

固相萃取-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 测定海水中 6 种金属元素

贾亮亮¹ 范培栋¹ 张永辉¹ 董凌云^{2*}

(1. 河北省水文工程地质勘察院 石家庄 050021; 2. 保定学院 河北 保定 071000)

摘 要 为了实现海水中金属元素的绿色分离和快速检测,建立了新型螯合树脂为填料,固相萃取-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定海水中 6 种金属元素含量的方法。海水中 Cu、Pb、Co、Ni、Cr、Mo 金属离子与亚氨基二乙酸型螯合树脂形成螯合物,经固相萃取、洗脱,实现金属离子从海水中定量分离富集。在最佳实验条件下,测得方法的相对标准偏差(RSD)为 1.7%~3.6%,加标回收率为 82.6%~102%,检出限为 0.03~0.15 $\mu\text{g/L}$ 。采用亚氨基二乙酸型螯合树脂为填料的固相萃取,实现了海水分析的绿色样品前处理方法,与 ICP-MS 法相结合用于海水标准样品和实际样品的分析,获得了满意的结果。

关键词 新型螯合树脂;固相萃取;ICP-MS;海水;金属元素

中图分类号:O657.63 TH843 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2023)02-0117-06

Determination of Six Metal Elements in Seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Solid Phase Extraction

JIA Liangliang¹, FAN Peidong¹, ZHANG Yonghui¹, DONG Lingyun^{2*}

(1. Institute of Hydrology and Engineering Geological Prospecting Hebei Province, Shijiazhuang, Hebei 050021, China;

2. Baoding University, Baoding, Hebei 071000, China)

Abstract In order to achieve green separation and rapid detection of metal elements in seawater, a method for the determination of six heavy metals in seawater by solid phase extraction inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with a new chelating resin as filler was established. Cu, Pb, Co, Ni, Cr, Mo metal ions in seawater form chelates with iminodiacetic acid chelating resin. After solid-phase extraction and elution, metal ions can be quantitatively separated and enriched from seawater. Under the optimum experimental conditions, the relative standard deviation of the method was 1.7%—3.6%, the recovery was 82.6%—102% with the detection limit of 0.03—1.5 $\mu\text{g/L}$. In this study, a green sample pretreatment method for seawater analysis was realized by solid phase extraction with iminodiacetic acid chelating resin as filler. This method was combined with ICP-MS to analyze seawater standard samples and actual samples, and satisfactory results were obtained.

Keywords new chelating resin; solid phase extraction; ICP-MS; sea water; metal elements

收稿日期:2022-04-01 修回日期:2022-04-29

基金项目:河北省水科院 2022 年度科研、青年创新创效立项项目(2021110902)

作者简介:贾亮亮,男,高级工程师,主要从事分析化学方面的研究。E-mail:jialiang0316@163.com

* 通信作者:董凌云,女,副教授,主要从事光电功能材料等方面的研究。E-mail:donglingyun789@163.com

引用格式:贾亮亮,范培栋,张永辉,等. 固相萃取-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定海水中 6 种金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(2): 117-122.

JIA Liangliang, FAN Peidong, ZHANG Yonghui, et al. Determination of Six Metal Elements in Seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Solid Phase Extraction[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(2): 117-122.

海水中金属元素的分析测定方法在过去的 20 年中有较大进展,但要想精准测定其含量浓度依然存在巨大的挑战^[1-3]。主要是因为海水中多数金属元素含量处于痕量水平或者超痕量水平,且与高浓度、易电离的 K、Na、Ca、Mg 等元素共存。我国海水水质标准(GB 3097—1997)规定,一类海水中铅的含量不超过 0.001 mg/L,铜和镍的含量不超过 0.005 mg/L,铬含量不超过 50 $\mu\text{g/L}$ 。因此,需要高灵敏度和低检出限的分析技术测定海水中的金属元素^[4-5]。

目前,海水中金属元素的检测主要以原子吸收光谱法和电感耦合等离子体质谱法为主。原子吸收光谱法是我国现行的国家标准方法《海洋监测规范第 4 部分:海水分析》中大多数金属元素的分析方法,该方法均需要通过溶剂萃取等手段对样品进行前处理,实现目标物的富集和基体的分离。缺点是操作繁琐、容易污染、且无法实现多元素的同时测定^[6-7]。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法可实现多种元素的同时测定,具有灵敏度高、检出限低、线性范围宽、分析速度快等优点,已广泛应用于众多领域^[8-10],用于海水中痕量/超痕量元素的测定报道也较多^[11-13]。但是,海水中的高盐基体很容易在矩管和采样锥上沉积,会造成进样系统堵塞等问题。同时高盐基体形成的多原子离子,如 ArO^+ 、 ArCl^+ 、 ArNa^+ 、 ClO^+ 等产生基体干扰,使海水中痕量元素直接用 ICP-MS 测定变得困难。

基于上述问题,本研究采用对环境绿色友好的固相萃取技术对海水样品进行前处理,利用亚氨基二乙酸型螯合树脂与海水中的金属离子形成螯合物,对正一价的钠离子、钾离子等金属阳离子无吸附作用,经固相萃取、酸洗脱等步骤后,实现基体分离及富集目标物的目的。固相萃取技术自问世以来,主要用于农药、兽药残留等有机物的分离富集^[14-15],但将其用于无机分析中的金属检测研究报道较少。本实验建立的固相萃取-ICP-MS 准确测定海水中 6 种金属元素含量的新方法,与《海洋监测规范》(GB 17378.4—2007)中规定的方法相比,具有操作简单、快速、污染少、方法空白低等特点,能够实现海水重金属的绿色分离和快速检测,为海洋化学、海洋环境化学研究提供全新的检测技术手段。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

iCAP RQ 电感耦合等离子体质谱仪(美国

Thermo Scientific 科技有限公司),PHS-3C 型酸度计(上海仪电科学仪器股份有限公司),ELGA 超纯水机(威立雅仪器有限公司),TAS-990 原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),24 位固相萃取仪(色谱科 Supelco 仪器有限公司),SHB-III 型循环水式真空泵(郑州长城科工仪器有限公司)。

铜、铅、钴、镍、铬、钼、钾、钠标准储备溶液(1 000 mg/L),内标元素铑标准储备溶液(100 mg/L)均购自国家标准物质中心,硝酸(MOS 级,北京化工),乙酸铵(GR,上海阿拉丁),冰醋酸(AR,上海阿拉丁),氨水(GR,国药集团化学试剂),超纯水(18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

醋酸-醋酸铵缓冲液($\text{pH}=6.0$):取 100 g 醋酸铵,加 300 mL 水使之溶解,加 7 mL 冰醋酸,摇匀。

1.2 仪器条件

等离子体功率 1 500 W,冷却器气流量 14.0 L/min,辅助气流量 0.8 L/min,雾化器流量 1.0 L/min,泵速 40 r/min,采样深度 5 mm,碰撞/反应池为 STD 模式。

1.3 固相萃取过程

活化:依次用 10 mL 硝酸(5%)、10 mL 醋酸盐缓冲溶液(2 mol/L, $\text{pH}=6.0$)、10 mL 去离子水,分别以 1 mL/min 的速率活化/平衡 MS-M 固相萃取柱,备用。

上样:取 20 mL 待测样液($\text{pH}=9.0 \pm 0.2$)过已活化的固相萃取柱,流速控制在 1 mL/min,弃去流出液。

淋洗:10 mL 去离子水冲洗固相萃取柱,去除干扰物,抽干固相萃取小柱。

洗脱:10 mL 硝酸(15%)解吸金属离子,流速控制在 1 mL/min,收集流出液并定容至 10 mL,待测。

1.4 样品测定

按照海洋监测规范中金属元素测定的要求采集、过滤、保存海水样品。运回实验室后,用 0.45 μm 醋酸纤维膜过滤,于聚乙烯瓶中冷藏。取 20 mL 海水样品于烧杯中,用氨水溶液(20%)调节 pH 值,使待测液 $\text{pH}=9.0 \pm 0.2$ 。然后按照固相萃取过程进行海水样品中目标元素的分离、富集,最后将洗脱液上机,进行 ICP-MS 分析测定。

2 结果与讨论

2.1 ICP-MS 条件选择

iCAP RQ 型 ICP-MS 有 Standard 和 KED 两种分析模式。样品分析基质干扰小的可选择 Standard 模式;KED 模式利用 He 作为碰撞反应气,降低氩

基相关多原子离子干扰,但是在消除质谱型干扰的同时也会部分降低被分析物的信号强度。由于海水中重金属元素含量处于痕量水平,选用的 MS-M 型萃取小柱,在固相萃取过程中,已去除碱金属和碱土金属元素的干扰,因此选用在 Standard 模式下进行测定。

射频发生器功率过低会导致基体效应增加,同时氧化物质谱干扰增加;而功率过高会使待测元素进一步电离生成双电荷,导致灵敏度下降,同时射频功率高对仪器的长期使用造成不利影响。经实验调谐液固定其他实验参数,改变实验射频功率,观察相应信号强度,最终设定射频功率为 1 500 W。

2.2 固相萃取柱的选择

螯合树脂所带官能团是与金属元素产生配位作用的功能部分,官能团决定螯合树脂对二价金属元素的吸附能力和选择性。本实验对 4 种用于富集金属元素的螯合树脂进行实验,分别是亚氨基二乙酸基团修饰的—M 型、胺基团修饰的—TA 型、氨基磷酸基团修饰的—AP 型、巯基修饰的—SH 型,以期找到一种或者一类更优异的螯合树脂。配制浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 人工模拟海水样品,按照固相萃取过程进行目标元素的分离、富集,然后将上样液和洗脱液分别进行 ICP-MS 分析测定,计算回收率,分析结果见图 1。

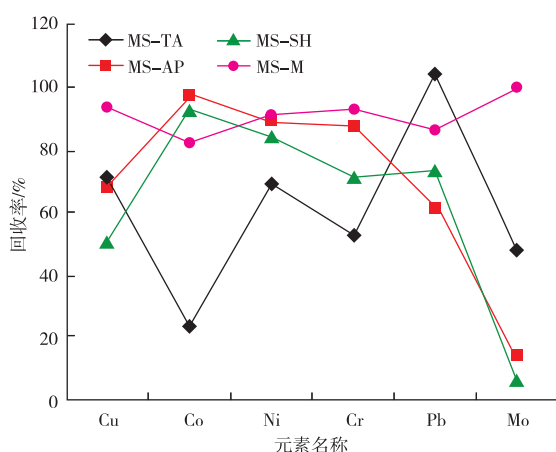


图1 不同萃取小柱对6种金属元素萃取效果的影响
Figure 1 Effects of different extraction columns on the extraction effects of six metal elements.

实验结果表明:MS-TA 型螯合树脂只适合分离富集 Pb,Pb 的回收率为 104%;MS-AP 型螯合树脂适合分离富集 Co、Ni 和 Cr 三种元素,回收率均在 88%以上;MS-SH 型螯合树脂适合分离富集 Co 和 Ni 两种元素,回收率均在 83%以上;MS-M 型螯

合树脂适合分离富集 Cu、Co、Ni、Pb、Cr 和 Mo 六种元素,且回收率均在 82%以上。因此,选用亚氨基二乙酸基团-M 型螯合树脂为填料的固相萃取柱用于分离富集海水样品中的 6 种金属元素。

2.3 溶液 pH 值的影响

在固相萃取过程中,溶液的酸碱度直接影响着待测目标物的定量回收。因此,本实验在进行固相萃取时考察了海水样品酸度对 MS-M 型固相萃取柱形成的影响,pH 值为 5.0~10.0 时,海水样品添加 6 种金属元素后经螯合、分离、酸解离等过程的回收率见图 2。

从图 2 可以看出,当溶液 pH 值在 5.0 以下时,螯合树脂对金属离子不具有吸附能力;随着 pH 值升高,螯合树脂对金属离子的吸附能力逐渐增强,当 pH=9.0 时,这 6 种金属元素均能获得较好的回收率,说明在 pH=9.0 时各元素均能形成稳定的螯合物。所以,在进行固相萃取实验时,为了最佳的吸附效果,选择溶液的 pH 值为 9.0。

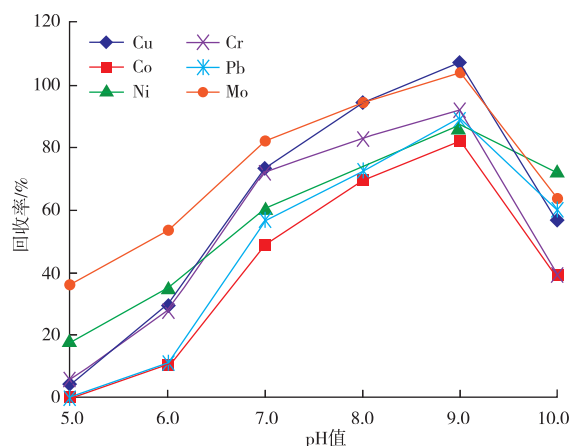


图2 溶液 pH 值对 6 种金属元素萃取效果的影响
Figure 2 Effect of pH value of solution on extraction effect of six metal elements.

天然海水的 pH 值一般在 7.5~8.3,且由于在采样过程中会对用于重金属分析的海水样品进行酸化处理来保存样品。因此样品在固相萃取前,首先用碱性缓冲溶液调节 pH 值,使水溶液呈弱碱性,实现螯合树脂对海水样品中金属元素的分离富集,达到对海水中待测元素与基体分离的目的。

2.4 洗脱液及其浓度的选择

ICP-MS 测定待测样品溶液通常为硝酸介质。因此,在进行固相萃取实验时采用硝酸作为洗脱剂,将柱床上吸附的金属元素洗脱下来,并考察了硝酸的洗脱效果。实验选择浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 的人工模拟

海水样品进行固相萃取,考察不同浓度的硝酸溶液对吸附在固相萃取柱上金属元素的洗脱效果,实验结果见表 1 和图 3。

结果表明,Cu 和 Mo 吸附能力相对弱一些,硝酸(5%)基本洗脱完全。另外 4 种金属元素随硝酸洗脱液浓度的升高,回收率逐渐升高;当洗脱液为 15% 的硝酸时,回收率保持在 85% 以上。为保证 6 种金属元素全部从柱床上洗脱下来,而且又有较好的回收率,实验最终选择 15% 的硝酸溶液作为洗脱溶液。

表 1 不同浓度硝酸对洗脱效果的影响

Table 1 Effects of different concentrations of nitric acid on elution efficiency

硝酸浓度	回收率					
	Cu	Co	Ni	Cr	Pb	Mo
5	91.9	56.5	54.0	58.0	45.2	94.8
10	95.7	70.8	78.8	76.7	63.8	96.9
15	103	87.1	98.0	93.2	91.4	103

2.5 基体的分离效果

电感耦合等离子体质谱法分析海水中的金属元素,存在着样品盐分高,基体复杂,干扰严重等难点。为探究螯合树脂去除盐分的效果,实验以海水样品为例,按照固相萃取过程,采用原子吸收光谱法分别测定上样液和洗脱液中钾、钠的含量。经测定,海水中钾和钠的实际含量分别 207.9、5 752.8 mg/L;上样流出液中钾和钠的含量分别 191.4、5 468.7 mg/L;洗脱液中钾和钠的含量分别 0.1、2.8 mg/L。

表 2 5 组海水样品测试结果

Table 2 Test results of 5 groups of seawater samples

$/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$

样品	ICP-MS 法						HY/T 147.1—2013					
	Cu	Co	Ni	Cr	Pb	Mo	Cu	Co	Ni	Cr	Pb	Mo
CFD-1	2.50	0.47	3.75	0.48	0.87	4.12	2.71	0.52	3.94	0.44	0.95	4.28
CFD-2	2.81	0.27	3.53	0.42	0.75	4.31	2.70	0.21	3.24	0.38	0.84	4.77
CFD-3	2.79	0.14	3.32	0.89	0.81	3.76	2.64	0.19	3.58	0.74	0.90	3.40
CFD-4	2.19	0.07	3.35	0.45	0.80	3.90	2.32	0.06	3.42	0.37	0.89	4.11
CFD-5	2.45	0.05	2.77	0.45	0.78	4.43	2.37	0.08	2.91	0.40	0.82	4.68

2.7 方法检出限和测定下限

以超纯水基体空白,按照与样品分析相同的实验步骤进行空白实验,重复测定 7 次,计算其标准偏差 S ,按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算检出限($t_{(6,0.99)} = 3.143$),以 4 倍检出限作为测定下限(表 3)。

表 3 方法检出限和测定下限

Table 3 Method LOD and LOQ

$/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$

项目	Cu	Co	Ni	Cr	Pb	Mo
检出限 LOD	0.15	0.03	0.06	0.10	0.15	0.05
测定下限 LOQ	0.60	0.12	0.24	0.40	0.60	0.20

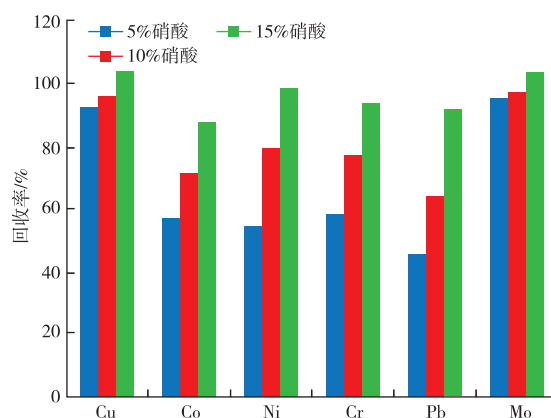


图 3 硝酸淋洗液浓度对 6 种金属元素洗脱效果的影响

Figure 3 Effect of concentration of nitric acid leaching solution on elution of six metal elements.

由实验结果可以看出,螯合树脂并不吸附钾钠离子,很快从流出液中可检测出钾钠离子;在去离子水淋洗过程中,柱中残留的钾钠离子全被洗出;硝酸解吸附过程中目标物从螯合树脂上脱离,从而实现与高浓度 NaCl 的分离,除盐效果达 99.9%。

2.6 实际样品测定

选取从野外采取的 5 组有代表性的海水样品,按照实验方法与《海洋监测技术规程》(HY/T 147.1—2013)中规定的方法分别测定其中的 6 种金属元素,两种分析方法所测定的结果非常接近,其分析结果列于表 2。

2.8 精密度和准确度实验

对一定浓度或含量水平有证标准物质/标样进行多次平行测定,以考察本实验方法的精密度和准确度。本实验 Cu、Cr、Pb 采用坛墨质检科技股份有限公司研制的环境标准样品天然海水金属元素混标(TMQC0129),Co、Ni、Mo 采用人工模拟配制海水标准作为考察对象,进行精密度和准确度实验,测定结果如表 4 所示。测得的均值在允许误差范围内,计算方法相对标准偏差 RSD 值为 1.7%~3.6%,表明方法准确度较高,且具有较良好的重现性。

表 4 精密度和准确度实验
Table 4 Test of precision and accuracy (n=6)

项目	Cu	Co	Ni	Cr	Pb	Mo
测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.8	9.5	9.5	4.4	9.4	9.9
	5.6	9.5	9.9	4.6	9.6	10.1
	5.5	9.6	9.6	4.5	9.7	9.8
	5.8	10.0	9.8	4.7	9.4	10.1
	5.4	9.5	10.1	4.4	9.5	10.0
	5.7	9.4	9.5	4.8	9.8	9.6
平均值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.6	9.6	9.7	4.6	9.6	9.9
标准值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.7±0.5	10.0±0.6	10.0±0.6	4.7±0.5	10.0±0.6	10.0±0.6
RSD/%	2.9	2.2	2.5	3.6	1.7	2.0

2.9 加标回收实验

取一组海水样品(CFD-4)添加 10 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液,按实验方法进行加标回收实验。实验结果如表 5 所示,6 种金属元素加标回收率为 82.6%~102%,可满足相关规范分析要求。

表 5 加标回收率测定结果
Table 5 Spiked recovery test results

项目	Cu	Co	Ni	Cr	Pb	Mo
本底值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	2.19	0.07	3.35	0.45	0.80	3.90
加标量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	12.1	9.23	13.5	9.27	9.06	12.9
回收率/%	99.1	91.6	102	88.2	82.6	89.5

3 结论

建立了亚氨基二乙酸型螯合树脂为填料的固相萃取,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定海水中 Cu、Co、Ni、Pb、Cr、Mo 6 种金属元素含量的方法。与《海洋监测规范》中的方法相比,本方法采用绿色样品的前处理技术,对环境友好、对实验操作人员安全。所建立的方法既实现了海水样品中目标元素的分析富集,又能够满足海水中多元素的同时测定,提高了工作效率。研究成果适合于基层海洋实验室应用,也可用于高盐基体样品中金属元素的测定,拓宽了海水样品前处理技术的分析领域。

参考文献

[1] 李潇,路文海,杨翼,等.海水金属元素检测方法的研究进展[J].海洋开发与管理,2016,33(6):43-50.
LI Xiao, LU Wenhai, YANG Yi, et al. Advances in determination of metal elements in seawater[J]. Ocean Development and Management, 2016, 33(6): 43-50.

[2] 王玉红,王延凤,陈华,等.海水中重金属检测方法研究及治理技术探索[J].环境科学与技术,2014,37(6N): 237-241.

WANG Yuhong, WANG Yanfeng, CHEN Hua et al. Detect methods of heavy metals in seawater and treatment technology exploration [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 37(6N): 237-241.

[3] 刘凯,高学鲁,李力.海水中痕量铂族元素的赋存形态及螯合树脂富集研究进展[J].应用生态学报,2017,28(10): 3424-3432.

LIU Kai, GAO Xuelu, LI Li. Advances in trace platinum group elements speciation and preconcentration of chelate resins in seawater[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2017, 28(10): 3424-3432.

[4] 刘瑶,宋金明,林强,等.离线固相萃取螯合富集分离-ICP-MS 测定海水中的稀土元素[J].海洋科学,2017, 41(9): 34-40.

LIU Yao, SONG Jinming, LIN Qiang, et al. Determination of trace rare earth elements in seawater by ICP-MS with solid-phase extraction treatment off-line[J]. Marine Sciences, 2017, 41(9): 34-40.

[5] LAGERSTROM M E, FIELD M P, SEGURET M, et al. Automated on-line flow-injection ICP-MS determination of tracemetals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) in open ocean seawater; Application to the GEOTRACES program[J]. Marine Chemistry, 2013, 155: 71-80.

[6] 王增焕,王许诺,谷阳光,等.疏水性螯合物固相萃取-原子吸收光谱法测定海水中 5 种重金属[J].岩矿测试,2017,36(4):360-366.

WANG Zenghuan, WANG Xunuo, GU Yangguang, et al. Determination of 5 heavy metals in seawater by atomic absorption spectrometry with solid-phase extraction of hydrophobic chelate[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(4): 360-366.

[7] 王增焕,王许诺.萃取分离-原子吸收光谱法测定海水中镉铜铅锌铬镍[J].冶金分析,2014,34(2):44-47.

WANG Zenghuan, WANG Xunuo. Determination of cadmium, copper, lead, zinc, chromium and nickel in seawater by atomic absorption spectrometry after extraction separation[J]. Metallurgical Analysis, 2014,

- 34(2):44-47.
- [8] 李优琴,吕康,倪晓璐,等.电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定谷类产品中 8 种重金属元素[J].中国无机分析化学,2022,12(1):20-25.
LI Youqin,LYU Kang,NI Xiaolu,et al. Determination of eight heavy metals in cereal products by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2022,12(1):20-25.
- [9] 王倩.微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)同时测定畜禽粪便中 7 种重金属元素[J].中国无机分析化学,2022,12(1):46-52.
WANG Qian. Simultaneous determination of seven heavy metal elements in livestock manure by microwave digestion and ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2022,12(1):46-52.
- [10] 宝贵荣,领小,孟和,等.电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定 荞麦秸秆中的重金属[J].中国无机分析化学,2022,12(1):53-56.
BAO Guirong,LING Xiao,MENG He,et al. Simultaneous determination of the heavy metal elements in buckwheat straw by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2022,12(1):53-56.
- [11] CLOUGH R,SELA H,MILNE A,et al. Uncertainty contributions to the measurement of dissolved Co,Fe,Pb and V in seawater using flow injection with solid phase preconcentration and detection by collision/reaction cell-quadrupole ICP-MS[J]. Talanta,2015,133:162-169.
- [12] O'SULLIVAN J E,WATSON R J,BUTLER E C V. An ICP-MS procedure to determine Cd,Co,Cu,Ni,Pb and Zn in oceanic waters using in-line flow-injection with solid phase extraction for preconcentration[J]. Talanta,2013,115:999-1010.
- [13] 胡建坤,李鹰,俞晓峰,等.基于电感耦合等离子体质谱在线分析系统测定海水中 9 种痕量污染元素[J].环境污染与防治,2021,43(9):1159-1163.
HU Jiankun,LI Ying,YU Xiaofeng,et al. Determination of 9 trace pollution elements in seawater by on-line analytical system of inductively coupled plasma mass spectrometer[J]. Environmental Pollution & Control,2021,43(9):1159-1163.
- [14] 李林川,吴建伟,胡建西,等.固相萃取分离-电感耦合等离子体质谱法测定海产品中的无机砷[J].中国无机分析化学,2021,11(1):20-25.
LI Linchuan,WU Jianwei,HU Jianxi,et al. Determination of inorganic arsenic in seafood by solid phase extraction inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2021,11(1):20-25.
- [15] 刘超,梅丽宝,张绍龙,等.全自动凝胶净化-浓缩-固相萃取/气相色谱-质谱法测定紫皮石斛中有机磷农药残留[J].中国无机分析化学,2015,5(4):8-12.
LIU Chao,MEI Libao,ZHANG Shaolong,et al. Determination of organophosphorous pesticide residues in dendrobium devoninum paxt using automatic gel permeation chromatography and solid phase extraction by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2015,5(4):8-12.