

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2022.03.023

# 水质中硫化物的 3 种分析方法比对试验研究

邓茂<sup>1,2</sup>, 张永江<sup>1,2</sup>, 黄晓容<sup>2</sup>, 王明胜<sup>3</sup>,  
肖艳平<sup>4</sup>, 姚靖<sup>2</sup>, 刘蓉<sup>2</sup>, 王文芳<sup>2</sup>

1. 重庆化工职业学院 环境与质量检测学院, 重庆 长寿 401220; 2. 重庆市黔江区生态环境监测站, 重庆 黔江 409003;  
3. 重庆市生态环境监测中心, 重庆 401147; 4. 重庆市江津区生态环境监测站, 重庆 江津 402260

**摘要:** 采用亚甲蓝分光光度法、气相分子吸收光谱法和流动注射亚甲蓝分光光度法测定水质中的硫化物含量, 研究了不同分析方法的检出限、精密性、准确度和加标回收率, 并对实际水样的测定结果进行 *t* 检验和不确定度评定。结果表明, 气相分子吸收光谱和流动注射亚甲蓝分光光度法, 分析结果差异无统计学意义。气相分子吸收光谱和流动注射亚甲蓝分光光度法与亚甲蓝分光光度法相比, 具有仪器自动化程度高、操作便捷、分析速度快等优势, 可用于大批量分析测定环境水样中硫化物含量。

**关键词:** 亚甲蓝分光光度法; 气相分子吸收光谱法; 流动注射  
亚甲蓝分光光度法; 不确定度

中图分类号: X131 文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



文章编号: 1673-9868(2022)03-0204-07

## Comparison Experiment on Determination of Sulfide in Water Quality with Three Methods

DENG Mao<sup>1,2</sup>, ZHANG Yongjiang<sup>1,2</sup>, HUANG Xiongrong<sup>2</sup>,  
WANG Mingsheng<sup>3</sup>, XIAO Yanping<sup>4</sup>, YAO Jing<sup>2</sup>,  
LIU Rong<sup>2</sup>, WANG Wenfang<sup>2</sup>

1. Department of Enviroment and Quality Test, Chongqing Chemical Industry Vocational College, Changshou Chongqing 401220, China;  
2. Ecological Environmental Monitoring Station of Qianjiang District in Chongqing, Qianjiang Chongqing 409003, China;  
3. Ecological Environmental Monitoring Center of Chongqing, Chongqing 401147, China;  
4. Ecological Environmental Monitoring Station of Jiangjin District in Chongqing, Jiangjin Chongqing 402260, China

**Abstract:** In this paper, we determined the content of sulfide in water quality by methylene blue spectrophotometry, gas phase molecular absorption spectrometry and flow injection-methylene blue spectropho-

收稿日期: 2021-03-22

基金项目: 重庆市科研机构绩效激励引导专项(cstc2018jxjl-yftrX004).

作者简介: 邓茂, 硕士, 工程师, 主要从事环境分析研究.

通信作者: 张永江, 正高级工程师.

tometry. The detection limit, precision, accuracy and recovery of three methods were studied. The determination results of actual water samples were evaluated with T-test and uncertainty. The results showed that there was no significant difference in the results of gas phase molecular absorption spectrum and flow injection methylene blue spectrophotometry. Compared with methylene blue spectrophotometry, gas phase molecular absorption spectrometry and flow injection methylene blue spectrophotometry have the advantages of high automation, convenient operation and fast analysis speed, which can be used for the determination of sulfide content in environmental water with large quantities of samples.

**Key words:** methylene blue spectrophotometry; gas phase molecular absorption spectrometry; flow injection analysis-methylene blue spectrophotometry; uncertainty

水质中的硫化物可与人体细胞色素、氧化酶等物质中的二硫键( $-S-S-$ )作用, 影响细胞氧化过程, 造成细胞组织缺氧, 危害人类身体健康. 同时水中硫化氢也会消耗水中氧气, 导致水生生物因缺氧而死亡<sup>[1-2]</sup>. 但温泉中适量的硫化物, 有助于身体健康, 如以沐浴和健康理疗为主的温泉旅游, 符合新兴大众理念, 深受人们喜欢<sup>[3]</sup>. 因此, 准确、快速测定水环境样品中硫化物含量对水质评价具有极其重要的现实意义<sup>[4-5]</sup>. 目前, 水质中硫化物的测定方法主要包括亚甲蓝分光光度法<sup>[6]</sup>、气相分子吸收光谱法<sup>[7]</sup>和流动注射亚甲蓝分光光度法<sup>[8]</sup>. 亚甲蓝分光光度法对实验条件要求不高, 普通实验室即可进行, 该方法易于推广使用, 然而由于实验前处理操作繁琐, 导致该方法的实验回收率不高且重复性较差<sup>[9]</sup>. 气相分子吸收光谱法的实验原理为在 5%~10% 磷酸介质中将试样中的硫化物瞬间转变成  $H_2S$ , 用氮气将该气体载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中, 在 202.6 nm 波长处测得的吸光度与硫化物的浓度遵守朗伯比尔定律<sup>[7]</sup>. 流动注射亚甲蓝分光光度法原理与亚甲蓝分光光度法化学反应原理相同, 在封闭的管路中, 将一定体积的试样注入连续流动的载液中, 试样与试剂在化学反应模块中按特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<sup>[8]</sup>. 同时, 流动注射亚甲蓝分光光度法更简便, 分析速度更快, 具有仪器自动处理的优点<sup>[10-12]</sup>. 研究环境监测领域亚甲蓝分光光度、气相分子吸收光谱法和流动注射亚甲蓝分光光度法测定水质中的硫化物含量, 开展 3 种不同方法的比对研究, 可为实验室开展水质中硫化物项目分析测试方法选择提供科学支撑.

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

紫外可见分光光度计(日本岛津, UV2600); 全自动硫化物前处理仪(北京斯珀特, HS-4A). 乙酸锌、乙酸钠、抗坏血酸、乙二胺四乙酸二钠、N-二甲基对苯二胺、硫酸铁铵等所用试剂均为分析纯, 氢氧化钠、硫酸、磷酸等所用试剂为优级纯.

气相分子吸收光谱仪(苏州北裕, GMA3212). 乙酸锌、乙酸钠、等所用试剂均为分析纯. 氢氧化钠、硫酸、盐酸和磷酸等所用试剂为优级纯.

连续流动化学分析仪(德国 SEAL, AA100). 乙酸锌、乙酸钠、抗坏血酸、乙二胺四乙酸二钠、氢氧化钠、N-二甲基对苯二胺、三氯化铁等所用试剂均为分析纯. 氢氧化钠、硫酸、盐酸和磷酸等所用试剂为优级纯.

硫化物标准溶液和标准样品均购于生态环境部标准样品研究所, 硫化物标准溶液( $100 \pm 5$ ) mg/L(国标号 GSB 07-2733-2019, 批号 104421). 硫化物标准样品( $1.72 \pm 0.15$ ) mg/L(国标号 GSB 07-1373-2001, 批号 205540). 实验用为水电阻率  $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  的去离子水.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 亚甲蓝分光光度法<sup>[6]</sup>

取 100 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

氧化剂溶液,轻轻摇动.量取 20.0 mL 乙酸锌-乙酸钠溶液于 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之下,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 10 mL 盐酸溶液,开启氮气,调整氮气流量至 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,冲洗液并入吸收液中,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.放 置 10 min 后,用水定容至标线,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.

1.2.2 气相分子吸收光谱法<sup>[7]</sup>

气相分子吸收光谱仪测定参数设置:输入氮气压力为 0.30 MPa,载气量为 120 mL/min,灯电流为 0.8 mA,工作波长为 202.6 nm,样品泵转速为 50 r/min,试剂泵速为 25 r/min,测量时间为 15 s,延迟时 间为 30 s,读数方式为峰高.测定步骤:按仪器规定的顺序开机后,将待测样品放置在自动进样器上,按照 与绘制标准曲线相同的条件进行样品的测定,记录信号值(峰高).

1.2.3 流动注射亚甲蓝分光光度法<sup>[8]</sup>

连续流动化学分析仪测定参数设置:取样速率为 60 个/h;进样与清洗时间比为 3:1;基线为 10%;主 峰为 75%.测定步骤:按仪器规定的顺序开机后,以纯水代替所有试剂,检查整个分析流路的密闭性及液 体流动的顺畅性.待基线稳定后(约 20 min),系统开始泵入试剂,待基线再次稳定后调整基线.量取约 10 mL 待测样品进行测定,记录信号值(峰面积).

2 结果与讨论

2.1 方法检出限及方法测定下限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)<sup>[13]</sup>附录 A 的要求,对浓度值或含量为估计 方法检出限值 2~5 倍的样品进行  $n \geq 7$  次平行测定,计算检出限,方法测定下限以 4 倍检出限计.配制硫 化物标准溶液质量浓度为 0.02 mg/L 的样品,按照实验方法进行测试,相关数据详见表 1.

由表 1 所知,亚甲蓝分光光度法、气相分子吸收光谱法和流动注射亚甲蓝分光光度法测定水中硫化物检 出限分别为 0.009,0.003,0.004 mg/L,均低于《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)<sup>[14]</sup>基本项目标准Ⅰ类( $\leq$  0.05 mg/L)限值要求.其中气相分子吸收光谱法和流动注射亚甲蓝分光光度法能够满足《地下水质量标准》 (GB/T14848-2017)<sup>[15]</sup>地下水质量常规指标Ⅰ类( $\leq$ 0.005 mg/L)限值要求.亚甲蓝分光光度法方法由于人工操 作,重复性不好等因素,导致检出限不能满足《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)检测要求.

表 1 3 种方法检出限及测定下限

| 方法                           | 亚甲蓝分光光度法 | 气相分子吸收光谱法 | 流动注射亚甲蓝分光光度法 |
|------------------------------|----------|-----------|--------------|
| 1                            | 0.014    | 0.016     | 0.017        |
| 2                            | 0.012    | 0.017     | 0.015        |
| 3                            | 0.016    | 0.015     | 0.015        |
| 测定结果/(mg·L <sup>-1</sup> )   | 4        | 0.018     | 0.016        |
|                              | 5        | 0.016     | 0.017        |
|                              | 6        | 0.017     | 0.018        |
|                              | 7        | 0.017     | 0.017        |
| 平均值/(mg·L <sup>-1</sup> )    | 0.014    | 0.017     | 0.016        |
| SD                           | 0.002 8  | 0.001 0   | 0.001 1      |
| 方法检出限/(mg·L <sup>-1</sup> )  | 0.009    | 0.003     | 0.004        |
| 方法测定下限/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 0.036    | 0.012     | 0.016        |

2.2 方法精密度

准确配置高中低 3 组硫化物标准溶液, 分别用亚甲蓝分光光度法、气相分子吸收光谱法和流动注射亚甲蓝分光光度法各测定 7 次, 结果见表 2。由表 2 可知, 亚甲蓝分光光度法的相对标准偏差为 4.0%~10.0%, 气相分子吸收光谱法相对标准偏差为 0.9%~5.2%, 流动注射亚甲蓝分光光度法相对标准偏差为 5.6%~0.7%。气相分子吸收光谱法和流动注射亚甲蓝分光光度法的相对标准偏差均小于 6%, 二者重现性相当, 均要优于亚甲蓝分光光度法。

表 2 3 种方法精密度

| 方法                             | 亚甲蓝分光光度法  |          |          | 气相分子吸收光谱法 |          |          | 流动注射亚甲蓝分光光度法 |          |          |       |
|--------------------------------|-----------|----------|----------|-----------|----------|----------|--------------|----------|----------|-------|
|                                | 0.03 mg/L | 0.1 mg/L | 0.5 mg/L | 0.03 mg/L | 0.1 mg/L | 0.5 mg/L | 0.03 mg/L    | 0.1 mg/L | 0.5 mg/L |       |
| 测定结果/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 1         | 0.019    | 0.081    | 0.455     | 0.024    | 0.093    | 0.485        | 0.027    | 0.092    | 0.488 |
|                                | 2         | 0.017    | 0.087    | 0.491     | 0.026    | 0.093    | 0.491        | 0.029    | 0.093    | 0.493 |
|                                | 3         | 0.018    | 0.074    | 0.469     | 0.028    | 0.096    | 0.489        | 0.026    | 0.097    | 0.484 |
|                                | 4         | 0.021    | 0.095    | 0.464     | 0.025    | 0.095    | 0.482        | 0.025    | 0.096    | 0.485 |
|                                | 5         | 0.020    | 0.082    | 0.456     | 0.026    | 0.092    | 0.485        | 0.027    | 0.093    | 0.489 |
|                                | 6         | 0.023    | 0.079    | 0.435     | 0.025    | 0.099    | 0.495        | 0.025    | 0.098    | 0.492 |
|                                | 7         | 0.019    | 0.088    | 0.482     | 0.027    | 0.094    | 0.488        | 0.028    | 0.095    | 0.488 |
| 平均值/<br>(mg·L <sup>-1</sup> )  | 0.020     | 0.084    | 0.465    | 0.026     | 0.095    | 0.488    | 0.027        | 0.095    | 0.488    |       |
| 标准偏差                           | 0.002 0   | 0.006 9  | 0.018 5  | 0.001 3   | 0.002 4  | 0.004 3  | 0.001 5      | 0.002 3  | 0.003 3  |       |
| 相对标准<br>偏差/%                   | 10.0      | 8.2      | 4.0      | 5.2       | 2.5      | 0.9      | 5.6          | 2.4      | 0.7      |       |

2.3 方法准确度

选用生态环境部标准样品研究所研制的标准样品, 分别采用 3 种分析方法进行测定, 每个样品平行测定 7 次, 测定值均在标准值范围内, 结果见表 3。亚甲蓝分光光度法测定值的相对标准偏差为-3.4%, 气相分子吸收光谱法的相对标准偏差为 0.4%, 流动注射亚甲蓝分光光度法的相对标准偏差为-0.4%。气相分子吸收光谱法和流动注射亚甲蓝分光光度法测定硫化物的相对标准偏差均远小于亚甲蓝分光光度法测定硫化物的相对标准偏差。

表 3 3 种方法标准样品测试比对结果

| 方法                            | 亚甲蓝分光光度法  | 气相分子吸收光谱法 | 流动注射亚甲蓝分光光度法 |      |
|-------------------------------|-----------|-----------|--------------|------|
| 测定结果/(mg·L <sup>-1</sup> )    | 1         | 1.68      | 1.74         | 1.69 |
|                               | 2         | 1.64      | 1.72         | 1.74 |
|                               | 3         | 1.68      | 1.75         | 1.72 |
|                               | 4         | 1.67      | 1.7          | 1.69 |
|                               | 5         | 1.69      | 1.71         | 1.73 |
|                               | 6         | 1.61      | 1.72         | 1.7  |
|                               | 7         | 1.66      | 1.75         | 1.72 |
| 平均值/(mg·L <sup>-1</sup> )     | 1.66      | 1.73      | 1.71         |      |
| 相对标准偏差/%                      | －3.4      | 0.4       | －0.4         |      |
| 标准样品标准值/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 1.72±0.12 | 1.72±0.12 | 1.72±0.12    |      |

2.4 方法回收率

选取地表水、地下水和生活污水水样进行加标分析, 其加标量为 0.03 mg/L, 对测试结果进行加标回收率计算, 结果详见表 4。亚甲蓝分光光度法加标回收率为 73.3%~83.3%, 气相分子吸收光谱法加标回

收率为 93.3%~96.7%，流动注射亚甲蓝分光光度法加标回收率为 90.0%~93.3%。气相分子吸收光谱和流动注射亚甲蓝分光光度测定硫化物的加标回收率均在 90%以上。

表 4 3 种方法对实际水样分析比对结果

| 方法   | 亚甲蓝分光光度法/             |       |      | 气相分子吸收光谱法/            |       |      | 流动注射亚甲蓝分光光度法/         |       |      |
|------|-----------------------|-------|------|-----------------------|-------|------|-----------------------|-------|------|
|      | (mg·L <sup>-1</sup> ) |       |      | (mg·L <sup>-1</sup> ) |       |      | (mg·L <sup>-1</sup> ) |       |      |
|      | 实际水样                  | 加标样   | 回收率  | 实际水样                  | 加标样   | 回收率  | 实际水样                  | 加标样   | 回收率  |
| 地表水  | ND                    | 0.024 | 80.0 | ND                    | 0.028 | 93.3 | ND                    | 0.027 | 90.0 |
| 地下水  | ND                    | 0.025 | 83.3 | ND                    | 0.029 | 96.7 | ND                    | 0.028 | 93.3 |
| 生活污水 | ND                    | 0.022 | 73.3 | ND                    | 0.028 | 93.3 | ND                    | 0.027 | 90.0 |

注：表中数据为 7 次测定结果的平均值，“ND”表示未检出。

2.5 比对实验的结果评价

《化学实验室内部质量控制 比对试验》(RB/T 208-2016)<sup>[16]</sup>规定，对于任何形式的比对试验，当每组检测的平行测量次数  $n$  较多( $n \geq 6$ )时，可先对两组比对数据进行  $F$  检验，判断两个均值的精密度差异是否有统计学意义。若差异无统计学意义，即为两组测定结果等精度，继续  $t$  检验，对比对试验结果进行评价。

按照《化学实验室内部质量控制比对试验》(RB/T 208-2016)<sup>[16]</sup>要求，显著性水平  $\alpha=0.05$ ，对表 5 比对实验结果进行统计学评价。亚甲蓝分光光度法和气相分子吸收光谱法测定硫化物统计学评价结果： $F=2.778$ ，查表得  $F_{0.05(6,6)}=4.284$ ， $F=2.778<4.284$ ，说明亚甲蓝分光光度法和气相分子吸收光谱法测定硫化物的结果精密度差异无统计学意义。 $t=6.806$ ，查表得  $t_{0.05(12)}=2.179$ ， $t=6.806>2.179$ ，说明亚甲蓝分光光度法和气相分子吸收光谱法测定硫化物的结果差异有统计学意义，表明比对结果不满意。

表 5 3 种方法对小南海水样分析比对结果

| 方法                           | 亚甲蓝分光光度法 |         | 气相分子吸收光谱法 |         | 流动注射亚甲蓝光度法 |         |       |
|------------------------------|----------|---------|-----------|---------|------------|---------|-------|
|                              | 地表水      | 加标样     | 地表水       | 加标样     | 地表水        | 加标样     |       |
| 测定结果/(mg • L <sup>-1</sup> ) | 1        | ND      | 0.024     | ND      | 0.028      | ND      | 0.028 |
|                              | 2        | ND      | 0.022     | ND      | 0.027      | ND      | 0.025 |
|                              | 3        | ND      | 0.021     | ND      | 0.029      | ND      | 0.027 |
|                              | 4        | ND      | 0.020     | ND      | 0.028      | ND      | 0.027 |
|                              | 5        | ND      | 0.024     | ND      | 0.029      | ND      | 0.025 |
|                              | 6        | ND      | 0.023     | ND      | 0.026      | ND      | 0.029 |
|                              | 7        | ND      | 0.019     | ND      | 0.029      | ND      | 0.026 |
| 平均值/(mg • L <sup>-1</sup> )  | ND       | 0.022   | ND        | 0.028   | ND         | 0.027   |       |
| 回收率%                         | /        | 72.9    | /         | 93.3    | /          | 90.0    |       |
| 标准偏差                         | /        | 0.002 0 | /         | 0.001 2 | /          | 0.001 5 |       |

注：“ND”表示未检出，“/”表示不存在。

气相分子吸收光谱法和流动注射亚甲蓝分光光度法测定硫化物统计学评价结果： $F=1.562$ ，查表得  $F_{0.05(6,6)}=4.284$ ， $F=1.562<4.284$ ，说明气相分子吸收光谱法和流动注射亚甲蓝分光光度法测定硫化物的结果精密度差异无统计学意义。 $t=1.377$ ，查表得  $t_{0.05(12)}=2.179$ ， $t=1.377<2.179$ ，说明气相分子吸收光谱法和流动注射亚甲蓝分光光度法测定硫化物的结果差异无统计学意义，表明比对结果满意。

亚甲蓝分光光度法和流动注射亚甲蓝分光光度法测定硫化物统计学评价结果： $F=1.778$ ，查表得  $F_{0.05(6,6)}=4.284$ ， $F=1.778<4.284$ ，说明亚甲蓝分光光度法和流动注射亚甲蓝分光光度法测定硫化物的

结果精密度差异无统计学意义,  $t=5.292$ , 查表得  $t_{0.05(12)}=2.179$ ,  $t=5.292>2.179$ , 说明亚甲蓝分光光度法和流动注射亚甲蓝分光光度法测定硫化物的结果差异有统计学意义, 表明比对结果不满意。

2.6 不确定度评定比对

为进行测定实际样品的差异性比较, 分析购买的硫化物标准样品, 并参考《化学分析中不确定度的评估指南》(CNAS GL006: 2019)<sup>[17]</sup>, 对亚甲蓝分光光度法、气相分子吸收光谱法和流动注射亚甲蓝分光光度法测定水质中的硫化物含量的不确定度进行评定。置信概率为 95% 时, 包含因子  $k=2$ , 实际样品及不确定度分别为: 亚甲蓝分光光度法(GB/T 16489-1996)的结果为  $(1.66\pm0.17)$  mg/L, 气相分子吸收光谱法(HJ/T 200-2005)的结果为  $(1.73\pm0.15)$  mg/L, 流动注射亚甲蓝分光光度法(HJ 824-2017)的结果为  $(1.71\pm0.12)$  mg/L。有证标准物质的认定值为  $(1.72\pm0.12)$  mg/L, 3 种方法分析结果均在证书认定值范围内。

不确定度分量的比对见图 1。影响水质中硫化物含量的不确定度主要来源有标准溶液的配制、样品前处理、样品重复测定以及校准曲线的拟合等过程。影响亚甲蓝分光光度法(GB/T 16489-1996)不确定度的主要环节为样品前处理, 原因可能为酸化吹气吸收法在前处理过程中样品有损失, 回收率不高; 影响气相分子吸收光谱法(HJ/T 200-2005)不确定度的主要环节为校准曲线拟合, 原因可能为曲线拟合过程中未达到仪器的最佳

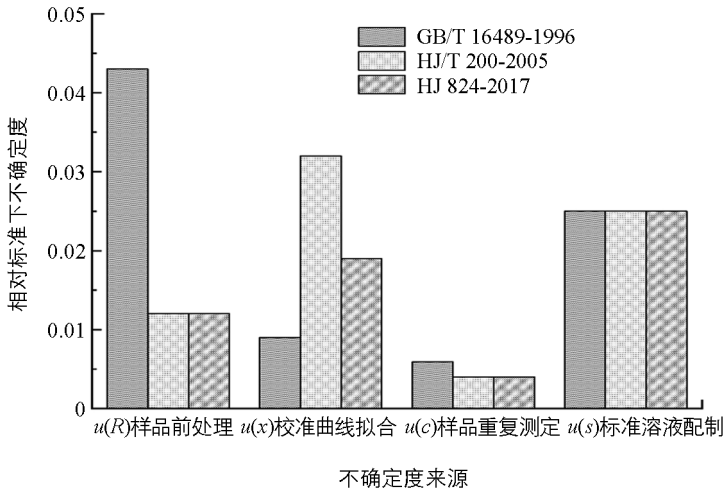


图 1 不确定度分量的比对

状态或者硫化物浓度梯度配置不合理; 影响流动注射亚甲蓝分光光度法(HJ 824-2017)不确定度的主要环节为标准溶液的配制, 影响因素有标准溶液纯度、玻璃器皿的精度和温度等。

3 结论

亚甲蓝分光光度法(GB/T 16489-1996)、气相分子吸收光谱法(HJ/T 200-2005)和流动注射亚甲蓝分光光度法(HJ 824-2017)比较研究结果经过统计学评价表明, 气相分子吸收光谱法和流动注射亚甲蓝分光光度法的差异无统计学意义。亚甲蓝分光光度法与气相分子吸收光谱法和流动注射亚甲蓝分光光度法的差异有统计学意义。

亚甲蓝分光光度法测定水中硫化物因所需仪器设备简单, 在环境监测中得到广泛的应用, 但是整个操作过程繁琐, 样品前处理复杂, 回收率不高, 重现性较差。流动注射亚甲蓝分光光度法与气相分子吸收光谱法自动化程度高, 分析时间短, 灵敏度、精密度和准确度均优于亚甲蓝光度法。

参考文献:

[1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 132-141.

[2] 董入源, 冯琳, 黄玉明. 顶空固相微萃取-GC/FPD 测定废水中二甲基硫和二甲基二硫 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2010, 32(5): 126-130.

- [3] 龙正海, 高成广. 保山市温泉旅游地空间分布特征及影响因素 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2021, 46(7): 140-149.
- [4] 宁阳明, 尹发能, 李香波. 几种水质评价方法在长江干流中的应用 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2020, 42(12): 126-133.
- [5] 伍名群. 黔东南州水库水体富营养化特征 [J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2021, 39(2): 73-80.
- [6] 国家环境保护总局. 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法(GB/T 16489-1996) [S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [7] 国家环境保护总局. 水质硫化物的测定气相分子吸收光谱法(HJ/T 200-2005) [S]. 北京: 中国环境出版社, 2005.
- [8] 中华人民共和国环境保护部. 水质 硫化物的测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法(HJ 824-2017) [S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.
- [9] 于桂玲, 赵凤芹, 张彩霞, 等. 分光光度法测定水和废水中硫化物实验条件的优化选择 [J]. 中国环境监测, 2004, 20(1): 29-33, 38.
- [10] 杨荣, 颜雪梅, 汪燕飞, 等. 酸性  $\text{KMnO}_4$ -HCHO 化学发光体系检测硫酸庆大霉素注射液中硫酸庆大霉素的含量 [J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2020, 38(3): 65-70.
- [11] 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 [J]. 中国环境监测, 2004, 20(1): 41-43.
- [12] 刘杨. 环境水样中碘的流动注射化学发光分析方法 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2012, 37(5): 39-42.
- [13] 中华人民共和国生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则(HJ 168-2020) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.
- [14] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准(GB 3838-2002) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 地下水质量标准(GB/T 14848-2017) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [16] 中国国家认证认可监督管理委员会. 化学实验室内部质量控制比对试验(RB/T 208-2016) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [17] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南(CNAS-GL 006: 2019) [S]. 北京: 中国计量出版社, 2019.

责任编辑 潘春燕