

# 地表水中甲醛的光谱吸收曲线-线性拟合斜率-乙酰丙酮分光光度法检测

吴悦<sup>1</sup> 赖永忠<sup>2,3</sup>

1. 汕头职业技术学院自然科学系, 广东 汕头 515041

2. 汕头大学海洋生物研究所, 广东省海洋生物技术重点实验室, 广东 汕头 515063

3. 汕头市环境保护监测站, 广东 汕头 515041

**摘要:** 光谱吸收曲线-线性拟合斜率-分光光度法(SAC-LFS-S)用于检测地表水中甲醛尚存准确度不足问题,通过筛选合适的参比波长段,使SAC-LFS-S法准确度进一步提高。以试剂空白和浊度梯度地表水样品的检测结果及方法检出限为主要筛选对象,得到425~435、420~435、420~440、415~440、415~445、410~445、415~450、410~450、455~495、410~455、405~455、450~500 nm等共12个合适的测定波长段;再选择试剂空白结果较低、批间重复性较好的450~500 nm测定波长段,筛选参比波长段(455~465、480~495、450~490 nm共3个)。结果表明:优化后SAC-LFS-S法线性范围为0.100~3.00 mg/L,方法检出限为0.025~0.033 mg/L;优化前、后方法测得部分地表水样品结果分别为有检出和未检出,回收率为73.4%~108.8%,后者与无亮黄色化合物产生的实验现象更吻合。经参比波长校正的SAC-LFS-S法具有更高的准确度,非常适用于地表水中甲醛的直接测定。

**关键词:** 甲醛; 乙酰丙酮; 光谱吸收曲线; 线性拟合; 斜率; 浊度; 分光光度法; 优化

中图分类号: X830.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6002(2019)05-0142-09

DOI: 10.19316/j.issn.1002-6002.2019.05.18

## Formaldehyde Determination by Optimized Spectral Absorption Curve-Linear Fitting Slope-Spectrophotometric Method

WU Yue<sup>1</sup>, LAI Yongzhong<sup>2,3</sup>

1. Department of Natural Sciences, Shantou Polytechnic, Shantou 515041, China

2. Guangdong Province Marine Biotechnology Key Laboratory, Marine Biology Institute of Shantou University, Shantou 515063, China

3. Shantou Environmental Monitoring Station, Shantou 515041, China

**Abstract:** The accuracy of spectral absorption curve-linear fitting slope-spectrophotometric method (SAC-LFS-S) was not good enough for formaldehyde determination in surface water samples, while it can be improved by appropriate reference wavelength ranges. The measuring wavelength ranges were screened based on better accuracy of surface water samples with different turbidities, blank samples and method detection limits. Results showed that 425~435, 420~435, 420~440, 415~440, 415~445, 410~445, 415~450, 410~450, 455~495, 410~455, 405~455, 450~500 nm can be used as measuring wavelength ranges, and 450~500 nm was further studied for its smaller and better precision of blank samples' results. The SAC-LFS-S method with measuring wavelength range 450~500 nm and three reference wavelength ranges (455~465, 480~495, 450~490 nm), the linearity range of which was 0.100~3.00 mg/L, had good method detection limits (0.025~0.033 mg/L). When optimized SAC-LFS-S method was used to determine actual samples, the yellow reaction products did not generate, and the not detected results were matched to the experiment phenomenon. Compare to SAC-LFS-S method, the optimized SAC-LFS-S method with recoveries 73.4% to 108.8%, was more suitable for formaldehyde determination in surface water.

**Keywords:** formaldehyde; acetylacetone; spectral absorption curve; linear fitting; slope; turbidity; spectrophotometric method; optimization

收稿日期: 2018-11-09; 修订日期: 2019-02-13

基金项目: 汕头市科技计划项目“韩江原水不同消毒过程副产物生成特性及风险控制技术研究”(2016-40); 汕头职业技术学院科研课题(SZK2018Q04)

第一作者简介: 吴悦(1989-), 女, 广东汕头人, 硕士, 助教。

通讯作者: 赖永忠

甲醛作为致癌物之一,我国规定其在饮用水源水中限值为  $0.9 \text{ mg/L}$ <sup>[1]</sup>。针对水质中甲醛的检测,方法主要有顶空-气相色谱法<sup>[2]</sup>、衍生-液相微萃取法<sup>[3]</sup>、2,4-二硝基苯肼衍生-高效液相色谱法<sup>[4]</sup>、2,4-二硝基苯肼衍生-分散液液微萃取-高效液相色谱/串联质谱法<sup>[5]</sup>、离子液体-液液微萃取-高效液相色谱法<sup>[6]</sup>、流动注射-分光光度法<sup>[7]</sup>、洋葱汁分光光度法<sup>[8]</sup>、电化学法<sup>[9-10]</sup>、氨基酸-乙酰丙酮分光光度法<sup>[11]</sup>、双波长-乙酰丙酮法<sup>[12-13]</sup>、三波长-乙酰丙酮法<sup>[14]</sup>、多波长-乙酰丙酮分光光度法<sup>[15]</sup>等。

有利于基层检测机构开展工作的可见-分光光度法被环境保护行业标准<sup>[16]</sup>所采用。然而,在地表水甲醛的日常检测工作中发现,即使无明显浊度的水样,经直接显色后测定吸光度,得出结果经常为有检出或明显检出,而显色后样品并无明显的亮黄色特征产物生成,且显色后样品经微孔滤膜过滤后,滤液结果往往为未检出<sup>[14-15]</sup>。针对这类微孔滤膜可除去的干扰<sup>[15]</sup>,近年来人们开发出碱性硫酸锌共沉淀法<sup>[17-18]</sup>、离心沉淀法<sup>[18]</sup>、浊度补偿法<sup>[19]</sup>、蒸馏法<sup>[16]</sup>、双波长法<sup>[12,14,20-24]</sup>、三波长法<sup>[14,25-26]</sup>、多波长法<sup>[27-29]</sup>等用于降低干扰的样品前处理方法或数据统计方法,其中双波长法、三波长法和多波长法与其他方法相比,只涉及增加检测波长数,具有不增加样品量、有利于提高工作效率和方法灵敏度、准确度和精密度等优点,已成功用于氟化物<sup>[20]</sup>、氨氮<sup>[21]</sup>、总氮<sup>[26]</sup>、总磷<sup>[29]</sup>、甲醛<sup>[12-15]</sup>、六价铬<sup>[22-25,27-28]</sup>等水质中污染物的紫外/可见-分光光度法检测。然而,水质中六价铬、甲醛的日常检测工作中,发现双波长法对浊度干扰的消除效果并不理想,特别是浊度较明显的样品,仍存在准确度问题。

郭岩等<sup>[27]</sup>建立了单位波长吸光度改变量-分光光度法(ACW-S法),可用于六价铬<sup>[27]</sup>、总磷<sup>[29]</sup>和甲醛<sup>[15]</sup>检测,有利于提高可见-分光光度法的准确度和精密度,特别是针对带有浊度的实际样品,具有无需样品前处理等优点,有利于提高工作效率。鉴于ACW-S法的定量原理,我们认为“光谱吸收曲线-线性拟合斜率-分光光度法(SAC-LFS-S)”名称更贴切,后续表述中,所有文献涉及ACW-S法的表述,均改称为SAC-LFS-S。我们尝试将SAC-LFS-S法用于地表水中甲醛检测,发现

此法仍存在消除干扰不彻底问题;吴鉴原等<sup>[28]</sup>针对这类情况,提出了针对性的优化思路,即筛选参比波长段,用于校正测定波长段,使得实际样品中六价铬的检测结果准确度得到进一步提高。本研究从样品的检测结果准确度为切入点,以3个独立批次试剂空白样品结果和浑浊雨季地表水样品及其沉降、过滤所得不同浊度梯度样品为筛选对象,结合不同批次标准点样品统计得到的方法检出限,筛选出450~500 nm等12个测定波长段,适用于450~500 nm测定波长段的参比波长段共3段。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

UV-2450型紫外/可见-分光光度计(日本岛津公司);HH·S11·Cr2型电热恒温水浴锅(中国广东省汕头市医用设备厂)。

### 1.2 主要试剂

甲醛标准溶液(批号104117,100 mg/L,相对不确定度3%)、水质中甲醛质控样(批号204524;标准值0.915 mg/L,允许误差 $\pm 0.051 \text{ mg/L}$ )均购自生态环境部标准样品研究所。

显色液:取50.0 g乙酰铵(AR,广东光华科技股份有限公司生产,批号20170211)、6.0 mL冰乙酸(AR,广州化学试剂厂生产,批号20081008-2)和0.5 mL乙酰丙酮(AR,广东光华科技股份有限公司生产,批号20120114)依次溶解于100 mL超纯水中,混匀后放入4℃冰箱保存。

### 1.3 实验方法

标准曲线测定:取适量甲醛标准使用液于25 mL比色管内,用超纯水定容至刻度,得甲醛质量浓度分别为0.000、0.100、0.200、0.500、1.00、2.00、3.00 mg/L的标准曲线浓度系列,加入2.50 mL显色液,混匀后放入 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ 水浴锅中反应15 min。水浴后用自来水浸泡降温至室温,混匀后检测吸光度(414 nm、480 nm)或吸收光谱(400~700 nm),采用1 cm光程玻璃比色皿,参比溶液为超纯水。

水样测定:移取25 mL样品于25 mL比色管中,其余步骤与标准曲线系列检测步骤相同。

### 1.4 浊度梯度样品准备及检测

文献<sup>[15]</sup>采用人工制备的浊度模拟水样,而本

研究采用雨季浑浊的汕头市庵埠断面地表水实际样品及其沉降水、中速滤纸过滤水、慢速滤纸过滤水等4个浊度梯度实际地表水样品,用于测定波长段及参考波长段的优化选择。移取25 mL浊度梯度样品至25 mL比色管,按水样测定步骤进行检测,同期测定浊度梯度加标样品回收率(加标质量浓度为0.400、0.800 mg/L)及试剂空白,实验重复次数均为4次。

### 1.5 定量方法

单波长法:参照标准检测方法<sup>[16]</sup>,检测波长为414 nm,其吸光度 $A_{414}$ 未经任何校正,以下简称方法1。

双波长法<sup>[14]</sup>:在单波长法基础上, $A_{414}$ 经480 nm处吸光度校正后用于定量分析的方法,以下简称方法2。

SAC-LFS-S法<sup>[15]</sup>:样品显色后测定吸收光谱,选择吸收峰右侧范围内的某段波长及其对应吸光度,对波长和吸光度进行线性拟合得到拟合直线斜率,此斜率与一定浓度范围内的甲醛成线性关系,以此用于甲醛的定量分析,以下简称方法3。

参比波长段-SAC-LFS-S法:在SAC-LFS-S法基础上,测定波长段经参比波长段校正后用于定量分析的方法,以下简称方法4。

## 2 结果与讨论

### 2.1 测定波长段筛选

在400~500 nm范围内,测定波长段选择规则参照文献<sup>[28]</sup>,以5的整数倍波长作为起始波长和结束波长,即波长跨度为6、11、16、21、26、31、36、41、46、51个波长,例如测定波长段为400~405、400~410、400~415、400~420、400~425、400~430、400~435、400~440、400~445、400~450 nm。

文献<sup>[27]</sup>的筛选条件侧重方法检出限和质控样结果准确度,文献<sup>[15]</sup>则剔除占比小于或等于50%的较大值对应测定波长段,这些筛选条件得出的试剂空白结果往往较高。本研究对准确度提出了更高的要求,筛选条件:①浊度梯度样品测定结果小于或等于方法1的2/5;②加标样品回收率与方法1相比,更接近100%,或在80%~120%之间。标准曲线及筛选结果分别见表1和

表2,共筛选出满足条件的测定波长段包括425~435、420~435、420~440、415~440、415~445、410~445、415~450、410~450、455~495、410~455、405~455、450~500 nm等共12个。

由表2可知,原水及经沉降、滤纸过滤雨季浑浊的实际样品,得到不同浊度梯度,对应方法1测得均值依次为1.358、0.746、0.510、0.320 mg/L,而采用方法2时,结果依次为0.178、0.181、0.147、0.121 mg/L;即使采用未经参比波长段优化的方法3,测定值仍然明显检出(0.128~0.263 mg/L)。然而,这些地表水样品在实际进行测定时,均未产生明显的、肉眼可辨识的亮黄色特征化合物;从定性的角度,结果应为未检出,可见样品中存在阳性干扰物;各种定量方法所得加标样品回收率为79.8%~108.4%,说明存在的干扰物并未明显干扰显色反应。由上述结果可知,方法3测定带有明显浊度样品测定时,所得结果较方法1更贴近实际情况,具有更高的准确度。同时,方法3用于同批次标准点(0.100 mg/L)或不同批次标准点(0.050、0.080、0.100 mg/L)和质控样(批号204524)等基体干净、超纯水配制样品时,具有非常好的方法精密度(RSD为0.4%~8.4%,表1)。

### 2.2 参比波长段筛选

文献<sup>[28]</sup>筛选参比波长段时,以模拟浊度样品结果的加标回收率及其RSD、SAC-LFS-S法测定结果为准。多次研究表明,采用SAC-LFS-S法检测甲醛时,试剂空白结果往往比方法1和方法2高。本研究侧重试剂空白及浊度梯度样品结果的准确度,选择3个独立批次试剂空白测得值均较低的方法3(以450~500 nm为拟合测定波长段)对其参比波长段的优化选择进行示范性研究(表3、表4),目的为筛选方法检出限大于试剂空白且实际样品结果更接近实际情况的参比波长段。

因此提出如下筛选条件:①试剂空白测得均值小于或等于方法3;②不同浊度梯度样品测得均值需小于或等于方法3的0.4倍;③不同批次标准点水样(0.100 mg/L)测得均值与方法检出限比值为3~5<sup>[30]</sup>。上述筛选条件为一票否决制,筛选结果见表3,共筛选出455~465、480~495、450~490共3个适合于450~500 nm测定波长段的参比波长段。

表 1 标准曲线、标准点、质控样结果  
Table 1 Results of fitting calibration curve parameters, detection limits, precision tests and detection limits of SAC-LFS-S method

定量方法	拟合测定波长段/ nm	标准曲线参数			标准曲线			第二次试剂空白 (n=4)			第三次试剂空白 (n=4)			不同批次标准点水样												同批次标准点						同批次质控样 (204524)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
		a			b			r			均值/ (mg/L)			RSD/ %			均值/ (mg/L)			RSD/ %			均值/ (mg/L)			RSD/ %			均值/ (mg/L)			RSD/ %			均值/ (mg/L)			RSD/ %			均值/ (mg/L)			RSD/ %																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		均值/ (mg/L)	RSD/ %	%	均值/ (mg/L)	RSD/ %	%	均值/ (mg/L)	RSD/ %	%	均值/ (mg/L)	RSD/ %	%	均值/ (mg/L)	RSD/ %	%	均值/ (mg/L)	RSD/ %	%	均值/ (mg/L)	RSD/ %	%	均值/ (mg/L)	RSD/ %	%	均值/ (mg/L)	RSD/ %	%	均值/ (mg/L)	RSD/ %	%	均值/ (mg/L)	RSD/ %	%	均值/ (mg/L)	RSD/ %	%	均值/ (mg/L)	RSD/ %	%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
方法 3	425~435	-0.000 162	-0.003 235	-0.999 90	0.041	12.2	0.041	9.7	0.037	0.0	0.141	6.4	0.026	0.046	8.4	0.076	4.0	0.101	4.9	0.952	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.046	8.4	0.076	4.0	0.101	4.9	0.952	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.957	0.7	0.95

注:方法 1 表示单波长法,方法 2 表示单波长经 480 nm 处吸光度校正的双波长法,方法 3 表示光谱吸收曲线-线性拟合斜率-分光光度法(SAC-LFS-S);除不同批次标准点结果外,均已扣除试剂空白测定值;“-”表示无拟合测定波长段或拟合参比波长段。下同。

表 2 雨季汕头市庵埠地表水、中速过滤水、慢速过滤水结果  
Table 2 Results of Anbu river water samples and its liquid supernatant or filtrate with different filter papers

定量方法	拟合测定波长段/nm	试剂空白			原水			沉降水			中速过滤水			慢速过滤水																							
		均值/(mg/L)	RSD/%	均值/(mg/L)	回收率/%	RSD/%	均值/(mg/L)	回收率/%	RSD/%	均值/(mg/L)	回收率/%	RSD/%	均值/(mg/L)	回收率/%	RSD/%	均值/(mg/L)	回收率/%	RSD/%																			
方法 3	425~435	0.041	11.9	0.190	16.0	81.3	1.9	86.1	1.3	0.204	3.6	92.4	0.9	93.4	0.9	0.162	4.8	108.4	0.8	107.8	1.2	0.132	3.0	96.8	1.1	96.4	0.9	96.4	0.9	96.4	0.9	96.4	0.9	96.4	0.9	96.4	0.9
	420~435	0.048	3.3	0.211	11.1	81.8	3.0	87.1	1.3	0.233	2.5	92.0	1.1	93.8	0.8	0.186	2.0	107.9	0.9	107.2	0.8	0.147	1.8	97.8	0.5	96.4	0.5	96.4	0.5	96.4	0.5	96.4	0.5	96.4	0.5	96.4	0.5
	420~440	0.043	3.9	0.194	13.1	80.3	2.1	86.2	1.5	0.208	2.7	92.5	1.0	93.4	0.5	0.165	2.3	108.1	0.7	108.0	0.8	0.136	2.8	97.1	0.5	95.8	0.6	95.8	0.6	95.8	0.6	95.8	0.6	95.8	0.6	95.8	0.6
	415~440	0.046	8.2	0.217	9.2	81.3	2.7	86.6	1.6	0.238	2.5	91.5	1.2	93.5	0.7	0.188	1.9	107.8	0.6	107.7	0.7	0.150	1.5	97.3	0.3	95.9	0.6	95.9	0.6	95.9	0.6	95.9	0.6	95.9	0.6	95.9	0.6
	415~445	0.041	6.9	0.197	10.5	80.4	1.6	86.0	1.6	0.211	2.6	91.9	1.0	93.3	0.6	0.167	2.3	107.7	0.7	107.9	0.7	0.137	1.9	96.6	0.4	95.6	0.6	95.6	0.6	95.6	0.6	95.6	0.6	95.6	0.6	95.6	0.6
	410~445	0.044	7.7	0.224	8.7	81.0	1.9	86.2	1.4	0.244	2.3	91.3	1.0	93.3	0.8	0.192	2.2	107.6	0.5	107.6	0.7	0.155	1.3	96.4	0.3	95.5	0.5	95.5	0.5	95.5	0.5	95.5	0.5	95.5	0.5	95.5	0.5
	415~450	0.038	5.9	0.182	11.0	80.0	1.3	85.6	1.5	0.192	2.6	92.3	1.0	93.4	0.6	0.155	2.7	107.5	0.5	108.1	0.7	0.128	2.3	96.3	0.4	95.5	0.6	95.5	0.6	95.5	0.6	95.5	0.6	95.5	0.6	95.5	0.6
	410~450	0.040	6.5	0.203	9.5	80.5	1.5	85.8	1.4	0.218	2.3	91.8	1.0	93.4	0.6	0.173	2.2	107.4	0.4	107.9	0.7	0.142	1.7	96.2	0.3	95.5	0.6	95.5	0.6	95.5	0.6	95.5	0.6	95.5	0.6	95.5	0.6
	455~495	0.028	4.1	0.263	7.3	80.0	4.5	82.3	1.6	0.244	2.9	91.1	1.2	92.6	1.2	0.199	4.7	103.7	1.0	107.2	0.8	0.148	6.8	90.7	0.8	92.4	1.0	92.4	1.0	92.4	1.0	92.4	1.0	92.4	1.0	92.4	1.0
	410~455	0.038	5.2	0.188	9.9	80.1	1.3	85.5	1.5	0.199	2.4	92.1	1.0	93.5	0.6	0.160	2.1	107.4	0.4	108.2	0.7	0.132	2.0	96.0	0.4	95.5	0.6	95.5	0.6	95.5	0.6	95.5	0.6	95.5	0.6	95.5	0.6
405~455	0.041	5.8	0.212	8.9	80.4	1.5	85.6	1.5	0.227	2.5	91.7	1.0	93.5	0.6	0.181	1.7	107.3	0.4	107.9	0.6	0.147	1.9	96.1	0.3	95.5	0.6	95.5	0.6	95.5	0.6	95.5	0.6	95.5	0.6	95.5	0.6	
方法 1	450~500	0.028	3.4	0.256	7.0	80.1	3.8	82.5	1.5	0.238	2.7	91.3	1.3	92.7	1.3	0.193	4.2	104.2	0.9	107.5	0.8	0.145	6.2	91.3	0.8	92.8	1.0	92.8	1.0	92.8	1.0	92.8	1.0	92.8	1.0	92.8	1.0
方法 2	—	0.002	67.6	1.358	4.0	85.9	1.3	85.9	1.3	0.746	2.2	92.5	0.8	89.8	0.5	0.510	0.8	103.6	0.8	105.7	0.6	0.320	8.6	89.8	0.8	91.4	0.7	91.4	0.7	91.4	0.7	91.4	0.7	91.4	0.7	91.4	0.7
方法 2	—	0.001	75.9	0.178	9.9	79.8	2.1	84.4	1.1	0.181	3.0	92.1	1.1	93.2	0.6	0.147	2.2	106.6	0.6	108.1	0.8	0.121	3.2	94.5	0.4	94.6	0.7	94.6	0.7	94.6	0.7	94.6	0.7	94.6	0.7	94.6	0.7

表 3 优化参比波长段后 SAC-LFS-S 法检测浊度梯度样品结果  
Table 3 Results of water samples with different turbidity by optimized SAC-LFS-S method

定量方法	拟合参比波长段/ nm	试剂空白				原水				沉降水				中速过滤水				慢速过滤水							
		均值/ RSD/ (mg/L) %		回收率/ %		均值/ RSD/ (mg/L) %		回收率/ %		均值/ RSD/ (mg/L) %		回收率/ %		均值/ RSD/ (mg/L) %		回收率/ %		均值/ RSD/ (mg/L) %		回收率/ %					
		均值/ (mg/L)	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %				
方法 3		0.028	3.4	0.256	7.0	80.1	3.8	82.5	1.5	0.238	2.7	91.3	1.3	0.193	4.2	104.2	0.9	107.5	0.8	0.145	6.2	91.3	0.8	92.8	1.0
	455~465	0.016	33.6	0.019	130.9	78.3	7.4	83.2	1.4	0.033	27.7	92.1	1.9	0.030	6.0	106.0	1.7	108.1	0.9	0.041	10.9	95.1	0.7	94.4	1.3
方法 4	480~495	0.022	28.3	0.019	40.2	73.4	14.8	81.3	2.1	0.023	5.7	91.5	1.9	0.026	10.7	106.4	0.6	108.8	1.7	0.033	7.6	95.8	0.9	95.2	1.1
	450~490	0.024	12.6	0.000	22.0	77.4	13.5	83.2	1.8	0.018	9.0	92.7	1.5	0.021	13.6	107.1	0.9	108.7	1.2	0.037	5.4	94.5	0.6	94.7	1.0
方法 1	-	0.002	67.6	1.358	4.0	85.9	1.3	85.9	1.3	0.746	2.2	92.5	0.8	0.510	0.8	103.6	0.8	105.7	0.6	0.320	8.6	89.8	0.8	91.4	0.7
方法 2	-	0.001	75.9	0.178	9.9	79.8	2.1	84.4	1.1	0.181	3.0	92.1	1.1	0.147	2.2	106.6	0.6	108.1	0.8	0.121	3.2	94.5	0.4	94.6	0.7

表 4 优化参比波长段后 SAC-LFS-S 法的标准曲线参数、试剂空白、标准点、质控样结果  
Table 4 Results of fitting calibration curve parameters, detection limits, precision tests and detection limits of optimized SAC-LFS-S method

定量方法	拟合参比波长/ nm	标准曲线参数			标准曲线		第二批试剂空白		第三批试剂空白		不同批次标准点						同批次标准点						同批次质控样 (204524)													
		a	b	r	同期试剂空白 (n=4)		第二批试剂空白 (n=4)		第三批试剂空白 (n=4)		不同批次标准点						0.050 mg/L (n=10)			0.080 mg/L (n=10)			0.100 mg/L (n=9)			第一批 (n=7)			第二批 (n=6)							
					均值/ (mg/L)	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %						
方法 3		-0.000 051	-0.001 993	-0.999 98	0.028	3.4	0.029	8.7	0.028	16.7	0.028	16.7	0.126	2.7	0.010	0.048	2.1	0.074	1.8	0.101	1.3	0.944	1.2	0.932	0.5											
方法 4	455~465	0.000 035	0.002 273	0.999 93	0.016	33.6	0.020	23.4	0.021	31.0	0.021	31.0	0.119	9.7	0.033	0.049	13.2	0.077	6.9	0.101	5.0	0.944	1.2	0.934	0.5											
	480~495	-0.000 030	-0.001 509	-0.999 98	0.022	28.3	0.019	41.4	0.018	30.2	0.018	30.2	0.120	7.5	0.026	0.046	4.7	0.075	6.2	0.099	3.2	0.943	1.2	0.932	0.8											
	450~490	0.000 011 5	0.000 576 0	0.999 98	0.024	12.6	0.022	21.1	0.020	18.9	0.020	18.9	0.119	7.2	0.025	0.047	3.4	0.076	1.8	0.100	2.6	0.942	1.2	0.933	0.7											
方法 1	-	0.002 5	0.222 5	0.999 99	0.002	67.6	-0.001 -110.6	0.021	100.6	0.138	5.3	0.021	0.049	17.0	0.073	2.4	0.093	3.7	0.973	2.4	0.951	0.5														
方法 2	-	0.000 7	0.212 9	0.999 99	0.001	75.9	0.006 29.6	0.000 -1 023.1	0.131	3.1	0.012	0.048	2.2	0.076	1.4	0.102	1.1	0.947	1.0	0.945	0.5															

赖永忠等<sup>[15]</sup>研究表明,与未经任何样品前处理及吸光度校正措施处理的标准方法<sup>[16]</sup>定量结果相比,方法3测得实际样品结果与显色后过滤-单波长法(0.22  $\mu\text{m}$  滤膜)结果更接近,证实了方法3具有较高的准确度。由表3可知,方法4测定雨季浑浊地表水原水,测定均值为0.000 ~ 0.019 mg/L,小于对应方法检出限(0.025 ~ 0.033 mg/L,表4),方法3测定均值为0.256 mg/L,优化前后的回收率为73.4% ~ 83.2%;上述测定后样品,经慢速滤纸过滤,方法4测得滤液均值和回收率分别为0.008 ~ 0.013 mg/L和74.3% ~ 81.0%,方法2测定结果分别为0.034 mg/L和11.2%。方法4直接测定高浊度地表水结果,非常接近滤液的方法4和方法2定量结果,证明方法4可非常好地消除高浊度带来的正干扰影响。

此地表水经沉淀或不同滤纸过滤得到的水样,方法4测定值在方法检出限附近,与定性未检出结果非常接近。方法4测定这些样品的结果远小于方法1、方法2和方法3,方法4测定结果与样品显色后无亮黄色产物生成的现象更吻合。说明方法4用于雨季浑浊地表水检测具有更好的准确度。

### 2.3 标准曲线、方法检出限、质控样检测

甲醛标准曲线质量浓度配制范围为0.100 ~ 3.00 mg/L,经455~465、480~495、450~490等参比波长段校正的方法4(测定波长段为450~500 nm),对应拟合曲线的线性关系绝对值均大于0.999 9(表4)。

由于同批次标准点样品测定值统计得到的方法检出限非常低(低于试剂空白测定值,RSD为

0.6%~8.4%,表1),针对此种现象,文献[27]以统计结果与对应试剂空白结果之和作为方法检出限;为了更贴近实际检测工作,本研究统计10个独立批次标准点样品测定值(未扣除同批次试剂空白样品结果),得到方法检出限为0.025 ~ 0.033 mg/L(表4)。

2个批次质控样(批号204524)结果均在允许偏差范围内,同批次0.050、0.080、0.100 mg/L纯水加标样品回收率为92.0%~101%(表4),说明方法4用于纯水配制样品的测定具有良好的准确度和精密度。

### 2.4 实际样品检测

选择汕头市非雨季河流断面地表水(韩江流域隆都、冠山断面)和河溪水库地表水作为方法准确度、精密度验证样品,这些样品显色后均未出现特征性亮黄色产物,检测结果分别见表5~表7。由表5~表7可知,采用方法1时,样品本底测得结果为明显检出(0.073 ~ 0.230 mg/L),显著高于方法2(0.012 ~ 0.039 mg/L);从方法2结果可知,实际样品仍有轻微的甲醛检出(方法检出限0.012 mg/L)。

这些样品,即使采用方法3测定,隆都、冠山断面地表水结果均为0.048 mg/L,仍高于所有定量方法的检出限;方法4测得结果(-0.003 ~ 0.006 mg/L)均小于方法检出限。所有定量方法测定3个地表水的回收率为93.0%~103.1%。可见,方法4适用于非雨季地表水样品检测。结合表3雨季浑浊原水的结果(均值为0.000 ~ 0.019 mg/L,回收率为73.4%~108.8%),表明方法4用于地表水样品的直接检测,具有良好的准确度和精密度。

表5 隆都断面地表水检测结果( $n=4$ )  
Table 5 Results of Longdu river water samples

定量方法	拟合 参比波长段/ nm	试剂空白		本底样品		加标 0.400 mg/L	
		均值/ (mg/L)	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %
方法3		0.028	16.7	0.048	15.7	99.4	2.0
	455~465	0.021	31.0	0.001	50.0	99.2	2.9
方法4	480~495	0.018	30.2	-0.003	111.5	99.1	5.3
	450~490	0.020	18.9	-0.003	63.0	98.8	2.3
方法1		0.016	134.6	0.230	2.3	93.7	1.9
方法2		0.003	146.2	0.039	14.7	95.5	0.9

表 6 冠山断面地表水检测结果 ( $n=4$ )  
Table 6 Results of Guanshan river water samples

定量方法	拟合 参比波长段/ nm	试剂空白		本底样品		加标 0.400 mg/L	
		均值/ (mg/L)	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %
方法 3		0.028	16.7	0.048	3.2	100.6	3.0
	455~465	0.021	31.0	-0.002	53.2	102.2	3.7
方法 4	480~495	0.018	30.2	0.006	11.2	101.5	1.5
	450~490	0.020	18.9	-0.001	14.1	103.1	2.0
方法 1		0.016	134.6	0.181	4.5	95.2	2.0
方法 2		0.003	146.2	0.032	5.8	99.6	3.0

表 7 河溪水库地表水检测结果 ( $n=4$ )  
Table 7 Results of Hexi reservoir water samples

定量方法	拟合 参比波长段/ nm	试剂空白		本底样品		加标 0.400 mg/L	
		均值/ (mg/L)	RSD/ %	均值/ (mg/L)	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %
方法 3		0.025	8.4	0.021	6.6	93.9	0.9
	455~465	0.025	14.6	0.003	11.2	93.7	2.0
方法 4	480~495	0.018	16.0	-0.003	44.6	93.0	0.7
	450~490	0.023	4.1	-0.001	18.5	93.9	0.7
方法 1		-0.001	-617.0	0.073	20.2	95.2	2.9
方法 2		0.001	86.1	0.012	13.0	95.2	1.6

### 3 结论

光谱吸收曲线-线性拟合斜率-乙酰丙酮分光光度法(SAC-LFS-S)用于地表水中甲醛的直接检测,仍有一定准确度误差。本研究从3个独立批次试剂空白和不同浊度地表水结果的准确度出发,对适用于450~500 nm测定波长段的参比波长段进行了筛选。结果表明,经参比波长段校正后SAC-LFS-S法,非常适用于雨季和非雨季地表水样品中甲醛的直接检测,方法具有良好的准确度和精密度。

#### 参考文献(References):

- [1] 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.
- [2] 陈云南,张渝,钱蜀,等. 顶空气相色谱法测定水中甲醛、乙醛和丙醛[J]. 四川环境,2014,33(4): 70-76.  
CHEN Yunnan, ZHANG Yu, QIAN Shu, et al. Determination of Formaldehyde, Acetaldehyde and Acrolein in Water by Static Headspace Gas Chromatography[J]. Sichuan Environment, 2014, 33(4): 70-76.
- [3] GANJIKHAH M, SHARIATI S, BOZORGZADEH E.

Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Trace Amount of Formaldehyde Using Hollow Fiber Liquid-Phase Microextraction Based on Derivatization by Hantzsch Reaction [J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2017, 14(4): 763-769.

- [4] 叶坚,王嫻,余涛. 二硝基苯肼柱前衍生 HPLC 法测定水中微量甲醛和乙醛[J]. 环境卫生学杂志, 2013, 3(4): 360-362.  
YE Jian, WANG Xian, YU Tao. Simultaneous Determination of Trace Formaldehyde and Acetaldehyde in Waterr by Precolumn Derivation High-Performance Liquid Chromatography [J]. Journal of Environmental Hygiene, 2013, 3(4): 360-362.
- [5] 于文佳,卫碧文,郑翊,等. 分散液液微萃取-高效液相色谱串联质谱法快速测定水迁移相中甲醛[J]. 分析实验室,2014,33(5): 597-600.  
YU Wenjia, WEI Biwen, ZHENG Yi, et al. Rapid Analysis of Aqueous Migration of Formaldehyde by Dispersive Liquid-Liquid Micro-Extraction and High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(5): 597-600.
- [6] PENG B, ZHANG J H, WU C H, et al. Use of Ionic Liquid-Based Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and High-Performance Liquid Chromatography to Detect Formaldehyde in Air, Water, and Soil Samples [J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2014, 37(6): 815-828.

- [7] BOLOGNESI L, DOS SANTOS E J, ABATE G. Determination of Formaldehyde by Flow Injection Analysis with Spectrophotometric Detection Exploiting Brilliant Green - Sulphite Reaction [J]. Chemical Papers, 2015, 69(6): 791-798.
- [8] MOHD GHAZI R, AHMAD W A. Development of Formaldehyde Detection Method Using Onion Juice as Chromogenic Agent [J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52(4-6): 1 093-1 100.
- [9] 韦寿莲, 陈宏彬, 刘玲, 等. Nano-Au/POPD/Au 电极对甲醛的电催化氧化及检测[J]. 分析测试学报, 2013, 32(12): 1 492-1 496.
- WEI Shoulian, CHEN Hongbin, LIU Ling, et al. Electrocatalytic Oxidation and Determination of Formaldehyde on Nano Au/POPD/Au Electrode [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2013, 32(12): 1 492-1 496.
- [10] TRIVEDI D, CROSSE J, TANT I J, et al. The Electrochemical Determination of Formaldehyde in Aqueous Media Using Nickel Modified Electrodes [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 270: 298-303.
- [11] 高明慧, 周仕林, 杨卓圆, 等. 氨基酸-乙酰丙酮分光光度法测定水样中甲醛[J]. 理化检验-化学分册, 2014, 50(1): 50-53.
- GAO Minghui, ZHOU Shilin, YANG Zhuoyuan, et al. Spectrophotometric Determination of Formaldehyde in Water Sample with Amino Acid - Acetylacetone [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2014, 50(1): 50-53.
- [12] 张红, 谢灵, 赖永忠. 水样浊度对甲醛含量测定结果的影响及减小影响的措施初探[J]. 广东化工, 2009, 36(1): 98-100.
- ZHANG Hong, XIE Ling, LAI Yongzhong. Study on the Effect of the Turbidity of Water Sample to Formaldehyde Content and Corresponding Deduction Way [J]. Guangdong Chemical Industry, 2009, 36(1): 98-100.
- [13] 张舒心, 柴欣生, 田迎新, 等. 双波长光谱法测定纺织品中的微量甲醛[J]. 印染, 2015, 41(3): 46-49.
- ZHANG Shuxin, CHAI Xinsheng, TIAN Yingxin. Determination of Low Content Formaldehyde in Textiles by Dual Wavelength Spectrum [J]. Dyeing & Finishing, 2015, 41(3): 46-49.
- [14] 赖永忠, 王一刚. 多波长法用于减小浊度对水源水中甲醛测定结果影响的探讨[J]. 中国环境监测, 2015, 31(6): 91-96.
- LAI Yongzhong, WANG Yigang. Effect Elimination of Turbidity on Results of Formaldehyde in Drinking Source Water Samples [J]. Environmental Monitoring in China, 2015, 31(6): 91-96.
- [15] 赖永忠, 郭岩. 单位波长吸光度改变量-分光光度法检测水中甲醛[J]. 中国给水排水, 2016, 32(22): 148-152.
- LAI Yongzhong, GUO Yan. Determination of Formaldehyde in Water by Absorbance Variation of Unit Wavelength-Spectrophotometry Method [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(22): 148-152.
- [16] 环境保护部. 水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法: HJ 601—2011 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [17] 国家环境保护局. 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法: GB 7467—1987 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.
- [18] 段慧, 张丹. 离心沉淀法在测定地表水中氨氮的应用[J]. 三峡环境与生态, 2011, 33(1): 45-46.
- DUAN Hui, ZHANG Dan. Application of the Centrifugal Sedimentation Method for the Measurement of Ammonia Nitrogen in Surface Water [J]. Environment and Ecology in the Three Gorges, 2011, 33(1): 45-46.
- [19] 环境保护部. 水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法: HJ 671—2013 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [20] 付学红. 双波长与单波长测定水中氟化物的方法比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(6): 1 309-1 310.
- FU Xuehong. Comparative Study on Determination of Fluoride in Water by Dual - Wavelength and Single Wavelength Methods [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2012, 22(6): 1 309-1 310.
- [21] 吴慧玲, 胡湛波, 柴欣生, 等. 一种快速检测水体中氨氮含量的双波长光谱法[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(5): 1 396-1 399.
- WU Huiling, HU Zhanbo, CHAI Xinsheng, et al. Rapid Detection of Ammonia Nitrogen in Water with Dual-Wavelength Spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(5): 1 396-1 399.
- [22] 李维. 用双波长法消除浊度对六价铬测定的影响[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(3): 381-382.
- LI Wei. Effect Elimination of Turbidity on Measurement of Cr(VI) with Dual Wavelength Method [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2004, 14(3): 381-382.
- [23] 赖永忠, 王亮根. 两种双波长法用于减小浊度对废水中六价铬测定结果的影响[J]. 化学工程师,



- 2012, 26( 10) : 27-30, 35.
- LAI Yongzhong, WANG Lianggen. Influence on Test Results of Reduce the Turbidity of Wastewater of Cr ( VI) by Two Kinds of Dual Wavelength Method [J]. Chemical Engineer, 2012, 26( 10) : 27-30, 35.
- [24] 李玲玲, 陈海祥, 柴欣生, 等. 一种检测皮革中六价铬含量的双波长可见分光光度法 [J]. 中国皮革, 2014, 43( 11) : 36-39, 43.
- LI Lingling, CHEN Haixiang, CHAI Xinsheng, et al. Determination of Hexavalent Chromium Content in Leather by Dual-Wavelength Visible Spectrophotometry [J]. China Leather, 2014, 43( 11) : 36-39, 43.
- [25] 赖永忠. 减小水样浊度对废水中六价铬测定结果影响的方法探讨 [J]. 岩矿测试, 2012, 31( 1) : 172-177.
- LAI Yongzhong. Effect Elimination of Turbidity on Diphenylcarbazide Spectrophotometric Measurement of Cr( VI) in Waste Waters [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31( 1) : 172-177.
- [26] 蒋然, 柴欣生, 张翠. 影响总氮准确量的光谱检测因素 [J]. 中国环境监测, 2012, 28( 4) : 45-47.
- JIANG Ran, CHAI Xinsheng, ZHANG Cui, et al. Effects of Spectroscopic Uncertainties on Total Nitrogen Quantification [J]. Environmental Monitoring in China, 2012, 28( 4) : 45-47.
- [27] 郭岩, 肖亮洪, 赖永忠. 单位波长吸光度改变量-分光光度法的建立及其在环境样品中铬( VI) 的检测应用 [J]. 冶金分析, 2015, 35( 5) : 7-15.
- GUO Yan, XIAO Lianghong, LAI Yongzhong. Establishment of Absorbance Variation of Unit Wavelength-Spectrophotometry and Its Application in the Detection of Chromium ( VI) in Environmental Samples [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35( 5) : 7-15.
- [28] 吴鉴原, 赖永忠, 陆国永, 等. 单位波长吸光度改变量-分光光度法优化后用于减小浊度对废水中 Cr ( VI) 检测结果的影响 [J]. 中国环境监测, 2016, 32( 6) : 95-99.
- WU Jianyuan, LAI Yongzhong, LU Guoyong, et al. Effect Elimination of Turbidity on Cr( VI) in Waste Water by Optimized Absorbance Change Per Wavelength Spectrophotometry [J]. Environmental Monitoring in China, 2016, 32( 6) : 95-99.
- [29] 潘凤琴. 单位波长吸光度改变量-分光光度法测定水样中总磷 [J]. 广州化工, 2016, 44( 13) : 149-151, 176.
- PAN Fengqin. Determination of Total Phosphorus in Water Samples by Absorbance Variation of Unit Wavelength - Spectrophotometry [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44( 13) : 149-151, 176.
- [30] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.