

离子色谱-脉冲安培新方法测定微量硫化物

高晓静, 倪彤, 沈睿, 施超欧*

(华东理工大学分析测试中心, 上海 徐汇 200237)

摘要: 建立了一种准确、高效地测定微量硫化氢气体的离子色谱-脉冲安培定量分析新方法。该法使用传统 IonPac AS7 (250mm×4mm) 色谱柱, 新型氢氧化钠-草酸钠淋洗液组合, 优化脉冲安培检测电位参数和积分时长, 探索了硫化物的最佳保存条件。改进后方法稳定性好, 基线噪音显著降低, 淋洗液试剂成本只有原来的 10%, 100 µg/L 以下的硫化物也可检出, 更适用于实际样品中低浓度硫化物的检测。改进后的稳定液可使硫化物稳定保存 10 小时以上, 回收率和大批量、长时检测的可靠性提高。将方法应用于学校垃圾站, 检测结果均未超过国家规定限值。

关键词: 离子色谱; 安培检测; 硫化物; 电位; 草酸钠

中图分类号: (请在 <http://www.ztflh.com> 查询) **文献标识码:**

The determination of trace sulfide by ion chromatography with amperometric detection

Gao Xiaojing, Ni Tong, Shen Rui, Shi Chaoou*

(Analysis and Measurement Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In this study, an accurate, efficient and cost saving method was developed for the determination of hydrogen sulfide by ion chromatography pulse amperometry. In this method, a conventional IonPac AS7(250mm×4mm) anion exchange column was employed along with a novel combination of sodium hydroxide-sodium oxalate eluent as a substitute for the original sodium hydroxide-sodium acetate eluent. The main factors influencing the separation and detection performance of the proposed method, including pulse amperage detection potential parameters and integration time, as well as the type of stabilizing solution, were optimised. The proposed ion chromatograph-pulsed amperometric quantitative method exhibits excellent stability, with reagent

*通讯联系人.Tel:(021)64252812, E-mail: hplc@ecust.edu.cn.高级工程师, 主要研究离子色谱、液相色谱相关方法开发和应用研究。
无基金资助。

costs reduced to only 10% of the original. Moreover, the chromatographic peaks below 100 $\mu\text{g/L}$ has always existed without sudden disappearance. Compared to conventional ion chromatography-pulse amperometry, this method proves more suitable for detecting low concentration sulfide in actual samples. The improved stabilizer can stabilize the sulfide for more than 10 hours, as well as the recovery rate and reliability of large-scale and long-term detection are improved. The method was applied to the school garbage station, and the test results did not exceed the national limit.

Keywords: ion chromatography(IC); amperometric detection; sulfide; potential; sodium oxalate

前言

硫化氢(H_2S)是人类生产生活中常见的气态污染物,低浓度即具有臭鸡蛋气味,且浓度足够高时能麻痹嗅觉反而不易被察觉。石油和天然气加工、采矿、造纸、废水处理、垃圾处理等均会产生硫化氢气体,来源广泛,控制困难。 H_2S 对所有器官均有毒性,尤其是中枢神经和肺部系统,长期暴露于硫化氢环境中会出现头晕恶心,大量吸入还会造成呼吸衰竭而迅速死亡^[1,2]; H_2S 也是形成酸雨的原因之一,被氧化后形成硫酸腐蚀管道和植物根茎;对人类生产生活、自然环境产生严重影响^[3,4]。

近年来常用检测方法有分光光度法^[5]、化学分析法^[6]、气相色谱法^[7]、离子色谱法^[8]、现场快速检测法,如醋酸铅试纸、硫化氢报警法^[9]等,以及使用气体检测器进行检测,如利用电化学、比色和光学方法进行定性定量,应用在工业环境中可对高浓度硫化氢起到警示作用^[10,11]。上述方法虽能提供较可靠的检测结果,但存在灵敏度低、样品预处理较复杂、检测成本高,无法准确高效地定量低浓度的硫化氢气体等问题,即使是高浓度下,有些方法也只能半定量^[12,13]。

离子色谱高效、简便、灵敏度高等优点使其逐渐应用到测定硫化氢的工作中。已有研究是将采样的硫化氢氧化,电导检测器检测,此过程干扰众多,灵敏度较差^[14];或利用离子色谱-安培检测法,将富集的硫化氢以离子形式分离,直流或脉冲安培法检测电流变化,反映出硫化氢的浓度^[15,16]。但在日常检测中发现,硫化物在常规氢氧化钠碱性溶液中 2h 就会有 20%左右的损失,保存困难,易被金属离子络合;且现有方法检出限高、灵敏度低,导致低浓度硫化物峰严重拖尾或不能检出,回收率仅有 60%左右,给实际应用带来重重困难。

本文在原有 Ag 电极测硫的基础上优化淋洗液条件,利用草酸钠金属络合剂的特性避免分析物损失,降低了基线噪音,分离效果更好,且成本大大降低;优化脉冲安培检测电位,

在默认的硫化物电位基础上，针对低浓度硫化物优化电位参数，清洗电位中施加正向电压，探索积分时长的影响。最终线性范围拓宽，检出限、定量限更低，延长了 Ag 电极使用寿命，建立了一套准确、可靠地测定低浓度硫化物的离子色谱方法；对比加入几种添加剂后硫化物稳定存在时间，得到硫化物的最佳保存条件，提高了硫化物的回收率。随后结合被动采样法将其应用于学校垃圾处理站进行实际样品检测。

1、 实验部分

1.1、 仪器、试剂及材料

离子色谱仪（美国 Thermo Fisher 公司，ICS5000+）配备安培检测器和自动进样器（AS-AP）；KQ5200DA 型数控超声波清洗器（昆山市超声仪器有限公司）；Milli-QA10 超纯水仪（美国 Millipore 公司）；50%氢氧化钠溶液（NaOH，分析纯）、乙二胺（EDA 纯度 99%）均购自赛默飞世尔科技中国有限公司；草酸钠（ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，纯度 99.5%）、乙酸钠（NaAc，纯度 99%）均购自德国 Sigma-Aldrich 公司；乙二胺四乙酸二钠（EDTA，纯度 99.99%）、硫化物标准溶液（100 mg/L）购自上海麦克林生化科技公司

1.2、 溶液的配制

1.2.1、 稳定液的配置

250 mmol/L NaOH-0.8% EDTA 溶液：称取 2.0 g 50%氢氧化钠溶液、0.8 g 乙二胺四乙酸二钠于 100 mL 容量瓶中，加入煮沸后冷却的超纯水，定容摇匀。

1.2.2、 标准溶液的配置

准确移取 100 mg/L 的硫化物标准溶液，使用 250 mmol/L NaOH-0.8% EDTA 溶液逐级稀释至 1000、500、200、100、50、20、10 $\mu\text{g/L}$ 。硫化物极易被氧化，应现配现用，避光、冷藏保存。（负二价态的硫在 $\text{pH} > 8$ 的碱性溶液中以 HS^- 状态存在，此后均用硫化物代称）

1.2.3、 淋洗液的配制

淋洗液（一）200 mmol/L NaOH-7.5 mmol/L $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液：称取 2.0 g 草酸钠、32.0 g 50% 氢氧化钠溶液于流动相瓶中，加入超纯水至 2 L，超声 30 min 均匀溶液并除去气泡。

淋洗液（二）100 mmol/L NaOH-500 mmol/L NaAc 溶液：称取 41.0 g 乙酸钠、8.0 g 50% 氢氧化钠溶液于流动相瓶中，加入超纯水至 1 L，超声 30 min 均匀溶液并除去气泡。淋洗液

（三）100 mmol/L NaOH-500 mmol/L NaAc-0.5% EDA 溶液：在淋洗液（二）的基础上添加 5 mL 乙二胺溶液，加入超纯水至 1 L。

1.3、 色谱条件

色谱柱：IonPac AS7 (250mm×4mm)；保护柱：IonPac AG7 (50mm×4mm)；检测模式：安培检测；工作电极：Ag 电极；参比电极：Ag-AgCl 复合参比电极；电位波形见表 5；淋洗液：200 mmol/L NaOH-7.5 mmol/L Na₂C₂O₄，流速：1mL/min；柱温：30 °C；进样量：25 μL；

2、 结果与讨论

2.1、 色谱条件的优化

2.1.1、 色谱柱的选择

硫化物分析常用 IonPac AS7 色谱柱，该柱填料微粒较大，柱容量高，适合用于安培检测器测定高离子强度基质中的硫化物、氰化物。选取 IonPac AS7 色谱柱使用 Thermo 默认方法对硫化物进行分析。AS7 色谱柱说明书中色谱条件：色谱柱：IonPac AS7 (250mm×4mm)；保护柱：IonPac AG7 (50mm×4mm)；检测模式：脉冲安培检测；工作电极：Ag 电极；参比电极：Ag-AgCl 复合参比电极；电位波形见表 1；淋洗液：100 mmol/L NaOH-500 mmol/L NaAc，流速：1mL/min；柱温：30 °C；进样量：25 μL。

表 1 默认电位波形

时间/s	电压/mV	积分/s
0.00	-0.1	
0.20	-0.1	开始
0.90	-0.1	结束
0.91	-1.0	
0.93	-0.3	
1.00	-0.3	

实验结果显示，硫化物峰存在拖尾现象，低于 100 μg/L 硫化物不能检出，且信号基线较高、噪音较大，掩盖部分低浓度硫化物色谱峰^[17]。

2.1.2、 流动相类型的选择

离子色谱使用的专用乙酸钠等级较高，目前国内无法生产，全部依赖进口；此外，淋洗液中高浓度乙酸钠使基线高、噪音大且成本较高，不利于日常分析检测。尝试使用草酸钠替代乙酸钠降低基线噪音，且草酸能与硫化物样品中可能存在的金属离子形成络合物，以避免分析物的损失；乙二胺可作为掩蔽剂减小对硫化物测定的影响。使用淋洗液（一）、（二）（三）测定相同浓度硫化物，考察替换乙酸钠和加入乙二胺的影响。

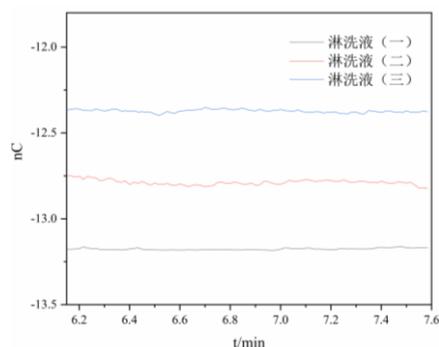


图 1 不同种淋洗液对基线噪音的影响

实验发现乙二胺加入后硫化物峰形没有改善。低浓度草酸钠代替高浓度的乙酸钠，降低了约五倍噪音（见图 1），且有非常好的柱效和选择性，草酸钠成本仅是乙酸钠的 0.2%，淋洗液总成本降低近九成，故选用 200 mmol/L NaOH-7.5 mmol/L Na₂C₂O₄ 进行后续实验。

2.1.3、电位参数的选择

除在流动相中适当添加络合剂外，电位参数的改变可更好改善硫化物峰的突然消失和严重拖尾现象。常规方法分析时 100 μg/L 以下硫化物的色谱峰消失，猜测原因一是部分硫化物被系统中残留的金属离子络合；二是安培检测电位参数不合理，导致部分硫化物未完全参与氧化还原反应；三是电位参数中清洗电位不合理，导致色谱峰拖尾且降低电极一次打磨后的使用寿命^[18,19]。在默认电位波形（表 1）的基础上，尝试改变清洗电位参数，对于低浓度硫化物，施加正向电位 0.1 mV，积分电位-0.1 mV，仅积分 0.1 s。改进电位波形如表 2 所示^[20]。

表 2 硫化物改进电位波形

时间/s	电压/mV	积分/s
0.00	-0.1	
0.20	-0.1	开始
0.30	-0.1	结束
0.31	0.1	
0.40	0.1	

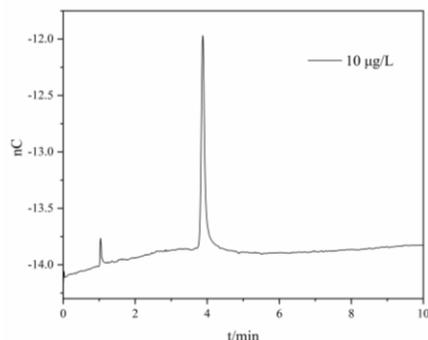


图2 改进电位波形下 10 µg/L 硫化物色谱图

由图 2 所示，低浓度 10 µg/L 的硫化物也可检出，且拖尾问题得到明显改善。其中峰尾基线的减少是由于 Ag₂S 沉淀后电极表面的电学恢复，硫化银沉淀被还原，换言之，Ag₂S 沉淀通过产生总体负电流的电势循环而被消除^[20]。

2.1.4、安培积分时长的选择

新改进电位峰面积较小，不利于降低检出限和应用用于实际采样检测，尝试增加积分时长以增加积分定量的准确性，提高灵敏度。设置积分时间 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7s，进样相同浓度的硫化物标准溶液。

表 3 积分时长对峰面积的影响

积分时长/s	峰面积/(nC·min)
0.2	9.4919
0.3	18.8029
0.4	28.3009
0.5	37.4532
0.6	47.9043
0.7	57.3832
线性方程	$y = 8.307x^2 + 88.500x - 8.526$
r^2	0.9998

以积分时间 (x, s) 为横坐标，色谱峰面积 (Y) 为纵坐标进行线性拟合，表 4 可以看出，满足二次线性方程 $y = 8.307x^2 + 88.50x - 8.526$ ，线性关系良好， $r^2 = 0.9998$ 。但积分时间增加，清洗电位没有改变，硫化物在 Ag 电极上与 AgO 等银氧化物的反应时间延长，加剧银电极消耗，对后续硫化物在电极上响应有影响^[21, 22]。尝试设置积分时长和清洗时长 1: 1, 3: 1 等电位波形，观察硫化物色谱峰均不理想，继续改进后选定四电位波形即加入

默认电位中的反向清洗电位以期望得到最佳峰形和使用寿命。使用表 4 所示电位检测 100、20、10 $\mu\text{g/L}$ 硫化物标准溶液，结果见图 3。

表 4 硫化物高浓度新电位波形

时间/s	电压/mV	积分/s
0.00	-0.1	
0.20	-0.1	开始
0.80	-0.1	结束
0.81	0.1	
0.90	0.1	
0.91	0.3	
1.00	0.3	

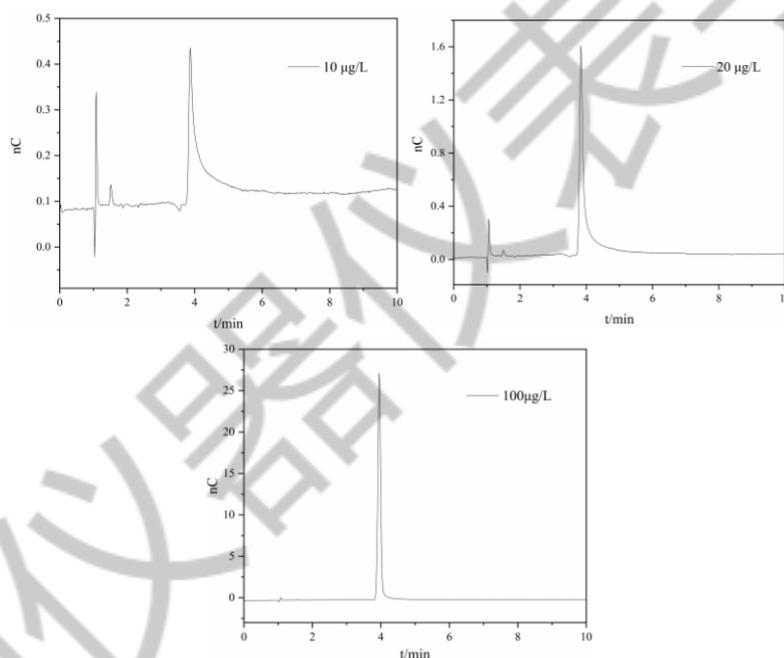


图 3 高浓度电位波形下 100, 20, 10 $\mu\text{g/L}$ 硫化物色谱图

结果可见中等浓度的色谱峰峰形对称，100 $\mu\text{g/L}$ 浓度的样品有较好峰形，而低浓度色谱峰出现拖尾现象，故认为表 4 中四电位波形应用到大于 100 $\mu\text{g/L}$ 较高浓度硫化物的检测中，能得到令人满意的峰形、灵敏度以及最佳电极使用寿命。

而实际环境中能采集到的硫化氢较少，故以低浓度硫化物得到最佳色谱峰形为准，认为正向清洗电位下的色谱峰形最能接受。最后基于色谱峰形、整个安培电位循环时长、实

际采集样品浓度以及 Ag 电极一个打磨周期使用寿命的考虑，在表 4 电位基础上延长积分时间为 0.7 s。低浓度样品脉冲安培电位波形如表 5 所示。

表 5 硫化物低浓度新电位波形

时间/s	电压/mV	积分/s
0.00	-0.1	
0.20	-0.1	开始
0.90	-0.1	结束
0.91	0.1	
1.00	0.1	

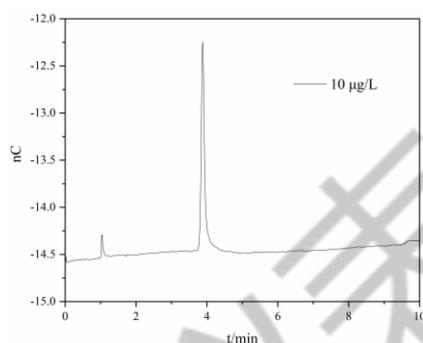


图 4 低浓度新电位波形下 10 µg/L 硫化物色谱图

图 4 结果表明，此电位下低浓度峰型良好，可应用于实际样品中低浓度硫化物检测。

2.2、硫化物稳定性研究

为延长硫化物稳定存在的时间，尝试在溶剂中添加一定量 EDTA、EDA 和抗氧化剂（抗坏血酸（AsA）、次亚磷酸钠（SHP））减少硫化物的损失^[23,24]。5 种稳定液作为稀释溶剂，将 100 mg/L 的硫化物标准溶液稀释后避光冷藏储存，于 0、1、2、3、4、5、8、12、16 h 后进样，根据色谱峰面积计算剩余浓度，得到不同保存时长下的硫化物含量。结果表明，抗坏血酸的加入，出现杂峰，其他溶液并未出现杂峰；除 EDTA 外几种稳定液中硫化物含量 8 h 即降到 60%以下，EDTA 稳定液 3 h 内无明显变化，16 h 可保持在 90%以上。

随后讨论加入 EDTA 的最佳含量，选取种质量分数的 250 mmol/L NaOH - EDTA 溶液作将硫化物稀释至 1 mg/L，间隔 0、2、4、6、8、10 h 进样，各保存时间下硫化物的含量如图 5 所示。

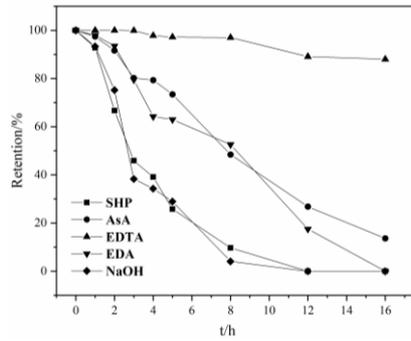


图5 不同质量分数的EDTA对硫化物稳定性的影响

图5结果表明,质量分数为0.8%和1.0%的EDTA均能保证10h内损失2%左右,从效果和使用量考虑,使用250 mmol/L NaOH-0.8% EDTA作为稳定溶液。

2.3、方法学验证

2.3.1、线性范围、检出限和定量限

将100 mg/L硫化物标准溶液逐级稀释为0.20、0.10、0.05、0.02、0.01 mg/L。选择新色谱条件,低浓度电位波形下对系列标准样品依次进样,平行测定3次。

表6 硫化物的素的线性范围、线性方程、相关系数、检出限和定量限

	线性范围 (mg/L)	线性方程	r^2	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	定量限 ($\mu\text{g/L}$)
硫化物	0.01~0.20	$y = 28.99x - 0.467$	0.9997	1.03	3.45

以标准样品浓度(x, mg/L)为横坐标,色谱峰面积(Y)为纵坐标进行线性拟合。结果如表7所示,在0.01~0.20 mg/L范围内线性关系良好 $r^2 > 0.999$,以信噪比 $S/N \geq 3$ 确定检出限为1.03 $\mu\text{g/L}$,以 $S/N \geq 10$ 确定定量限为3.45 $\mu\text{g/L}$ 。与原方法相比,新色谱条件可用于100 $\mu\text{g/L}$ 以下硫化物的分析,检出限和定量限更低,对空气中微量硫化氢气体检测有重要意义。

2.3.2、重复性

对配制好的0.1 mg/L硫化物标准样品平行进样6次。结果表明,硫化物的峰面积和保留时间均 $RSD\% \leq 0.20\%$,说明该方法精密度高,重复性好且适用于实际样品检测。

2.3.3、回收率

使用徽章式被动采样器^[25]采集硫化物,对回收率进行验证。向100 μL 硫化氢被动采样吸收液中加入0.2、0.1 mg/L硫化物标准溶液0.05 mL,30 min后,加入250 mmol/L NaOH-0.8% EDTA溶液5 ml超声提取15 min检测,获得被动采样方法回收率。向准备好的被动采

样器中分别加入 50 mg/L 硫化物标准溶液 0.025、0.05、0.1 mL，得低、中、高三组加标采样器，与另一组不加标采样器相同条件下采样三天，加入 250 mmol/L NaOH-0.8% EDTA 溶液 5 ml 超声提取 15 min 后检测，获得实际采样回收率。

表 7 硫化物两个浓度下被动采样方法回收率和实际采样回收率

	方法回收率*			采样回收率*			
	样品浓度 mg/L	标样浓度 mg/L	回收率 %	未加标样品浓度 mg/L	标样浓度 mg/L	加标样品浓度 mg/L	回收率 %
高浓度	0.1910	0.2000	95.5	0.9557	0.2500	1.1344	80.7
低浓度	0.0988	0.1000	98.9	0.5019	0.5000	0.9456	91.2

* 方法回收率=样品浓度/标样浓度 × 100%.

*采样回收率=(加标样品浓度-未加标样品浓度)/标样浓度 × 100%.

结果表明（见表 7），两种浓度下方法回收率均大于 95%，采样回收率均大于 80%。

2.4、实际样品检测

垃圾站是日常生活场所中硫化氢含量较高的区域，由微生物在厌氧条件下分解有机物产生^[26]。将组装好的被动采样器置于学校两处垃圾处理站，隔 12 h 取出一批，加入 250 mmol/L NaOH-0.8% EDTA 溶液 5 ml 超声提取 15 min 后检测。根据如下公式^[25]计算得到环境中的硫化氢气体含量，结果如表 9 所示。

$$C=m_s/at$$

式中 t 为被动采样的时间 h，C 为硫化氢气体在时间 t 内空气中硫化氢的平均浓度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ， m_s 为采样器在时间 t 小时内采集到硫化氢气体的总质量 μg 。 $a=1.1836\times 10^{-4}$ 为被动采样的吸收系数 m^3/h 。

表 8 学校垃圾站点硫化氢浓度检测结果

	地点 1			地点 2			
	采样 时间 /h	提取液中浓度 /(mg/L)	吸附硫化 氢质量 /(μg)	空气中浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	采样 时间 /h	提取液中浓度 /(mg/L)	吸附硫化 氢质量 /(μg)
12	0.028	0.140	9.856	12	0.017	0.085	5.985
24	0.036	0.180	6.337	24	0.026	0.130	4.576

36	0.073	0.365	8.550	36	0.0563	0.280	6.571
48	0.089	0.445	7.833	48	0.085	0.425	7.481
72	0.126	0.630	7.393	72	0.097	0.485	5.691

表 8 可以看出学校内两个垃圾站点中硫化氢含量均未超过国家规定居民区硫化氢的限值 0.01 mg/m^3 [27]。

3、结论

本文针对硫化物常规安培检测中灵敏度不高以及保存稳定性差的问题,对比不同环境下硫化物的保存效果,最终选定质量分数 $250 \text{ mmol/L NaOH-0.8\% EDTA}$ 作为稳定剂,可保证 10 h 内测定结果稳定;在淋洗液中加入草酸钠替代醋酸钠,同时对安培积分电位、积分时长等条件进行优化。结果表明该分析方法试剂成本只有原来的 10% ,线性范围拓宽,拟合效果更好,检出限、定量限更低,采样回收率提高到 80% 以上,更适用于日常微量硫化氢的实际检测。

参考文献:

- [1] Czarnota J, Masłoń A, Pajura R. Wastewater Treatment Plants as a Source of Malodorous Substances Hazardous to Health, Including a Case Study from Poland[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2023, 20 (7): 5379.
- [2] Godoi A F L, Grasel A M, Polezer G, et al. Human exposure to hydrogen sulphide concentrations near wastewater treatment plant[J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 610-611: 583-590.
- [3] 曾志果,林铁,康媿. 污水中硫化氢的危害及其治理方法[J]. *广西轻工业*, 2008, (3): 89-90.
- [4] Zhou W, Peng M, Liang Q X, et al. A Novel Turn-on Fluorescent Probe Based on Naphthalimide for Highly Selective and Sensitive Detection of Hydrogen Sulfide in Solution and Gas[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2023, 43, 1-9.
- [5] 何楚婷. 工作场所空气中硫化氢浓度测定方法改进探讨[J]. *当代化工研究*, 2022, (19): 72-74.
- [6] 国家环境保护局科技标准司. 土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法: GB/T 7714-2017[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.

- [7] 国家环境保护局科技标准司. 空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定气相色谱法: GB/T 14678-1993[S]. 北京: 中国环境出版社, 1993.
- [8] 刘冰,刘金蓉,王莹,等. 双系统离子色谱法同时检测水中硫化物、氰化物、总磷和总氮[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(04): 349-355.
- [9] 刘红英. 硫化氢气体检测方法及安全防范对策[J]. 计量与测试技术, 2021, 48(11): 79-81.
- [10] Ba H S, Khir M H, Al-douri Y, et al. Analytical Modeling of AIN-Based Film Bulk Acoustic Wave Resonator for Hydrogen sulfide Gas detection Based on PiezoMUMPs. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 1962(1): 012003.
- [11] 陈书旺,宋彤彤,尹晓伟. 基于光谱吸收的长光程硫化氢气体浓度检测系统研究[J]. 电子器件, 2020, 43(4): 736-40.
- [12] 蒋辉. 密闭空间作业前有毒有害物质分析[J]. 当代化工研究, 2020, (20): 119-120.
- [13] 周璐璐,周超,孙海侠. 紫外分光光度法测定工作场所空气中硫化氢[J]. 湖南有色金属, 2022, 38(4): 74-77.
- [14] 焦玉娟,李玉洁. 离子色谱法测定水中硫化物[J]. 宁夏农林科技, 2013, 54(03): 100-102.
- [15] 张妍,傅佳,曹建彪. 工作场所空气中硫化氢的离子色谱测定法[J]. 职业与健康, 2017, 33(15): 2068-2070.
- [16] 李仁勇,梁立娜,李静. 阴离子交换色谱-脉冲安培法检测味精中的硫化物[J]. 色谱, 2010, 28(12): 1158-1161.
- [17] Jaszczak E, Koziol K, Kielbratowska B, et al. Application of ion chromatography with pulsed amperometric detection for the determination of cyanide in biological samples, including breast milk[J]. Journal of Chromatography B, 2019, 1110-1111: 36-42.
- [18] 刘秀玲,王佳. 硫化物电化学氧化过程研究[J]. 材料保护, 2001, 34(3): 1-3.
- [19] Jaszczak E, Narkowicz S, Namiesik J, et al. Determination of cyanide in urine and saliva samples by ion chromatography with pulsed amperometric detection[J]. Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, 2017, 148(9): 1645-1649.
- [20] Caterina G, Silvano C, Alfredo G, et al. Ion chromatographic determination of sulfide and cyanide in real matrices by using pulsed amperometric detection on a silver electrode[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1023(1): 105-112.
- [21] Inoue A, Earley R L, Lehmann M W, et al. A consideration of electrode polishing prior to application of pulsed amperometric detection[J]. Talanta, 1998, 46(6): 1507-1540.

- [22] Liang L, Cai Y, Mou S, et al. Comparisons of disposable and conventional silver working electrode for the determination of iodide using high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1085(1): 37-41.
- [23] Hafer E, Holzgrabe U, Kraus K, et al. Qualitative and quantitative ¹H NMR spectroscopy for determination of divalent metal cation concentration in model salt solutions, food supplements, and pharmaceutical products by using EDTA as chelating agent[J]. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2020, 58(7): 653-655.
- [24] 王玉芝,于天霞,邢宇. 加入 EDTA 改进硫化氢吸收液的方法探讨[J]. *化学与黏合*, 2011, 33(3): 77-79.
- [25] 倪彤.硫化氢气体被动采样及离子色谱-安培检测新方法的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2023.
- [26] Murei A, Kamika I, Samie A, et al. Assessment of the water sources for potential channels of faecal contamination within Vhembe District Municipality using sanitary inspections and hydrogen sulphide test[J]. *Science Report*, 2023, 13(1): 6250.
- [27] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. 工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分: 化学有害因素: GBZ 2.1-2019[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2019.