

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1226—2021

水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法

Water quality—Determination of sulfide
—Methylene blue spectrophotometric method

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2021-12-16 发布

2022-03-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	3
8 样品	4
9 分析步骤	4
10 结果计算与表示.....	5
11 准确度.....	5
12 质量保证和质量控制.....	6
13 废物处置	6
14 注意事项	6
附录 A（规范性附录） 硫化物标准溶液的配制和标定	7
附录 B（资料性附录） 方法的准确度	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中硫化物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中硫化物的亚甲基蓝分光光度法。

本标准与《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（GB/T 16489—1996）相比，主要差异如下：

- 修订了适用范围；
- 修订了方法检出限；
- 删除沉淀分离法；
- 增加了“酸化-蒸馏-吸收”前处理方法；
- 增加了“质量保证和质量控制”；
- 增加了“废物处置”。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

自本标准实施之日起，原国家环境保护总局 1996 年 4 月 26 日批准发布的《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（GB/T 16489—1996）在相应的国家生态环境标准实施中停止执行。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：辽宁省大连生态环境监测中心。

本标准验证单位：辽宁省生态环境监测中心、天津市生态环境监测中心、山东省青岛生态环境监测中心、辽宁省鞍山生态环境监测中心、辽宁省锦州生态环境监测中心和辽宁省抚顺生态环境监测中心。

本标准生态环境部 2021 年 12 月 16 日批准。

本标准自 2022 年 3 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法

警告：实验中所使用的硫酸、盐酸有较强的腐蚀性，*N,N*-二甲基对苯二胺盐酸盐和硫化氢有一定的毒性，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免直接接触，样品前处理过程应在通风橱中进行。

1 适用范围

本标准规定了测定水中硫化物的亚甲基蓝分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中硫化物的测定。

当取样体积为 200 ml，使用 10 mm 光程比色皿时，方法检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L；使用 30 mm 光程比色皿时，方法检出限为 0.003 mg/L，测定下限为 0.012 mg/L。

注：30 mm 光程比色皿仅用于地下水或低于第一类标准的低浓度海水的测定，前处理法应采用“酸化-蒸馏-吸收”法。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

HJ/T 91	地表水和污水监测技术规范
HJ 91.1	污水监测技术规范
HJ 164	地下水环境监测技术规范
HJ 442.3	近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测
HJ 493	水质采样 样品的保存和管理技术规定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

硫化物 sulfide

水中溶解性无机硫化物和酸溶性金属硫化物，包括溶解性的 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} ，以及存在于悬浮物中的可溶性硫化物和酸可溶性金属硫化物。

4 方法原理

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 干扰和消除

主要干扰物为 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SCN^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 NO_2^- 、 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 SO_3^{2-} 700 mg/L、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 900 mg/L、 SCN^- 900 mg/L、 NO_3^- 200 mg/L、 I^- 400 mg/L、 CN^- 5 mg/L、 Cu^{2+} 2 mg/L、 Pb^{2+} 25 mg/L、 Hg^{2+} 4 mg/L。 NO_2^- 可与亚甲基蓝反应,使测定结果偏低, NO_2^- 浓度(以N计)高于2.0 mg/L时,本方法不适用。

6 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂,实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

6.1 除氧去离子水:通过离子交换柱制得去离子水,以200 ml/min~300 ml/min的速度通氮气约20 min,使水中氮气饱和,以除去水中溶解氧。制备的除氧去离子水应立即密封,并存放于玻璃瓶内。临用现制。

6.2 硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84$ g/ml。

6.3 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/ml。

6.4 氢氧化钠(NaOH)。

6.5 N,N -二甲基对苯二胺盐酸盐 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot 2\text{HCl}]$ 。

6.6 硫酸铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 。

6.7 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 。

6.8 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。

6.9 乙二胺四乙酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

6.10 盐酸溶液。

量取 250 ml 盐酸(6.3)缓慢注入 250 ml 水中,冷却。

6.11 乙酸锌溶液: $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=1$ mol/L。

称取 220 g 乙酸锌(6.7),溶于 1000 ml 水中,若浑浊需过滤后使用。

6.12 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=10$ g/L。

称取 10.0 g 氢氧化钠(6.4)溶于 1000 ml 水中,摇匀。

6.13 抗氧化剂溶液。

称取 4.0 g 抗坏血酸(6.8)、0.2 g 乙二胺四乙酸二钠(6.9)、0.6 g 氢氧化钠(6.4)溶于 100 ml 水中,摇匀并贮存于棕色试剂瓶中。临用现制。

6.14 N,N -二甲基对苯二胺溶液: $\rho[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot 2\text{HCl}]=2$ g/L。

称取 2.0 g N,N -二甲基对苯二胺盐酸盐(6.5)溶于 700 ml 水中,缓慢加入 200 ml 硫酸(6.2),冷却后用水稀释至 1000 ml,摇匀。此溶液室温下贮存于密闭的棕色瓶内,可稳定 3 个月。

6.15 硫酸铁铵溶液: $\rho[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}]=100$ g/L。

称取 25.0 g 硫酸铁铵(6.6)溶于 100 ml 水中,缓慢加入 5.0 ml 硫酸(6.2),冷却后用水稀释至 250 ml,摇匀。溶液如出现不溶物,应过滤后使用。

6.16 硫化物标准溶液:可购买市售有证标准物质,也可自行配制,配制和标定方法见附录A。

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

将一定量硫化物标准溶液(6.16)移入到已加入 2.0 ml 氢氧化钠溶液(6.12)和适量除氧去离子水(6.1)的 100 ml 棕色容量瓶中,用除氧去离子水(6.1)定容,配制成含硫离子浓度为 10.00 mg/L 的硫化物标准使用液。临用现制。

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

将一定量硫化物标准溶液(6.16)移入到已加入 2.0 ml 氢氧化钠溶液(6.12)和适量除氧去离子水

(6.1) 的 100 ml 棕色容量瓶中, 用除氧去离子水 (6.1) 定容, 配制成含硫离子浓度为 2.00 mg/L 的硫化物标准使用液。临用现制。

6.19 氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

7 仪器和设备

7.1 样品瓶: 200 ml, 棕色具塞磨口玻璃瓶。

7.2 分光光度计: 具10 mm光程和30 mm光程比色皿。

7.3 酸化-吹气-吸收装置: 见图1。

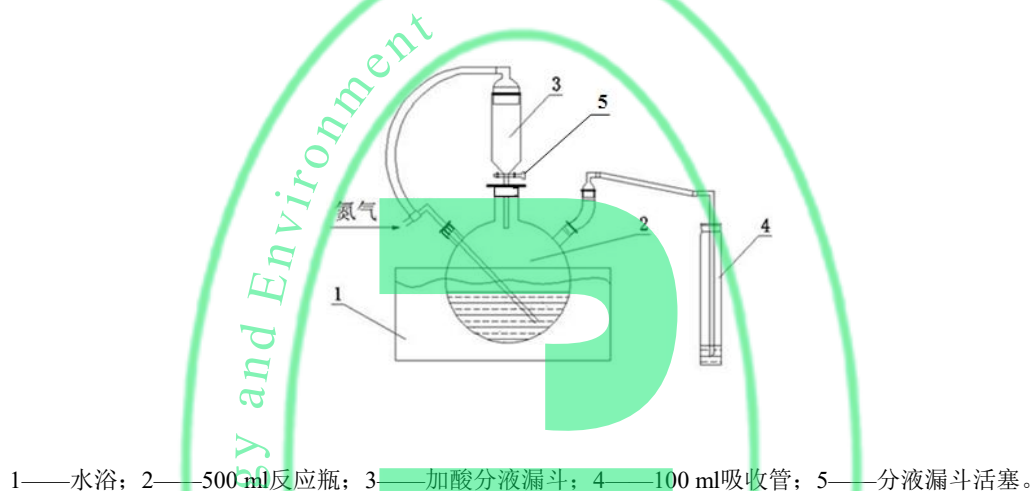


图1 硫化物“酸化-吹气-吸收”装置示意图

7.4 酸化-蒸馏-吸收装置: 见图2。

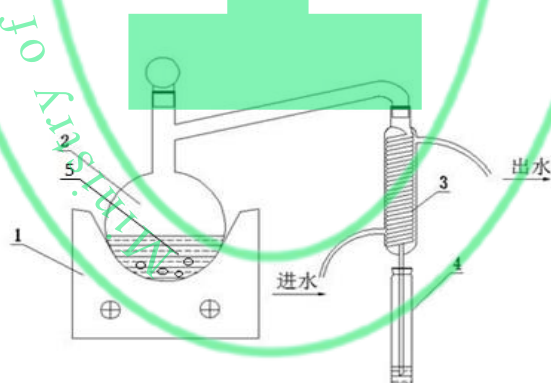


图2 硫化物“酸化-蒸馏-吸收”装置示意图

7.5 吸收管: 100 ml具塞比色管。

7.6 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集和保存

按照HJ/T 91、HJ 91.1、HJ 164、HJ 442.3和HJ 493的相关规定采集样品。

采样时，采样瓶（7.1）中先加入乙酸锌溶液（6.11），再加水样近满瓶，然后依次加入氢氧化钠溶液（6.12）和抗氧化剂溶液（6.13），加塞后不留液上空间。通常每升水样加入2 ml乙酸锌溶液（6.11）、1 ml氢氧化钠溶液（6.12）和2 ml抗氧化剂溶液（6.13）。硫化物含量较高时应继续滴加乙酸锌溶液（6.11）直至沉淀完全。固定后样品于4 d内测定。

在采样现场用实验用水代替水样，以同样步骤加入乙酸锌溶液（6.11）、氢氧化钠溶液（6.12）和抗氧化剂溶液（6.13）后，作为全程序空白样品带回实验室。

注1：当测定可溶性硫化物时，样品应经0.45 μm滤膜过滤后固定。

注2：可以采集多个平行样品用于高浓度样品稀释、现场平行样和样品基体加标。

8.2 试样的制备

8.2.1 “酸化-吹气-吸收”法

量取200 ml混匀的水样，或适量样品加除氧去离子水（6.1）稀释至200 ml，迅速转移至500 ml反应瓶中，再加入5 ml抗氧化剂溶液（6.13），轻轻摇动。量取20.0 ml氢氧化钠溶液（6.12）于100 ml吸收管（7.5）中作为吸收液，插入导气管至吸收液液面以下，以保证吸收完全。连接好装置，开启水浴装置使温度升至60 ℃~70 ℃。接通氮气（6.19），调整流量至300 ml/min，5 min后，关闭气源。关闭加酸分液漏斗活塞，打开分液漏斗顶盖加入10 ml盐酸溶液（6.10）后盖紧，缓慢旋开活塞，接通氮气（6.19），将反应瓶放入水浴装置中。维持氮气流量为300 ml/min，连续吹气30 min，撤下反应瓶，断开导气管，关闭气源。用少量除氧去离子水（6.1）冲洗导气管，并入吸收液中，加除氧去离子水（6.1）至约60 ml，待测。

8.2.2 “酸化-蒸馏-吸收”法

量取200 ml混匀的水样，或适量样品加除氧去离子水（6.1）稀释至200 ml，迅速转移至500 ml蒸馏瓶中，再加入5 ml抗氧化剂溶液（6.13），轻轻摇动，加数粒玻璃珠。量取20.0 ml氢氧化钠溶液（6.12）于100 ml吸收管（7.5）中作为吸收液，插入馏出液导管至吸收液液面以下，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（6.10），立即盖紧塞子，打开温控电炉，调节到适当的加热温度，以2 ml/min~4 ml/min的馏出速度蒸馏。当吸收管中的溶液体积达到约60 ml时，撤下蒸馏瓶，取下吸收管，停止蒸馏。用少量除氧去离子水（6.1）冲洗馏出液导管，并入吸收液中，待测。

8.3 空白试样的制备

用实验用水代替实际样品，按照与试样的制备（8.2）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 标准曲线的建立

取6支吸收管（7.5），各加入20 ml氢氧化钠吸收液（6.12），分别量取0.00 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、

4.00 ml、7.00 ml 硫化物标准使用溶液（6.17）移入吸收管（7.5），加除氧去离子水（6.1）至约 60 ml，沿吸收管壁缓慢加入 10 ml *N,N*-二甲基对苯二胺溶液（6.14），立即盖塞并缓慢倒转一次。拔塞，沿吸收管壁缓慢加入 1 ml 硫酸铁铵溶液（6.15），立即盖塞并充分摇匀。放置 10 min 后，用除氧去离子水（6.1）定容至标线，摇匀。使用 10 mm 光程比色皿，以除氧去离子水（6.1）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，建立高浓度标准曲线。

分别量取 0.00 ml、1.00 ml、2.50 ml、5.00 ml、7.50 ml、10.00 ml 硫化物标准使用液（6.18），按上述步骤，使用 30 mm 光程比色皿比色，建立低浓度标准曲线。

9.2 试样的测定

按照标准曲线的建立（9.1）相同步骤测定试样 8.2 的吸光度。

9.3 空白试验

按照与试样的测定（9.2）相同的步骤测定空白试样 8.3 的吸光度。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中硫化物的浓度 $\rho(\text{S}^{2-})$ 按照公式（1）进行计算：

$$\rho(\text{S}^{2-}) = \frac{A - A_0 - a}{b \times V} \quad (1)$$

式中： $\rho(\text{S}^{2-})$ ——样品中硫化物的浓度，mg/L；

A ——试样的吸光度；

A_0 ——空白试样的吸光度；

a ——标准曲线的截距；

b ——标准曲线的斜率， μg^{-1} ；

V ——试样的体积，ml。

10.2 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后位数与检出限一致。

11 准确度

11.1 精密度

当取样体积为 200 ml，使用 10 mm 光程比色皿，6 家实验室分别对含硫化物浓度为 0.03 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L 的空白加标样品和加标浓度为 0.10 mg/L 的 3 种实际样品（地表水、生活污水和工业废水）进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 13%~19%、5.5%~13%、2.8%~7.7%、6.6%~13%。

当取样体积为 200 ml，使用 30 mm 光程比色皿，6 家实验室分别对加标浓度为 0.01 mg/L、

HJ 1226—2021

0.05 mg/L、0.09 mg/L 的 2 种实际样品（地下水和海水）进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 11%~14%、6.2%~12%、3.8%~9.8%。

精密度数据见附录 B 中表 B.1 和表 B.2。

11.2 正确度

当取样体积为 200 ml，使用 10 mm 光程比色皿，6 家实验室分别对含硫化物浓度为 0.03 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L 的空白加标样品和加标浓度为 0.10 mg/L 的 3 种实际样品（地表水、生活污水和工业废水）进行 6 次重复测定，加标回收率范围分别为 62.8%~69.4%、77.3%~95.7%、80.1%~99.4%、72.3%~110%。

当取样体积为 200 ml，使用 30 mm 光程比色皿，6 家实验室分别对加标浓度为 0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.09 mg/L 的 2 种实际样品（地下水和海水）进行 6 次重复测定，加标回收率范围分别为 63.2%~69.8%、75.7%~85.3%、87.2%~94.8%。

正确度数据见附录 B 中表 B.3 和表 B.4。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品应至少采集 1 个全程序空白样品和制备 1 个实验室空白样品，其测定结果应低于方法检出限。

12.2 标准曲线的相关系数应 ≥ 0.999 。每批样品应测定 1 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误差应在 $\pm 10\%$ 以内。

12.3 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，其测定结果相对偏差应在 30% 以内。

12.4 每批样品应至少测定 10% 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，其加标回收率应在 60%~120% 之间。

13 废物处置

实验中产生的废物应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

14 注意事项

14.1 玻璃器皿的接口均应采用磨口设计，各连接管最好采用玻璃管连接。当采用硅胶管连接时，若加标回收率明显降低，应立即更换。

14.2 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，应重新取样分析。

附 录 A
(规范性附录)
硫化物标准溶液的配制和标定

A.1 可溶性淀粉 $[(C_6H_{10}O_5)_n]$ 。

A.2 碘 (I_2)。

A.3 碘化钾 (KI)。

A.4 硫代硫酸钠 ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)。

A.5 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)。

A.6 硫化钠 ($Na_2S \cdot 9H_2O$)。

A.7 重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$)：基准试剂。

取适量重铬酸钾于称量瓶中，置于 105 °C 烘箱中干燥 2 h，于干燥器内冷却，备用。

A.8 硫酸溶液。

量取 20.0 ml 硫酸 (6.2) 缓慢注入 100 ml 水中，冷却。

A.9 淀粉溶液： $\rho[(C_6H_{10}O_5)_n]=10$ g/L。

称取 1.0 g 可溶性淀粉 (A.1)，用少量水调成糊状，缓慢倒入 50 ml 沸水，继续煮沸至溶液澄清，定容至 100 ml，冷却后贮存于试剂瓶中。临用现制。

A.10 重铬酸钾标准溶液： $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.1000$ mol/L。

准确称取 4.9032 g 重铬酸钾 (A.7) 溶于 100 ml 水中，转移至 1000 ml 容量瓶，定容至标线，摇匀。

A.11 碘标准溶液： $c(1/2 I_2) \approx 0.1$ mol/L。

准确称取 12.7 g 碘 (A.2) 溶于 100 ml 水中，再加入 40.0 g 碘化钾 (A.3)，溶解后加水定容至 1 L，贮存于试剂瓶中。临用现制。

A.12 硫代硫酸钠标准溶液： $c(Na_2S_2O_3) \approx 0.1$ mol/L。

称取 24.8 g 硫代硫酸钠 (A.4) 溶于水，加 1 g 无水碳酸钠 (A.5)，用水定容至 1 L，贮存于试剂瓶中，放置一周后标定其准确浓度。如溶液呈现浑浊，必须过滤。

标定方法：在 250 ml 碘量瓶中，加 1 g 碘化钾 (A.3) 和 50 ml 水，加 15.00 ml 重铬酸钾标准溶液 (A.10)，振摇至完全溶解后，加 5 ml 硫酸溶液 (A.8)，立即加塞密闭摇匀。于暗处放置 5 min 后，用待标定的硫代硫酸钠标准溶液滴至溶液呈淡黄色时；加 1 ml 淀粉溶液 (A.9)，继续滴定至蓝色刚好消失为终点。记录硫代硫酸钠标准溶液的用量，同时作空白滴定。

硫代硫酸钠标准溶液的浓度按照公式 (A.1) 进行计算：

$$c(Na_2S_2O_3) = \frac{0.1000 \times 15.00}{V_1 - V_0} \quad (A.1)$$

式中： $c(Na_2S_2O_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

0.1000——重铬酸钾标准溶液浓度，mol/L；

15.00——重铬酸钾标准溶液体积，ml；

V_1 ——滴定重铬酸钾标准溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

V_0 ——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml。

A.13 硫化物标准溶液： $\rho(S^{2-}) \approx 100$ mg/L。

取一定量结晶状硫化钠 (A.6) 于布氏漏斗烧杯中，用水淋洗除去表面杂质。用干滤纸吸去水分后，称取约 0.75 g 溶于少量水，用水定容至 100 ml，摇匀后标定其准确浓度。

标定方法：在250 ml碘量瓶中，加10 ml氢氧化钠溶液（6.12）、10.00 ml待标定的硫化物标准溶液（6.16）和20.00 ml碘标准溶液（A.11）。用水稀释至约60 ml，加5 ml硫酸溶液（A.8），立即加塞密闭后摇匀。于暗处放置5 min后，用硫代硫酸钠标准溶液（A.12）滴定至溶液呈淡黄色时，加1 ml淀粉溶液（A.9），继续滴定至蓝色刚好消失为终点。记录硫代硫酸钠标准溶液（A.12）的用量，同时以10 ml水代替硫化物标准溶液，作空白滴定。

硫化物标准溶液的浓度按照公式（A.2）进行计算：

$$\rho(\text{S}^{2-}) = \frac{(V_0 - V_1) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 16.03 \times 1000}{10.00} \quad (\text{A.2})$$

式中： $\rho(\text{S}^{2-})$ ——硫化物标准溶液的浓度，mg/L；
 V_0 ——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；
 V_1 ——滴定硫化物标准溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；
 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；
 16.03——硫化物（ $1/2 \text{S}^{2-}$ ）的摩尔质量，g/mol；
 1000——体积单位换算系数，ml/L；
 10.00——待标定的硫化物标准溶液体积，ml。

附 录 B
(资料性附录)
方法的准确度

B.1 精密度

当取样体积为 200 ml，使用 10 mm 光程比色皿测定硫化物的精密度数据参见表 B.1；使用 30 mm 光程比色皿测定硫化物的精密度数据参见表 B.2。

表 B.1 10 mm 光程比色皿测定硫化物精密度数据汇总表

前处理方法	样品类型	加标浓度/(mg/L)	实验室内相对标准偏差范围/%
酸化-吹气-吸收	空白	0.03	13~17
		0.10	5.5~13
		0.30	2.8~6.6
	实际样品 (地表水、生活污水和工业废水)	0.10	7.6~13
酸化-蒸馏-吸收	空白	0.03	13~19
		0.10	7.3~9.9
		0.30	3.4~7.7
	实际样品 (地表水、生活污水和工业废水)	0.10	6.6~13
注 1：地表水、生活污水和工业废水的实际样品中硫化物均未检出。			
注 2：地表水、生活污水和工业废水每种类型实际样品分别有 2 家实验室参加方法验证。			

表 B.2 30 mm 光程比色皿测定硫化物精密度数据汇总表

前处理方法	样品类型	加标浓度/(mg/L)	实验室内相对标准偏差范围/%
酸化-蒸馏-吸收	实际样品（地下水和海水）	0.01	11~14
		0.05	6.2~12
		0.09	3.8~9.8
注 1：地下水和海水的实际样品中硫化物均未检出。			
注 2：地下水和海水每种类型实际样品分别有 3 家实验室参加方法验证。			

B.2 正确度

当取样体积为 200 ml，使用 10 mm 光程比色皿测定硫化物的正确度数据参见表 B.3；使用 30 mm 光程比色皿测定硫化物的正确度数据参见表 B.4。

表 B.3 10 mm 光程比色皿测定硫化物正确度数据汇总表

前处理方法	样品类型	加标浓度/(mg/L)	加标回收率范围/%
酸化-吹气-吸收	空白	0.03	63.3~68.9
		0.10	81.7~95.7
		0.30	84.4~99.4
	实际样品 (地表水、生活污水和工业废水)	0.10	72.3~110
酸化-蒸馏-吸收	空白	0.03	62.8~69.4
		0.10	77.3~90.7
		0.30	80.1~95.7
	实际样品 (地表水、生活污水和工业废水)	0.10	77.3~103
注 1：地表水、生活污水和工业废水的实际样品中硫化物均未检出。			
注 2：地表水、生活污水和工业废水每种类型实际样品分别有 2 家实验室参加方法验证。			

表 B.4 30 mm 光程比色皿测定硫化物正确度数据汇总表

前处理方法	样品类型	加标浓度/（mg/L）	加标回收率范围/%
酸化-蒸馏-吸收	实际样品 （地下水和海水）	0.01	63.2~69.8
		0.05	75.7~85.3
		0.09	87.2~94.8
注 1：地下水和海水的实际样品中硫化物均未检出。			
注 2：地下水和海水每种类型实际样品分别有 3 家实验室参加方法验证。			