江苏省疾病预防控制中心	流动注射仪	LACHAT Series 8000	03-278	正常
-------------	-------	--------------------	--------	----

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

5家有资质实验室方法检出限、测定下限原始数据见附表3。

附表3 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据 单位：mg/L

实验编号	测定值							\bar{x}_i	S_i	检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6	7				
1	0.0052	0.0052	0.0053	0.0054	0.0052	0.0049	0.0074	0.006	0.001	0.003	0.012
2	0.0492	0.0478	0.0495	0.0496	0.0497	0.0487	0.0494	0.049	0.001	0.003	0.012
3	0.0049	0.0052	0.0052	0.0053	0.0062	0.0079	0.0049	0.006	0.001	0.004	0.016
4	0.0061	0.0052	0.0064	0.0072	0.0081	0.0072	0.0071	0.007	0.001	0.003	0.012
5	0.0096	0.0108	0.0102	0.0099	0.0089	0.0091	0.0081	0.010	0.001	0.003	0.012

1.3 方法精密度测试数据

5家有资质实验室方法精密度测试数据见附表4、附表5、附表6。

附表4 验证实验室方法精密度测试数据（0.1C） 单位：mg/L

实验编号	测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
	1	2	3	4	5	6			
1	0.192	0.194	0.202	0.195	0.200	0.197	0.197	0.004	1.92
2	0.204	0.197	0.203	0.198	0.196	0.206	0.201	0.004	2.08
3	0.195	0.203	0.198	0.196	0.197	0.205	0.199	0.004	2.04
4	0.0052	0.0052	0.0053	0.0054	0.0052	0.0049	0.005	0.000	2.93
5	0.192	0.196	0.202	0.195	0.200	0.193	0.196	0.004	2.00

附表5 验证实验室方法精密度测试数据（0.5C） 单位：mg/L

实验编号	测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
	1	2	3	4	5	6			
1	1.01	1.00	1.02	0.99	1.00	1.01	1.00	0.010	1.04
2	1.00	1.02	1.02	1.00	1.01	1.00	1.01	0.010	1.03
3	1.01	1.00	0.98	0.99	0.97	0.96	0.985	0.019	1.90

4	0.0105	0.0107	0.0102	0.0104	0.0102	0.0116	0.011	0.001	4.96
5	0.98	1.00	1.01	0.97	1.02	1.03	1.00	0.023	2.31

附表6 验证实验室方法精密度测试数据 (0.9C) 单位: mg/L

实验编号	测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
	1	2	3	4	5	6			
1	1.82	1.80	1.80	1.78	1.81	1.80	1.80	0.013	0.74
2	1.82	1.81	1.81	1.81	1.82	1.81	1.81	0.005	0.28
3	1.83	1.87	1.81	1.80	1.81	1.78	1.82	0.031	1.69
4	0.0198	0.0196	0.0199	0.0199	0.0223	0.0200	0.02	0.001	5.00
5	1.80	1.79	1.82	1.79	1.81	1.81	1.80	0.012	0.67

1.4 方法准确度测试数据

5家有资质实验室对至少2个不同浓度水平的有证标准物质进行测定,测试数据分别见附表7、附表8。5家有资质实验室对实际样品进行加标分析,各单位自选3个不同浓度的实际水样分析及加标回收试验,实际样品每份平行测定6次。测试数据分别见附表9、附表10、附表11。

附表7 有证标准物质测试数据 单位: mg/L

实验编号	测定值						\bar{x}_i	$RE_i\%$	有证标准物质 $\mu \pm$ 范围
	1	2	3	4	5	6			
1	0.303	0.285	0.296	0.298	0.300	0.297	0.297	-6.5	0.317±0.026 (编号 205515)
3	0.297	0.302	0.302	0.296	0.295	0.293	0.298	-6.2	
4	0.299	0.300	0.301	0.301	0.301	0.297	0.300	-5.4	
5	0.296	0.302	0.303	0.298	0.298	0.301	0.300	-5.5	
2	1.530	1.500	1.540	1.530	1.530	1.530	1.53	-0.9	1.54±0.14 (编号 205511)
4	1.560	1.550	1.550	1.560	1.580	1.590	1.56	-7.4	1.69±0.14 (编号 205513)

附表8 有证标准物质测试数据 单位: mg/L

实验编号	测定值						\bar{x}_i	$RE_i\%$	有证标准物质 $\mu \pm$ 范围
	1	2	3	4	5	6			

1	0.706	0.695	0.708	0.691	0.695	0.710	0.701	-1.7	0.713±0.062 (编号 205516)
2	0.690	0.712	0.695	0.683	0.699	0.671	0.692	-3.0	
3	0.705	0.700	0.701	0.689	0.696	0.706	0.700	-1.9	
4	0.699	0.705	0.704	0.709	0.694	0.713	0.704	-1.3	
5	0.706	0.701	0.703	0.711	0.693	0.706	0.703	-1.4	

附表9 地表水及加标回收测试数据

单位: mg/L

实验 室号	样品1	测定值									
		1	2	3	4	5	6	\bar{x}_i	\bar{y}_i	μ	$P_i\%$
1	样品1	0.0033	0.0028	0.0027	0.0031	0.0031	0.0029	0.003	/	0.100	100.3
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.1033		
1	样品2	0.0028	0.0024	0.0025	0.0027	0.0027	0.0026	0.0026	/	0.100	96.7
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.0993		
2	样品1	0.0011	0.0013	0.0013	0.0013	0.0012	0.0011	0.0012	/	0.100	97.8
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.099		
2	样品1	0.0023	0.0021	0.0021	0.0023	0.0024	0.0020	0.0022	/	0.100	92.3
	加标样品								0.095		
3	样品	0.0031	0.0034	0.0035	0.0032	0.0031	0.0031	0.0032	/	0.050	104.9
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.0557		
5	样品	0.0022	0.0023	0.0021	0.0026	0.0024	0.0023	0.0023	/	0.050	91.4
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.0480		
5	样品	0.0068	0.0059	0.0056	0.0066	0.0059	0.0056	0.0061	/	0.050	90.8
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.0515		

附表10 工业废水及加标回收测试数据

单位: mg/L

实验室号	样品1	测定值									
		1	2	3	4	5	6	\bar{x}_i	\bar{y}_i	μ	$P_i\%$
1	样品	0.0210	0.0200	0.0190	0.0210	0.0180	0.0200	0.0200	/	0.050	96.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.068		
1	样品	0.050	0.048	0.049	0.051	0.050	0.050	0.050	/	0.100	93.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.143		
2	样品	0.221	0.224	0.219	0.218	0.220	0.222	0.221	/	0.500	96.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.701		
2	样品	0.360	0.362	0.361	0.359	0.360	0.363	0.361	/	0.500	98.6
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.854		
3	样品	0.0081	0.0097	0.0085	0.0082	0.0078	0.0088	0.0085	/	0.132	89.8
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.1271		
3	样品	0.661	0.668	0.665	0.677	0.669	0.675	0.669	/	0.700	88.8
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	1.29		
5	样品	0.376	0.368	0.358	0.358	0.361	0.360	0.364	/	0.050	87.1
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.799		

2 验证数据汇总

2.1 方法检出限和测定下限

5家验证单位进行了检出限的验证工作，按照验证方案，平行测定七次，计算出方法检出限及测定下限，数据汇总见附表11。5家单位验证所获得的方法检出限最大值确定为本方法检出限，即0.004 mg/L，测定下限为0.016 mg/L。其方法检出限略低于GB16489-1996。

附表11 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	0.003	0.012
2	0.003	0.012
3	0.004	0.016
4	0.003	0.012
5	0.003	0.012
MDL	0.004	0.016

2.2 方法精密度

五家实验室进行了方法精密度的验证工作。取三种不同浓度的样品，按照方法样品分析步骤进行分析。数据汇总见附表12。结果表明实验室间验证的精密度能满足相关要求。

附表12 精密度测试数据汇总表

实验室号	0.1C			0.5C			0.9C		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.197	0.004	1.92	1.01	0.010	1.04	1.80	0.013	0.74
2	0.201	0.004	2.13	1.01	0.010	1.03	1.81	0.005	0.28
3	0.199	0.004	2.04	0.985	0.019	1.90	1.82	0.031	1.69
4	0.005	0.000	2.93	0.011	0.001	4.96	0.020	0.001	5.00
5	0.196	0.004	2.00	1.00	0.023	2.31	1.80	0.012	0.67
\bar{x}	0.198			1.00			1.81		
S'	0.0020			0.0102			0.0074		
RSD'	1.03			1.02			0.41		
重复性限 r	0.011			0.047			0.050		
再现性限 R	0.012			3.17			5.81		

注：因有一家精密度试验浓度与其他验证单位选择的试验浓度不同，故未参加计算。

2.3 方法准确度

5家验证单位共对5种不同浓度的有证标准物质进行了分析，为便于统计，选择2种统一浓度的样品分析结果进行统计，结果见附表13。结果表明，4家实验室对浓度为(0.317±0.026)mg/L的有证标准物质进行测定，相对误差最终值为(-4.86±4.56)%，对浓度为(0.713±0.062)mg/L的有证标准物质进行测定，相对误差最终值为(-1.55±0.60)%。

附表13 标准物质测试数据汇总表

实验室号	浓度（含量）1		浓度（含量）2	
	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i
1	0.297	-6.47	0.701	-1.71
2	1.53	-0.87	0.692	/
3	0.298	-6.15	0.700	-1.89

4	0.300	-5.36	0.704	-1.26
5	0.300	-5.47	0.703	-1.36
\overline{RE}	-4.86		-1.55	
$S_{\overline{RE}}$	2.28		0.30	

注：因有一家验证单位早于其他四家验证单位，试验用有证标准样品（硫化物有证标准样品有效期较短）浓度与其他验证单位不同，故未参加计算。

4家实验室对实际样品进行加标回收测定，结果见附表14，个别实验室的废水样品加标回收率低于GB16489-1996。

附表14 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	P_i	P_i	P_i
1	100.3	96.0	93.0
2	97.8	96.0	98.6
3	104.9	89.8	88.8
5	91.4	87.1	/
\overline{P}	98.6	92.2	93.5
$S_{\overline{P}}$	5.64	4.49	4.90

3 方法验证结论

5家实验室验证结果表明，方法检出限为0.004mg/L，测定下限0.16 mg/L。方法具有较好的重复性和再现性，实验室间重复性限为：0.011 mg/L~0.050 mg/L；再现性限为：0.012 mg/L~5.81 mg/L。对不同浓度试样进行测定，其加标回收率为87.1%~104.9%。满足环境监测质量规范要求。