

干法灰化-发射光谱法测定植物样品中 B 和 Sn

郝志红^{1,2} 刘彬^{1,2} 杜雪苗^{1,2*} 陈卫明^{1,2} 唐瑞玲^{1,2}
胡梦颖^{1,2} 朱文静³ 徐进力^{1,2*}

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北廊坊 065000;

2. 联合国教科文组织全球尺度地球化学国际研究中心, 河北廊坊 065000;

3. 河北省区域地质调查院, 河北廊坊 065000)

摘要 一般土壤样品中的元素硼和锡属于难溶易挥发元素, 湿法样品前处理技术相对较难, 基本以一米光栅发射光谱法测定为主, 其固体进样方式可以避免复杂的样品前处理, 实现对地质样品中元素硼和锡的绿色分析。通过研究内标法、截取曝光时间、背景扣除、重叠摄谱等技术, 同时考察干法灰化的温度对测定结果的影响, 针对特殊植物样品, 将样品在马弗炉中 450 °C 的高温条件下灰化 60 min, 体积和质量均产生富集并制备成灰分, 称取样品灰分成分和基准物、缓冲剂(比例 1 : 1 : 2) 经过研磨充分混匀, 使其基体成分保持一致, 在优化的实验条件下, 以国家一级合成硅酸盐光谱分析标准物质制作校准曲线, 构建植物样品中硼和锡的分析方法。结果表明: 硼和锡的检出限分别为 0.042、0.019 $\mu\text{g/g}$; 方法经过国家一级标准物质验证, 硼方法精密度 5.6%~13.0%, 正确度(RE) 的绝对值均小于 10%; 锡方法精密度 7.2%~18%, 正确度(RE) 的绝对值均小于 28%。植物样品经过干法灰化富集后, 对植物样品中元素硼基本能够实现精准测定, 对元素锡含量接近于检测下限值的测定结果相对较差, 对高含量值也能够实现精准测定, 方法具有较好的推广应用价值。

关键词 干法灰化; 发射光谱; 植物样; 硼; 锡

中图分类号: O657.31 TH744.12 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2023)12-1437-07

Determination of B, Sn in Plant Samples by Emission Spectrometry with Dry Ashing

HAO Zhihong^{1,2}, LIU Bin^{1,2}, DU Xuemiao^{1,2*}, CHEN Weiming^{1,2}, TANG Ruiling^{1,2},
HU Mengying^{1,2}, ZHU Wenjing³, XU Jinli^{1,2*}

(1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang, Hebei 065000, China;

2. UNESCO International Centre on Global-Scale Geochemistry, Langfang, Hebei 065000, China;

3. Regional Geology Survey Institute of Hebei Province, Langfang, Hebei 065000, China)

收稿日期: 2023-08-10 修回日期: 2023-09-12

基金项目: 地质大调查项目(DD20230121, DD20221770)

作者简介: 郝志红, 女, 高级工程师, 主要从事地球化学样品分析测试研究。E-mail: 80368070@qq.com

* 通信作者: 杜雪苗, 女, 工程师, 主要从事地球化学样品分析测试研究。E-mail: dxuemiao@mail.cgs.gov.cn

徐进力, 男, 高级工程师, 主要从事地球化学样品配套分析方法研究。E-mail: xjinli@mail.cgs.gov.cn。

引用格式: 郝志红, 刘彬, 杜雪苗, 等. 干法灰化-发射光谱法测定植物样品中 B 和 Sn[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(12): 1437-1443.

HAO Zhihong, LIU Bin, DU Xuemiao, et al. Determination of B, Sn in Plant Samples by Emission Spectrometry with Dry Ashing[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(12): 1437-1443.

Abstract The elements of boron and tin in most of soil samples are insoluble and volatile elements. It is relatively difficult to determine their content by wet sample pretreatment technology. At present, it is mainly determined by one-meter grating emission spectrometry. The solid injection method avoids complex sample pretreatment and realizes green analysis of element boron and tin in geochemical samples. The sample was ashed in a high-temperature furnace at 450 °C for 60 minutes, and the volume and mass were all enriched which could be prepared into ash. The ash components of the samples, the base material and the buffer (the ratio was 1 : 1 : 2) were fully mixed after grinding, keeping their matrix composition consistent, and then under the optimized experimental conditions, the calibration curve was made by using the certified reference materials of synthetic silicate for spectral analysis, and finally the analysis method of boron and tin in plant samples was established. The detection limits of boron and tin were 0.042 and 0.019 $\mu\text{g/g}$, respectively. According to the verification of the certified reference materials, the method precision of boron was 5.6%—13.0%, and the absolute value of accuracy (RE) was less than 10%. At the same time, the method precision of tin was 7.2%—18%, and the absolute value of accuracy (RE) was less than 28%. The experimental results showed that after dry ashing and enrichment of plant samples, the element boron in the plant samples could be accurately determined. The determination results of the element tin content in the sample close to the lower limit of detection were relatively poor, while the high content value could be accurately determined, indicating that the method has good application value.

Keywords dry ashing; emission spectrometry; plant sample; boron; tin

酸溶法测定地球化学样品中的硼和锡,无论土壤样品还是植物样品,都存在样品分解不完全的问题^[1-2],同时采用酸溶法消解样品会引入大量的试剂空白,造成试液本底值偏高^[3],硼、锡元素在消解过程中易挥发损失、测定过程存在稀释效应等缺点^[4],导致该方法的检出限较高,分析结果的精密度和准确度相对于固体进样技术略显不足^[5]。采用固体进样-原子发射光谱法测定,分析过程无需采用酸溶^[6]或者碱熔分解试样^[7],有效避免了该方法存在的缺点。因此,目前以交流电弧为激发光源,依靠 CCD 检测器浓度直读,是目前测定地球化学样品中微量硼和锡的重要分析方法^[8-10]。

关于植物样品中元素硼的测定,常用的分析方法包括电感耦合等离子体光/质谱法,其样品前处理也采用了干灰化法和湿法消解^[11-12];植物样品中元素锡的测定方法,目前鲜见报道,其测定过程存在一定的难度。植物样品采用干灰化法,是将植物样品在高温马弗炉中灼烧氧化去除有机质,方法操作简单,无需引入其他化学试剂,有利于降低试剂污染、降低方法检出限、提高测定准确度。同时,若采用增加试样取样量,能够达到一定的元素富集作用,也能够降低方法检出限,提高分析结果的测定下限^[5]。

本方法研究内标法、截取曝光时间、背景扣除、重叠摄谱等技术,同时通过考察干法灰化的温度对测定结果的影响,建立了灰化富集-发射光谱法测定

植物样中硼和锡的分析方法,此方法无需进行复杂的样品消解流程,实现了无记忆效应、准确定量分析植物样品中的 B 和 Sn,为植物样品中 B 和 Sn 的测定提供了一种新的解决思路。

1 实验部分

1.1 仪器及材料

摄谱仪:WP-1 型 1 m 平面光栅摄谱仪(北京第二光学仪器厂)。光栅刻线 1 200 条/mm、倒线色散率 0.8 nm/mm、中心波长 290 nm、三透镜照明系统,狭缝宽度 12 μm 、高 1 mm、中间光栏 2 mm,水冷电极夹。

激发光源:WJD 型交直流电弧发生器。前置稳压电源,交流电弧,5 A 起弧,3 s 后升至 15 A,保持 47 s,共截取曝光时间 50 s。

电极规格:光谱纯石墨电极。上电极为平头柱状,直径 4 mm、长 10 mm;下电极为细颈杯状,孔径 3.8 mm、孔深 4 mm、壁厚 0.6 mm、细颈直径 2.6 mm、颈长 4.0 mm。

缓冲剂的成分为: $m(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7) : m(\text{NaF}) : m(\text{Al}_2\text{O}_3) : m(\text{碳粉}) = 22 : 20 : 44 : 14$ (内含质量分数为 0.007% 的 GeO_2 作为内标)。

基准物的成分为: $m(\text{SiO}_2) : m(\text{Al}_2\text{O}_3) : m(\text{Fe}_2\text{O}_3) : m(\text{纯白云石}) : m(\text{Na}_2\text{SO}_4) : m(\text{K}_2\text{SO}_4) = 72 : 15 : 4 : 4 : 2.5 : 2.5$ 。

1.2 实验方法

1.2.1 植物样品碳化、灰化

将清洗干净的空瓷舟置于马弗炉中,马弗炉温度调至 450 ℃,保温 1 h 后取出,冷却后称重 m_1 ;根据植物样种类,准确称取植物样 2.000~5.000 g(m_2)于烧干之后的瓷舟中,将装满样品的瓷舟置于马弗炉中,马弗炉温度调至 300 ℃,缓慢升温至 300 ℃,过程中微开马弗炉门,使其冒烟,待烟冒尽,关闭马弗炉门,将温度调至 450 ℃,继续缓慢升温至 450 ℃,保温 1 h 后取出,冷却后称重 m_3 。

1.2.2 样品制备及仪器测定

分别称取植物样品灰分 0.100 0 g、基物 0.100 0 g、缓冲剂 0.200 0 g,于多头自动玛瑙磨样机中研磨 2 min 混均,将样品装入两根下电极中,滴入 2 滴含 2%蔗糖的乙醇水溶液[10 g 蔗糖溶于 500 mL 乙醇水溶液($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=1:1$)],90 ℃烘干。上机测定,得出样品中硼、锡含量 c_i 。

结果计算:

$$\omega_i = \frac{m_3 - m_1}{m_2} \times c_i \times 2$$

- ω_i —试样中硼、锡的含量, $\mu\text{g/g}$;
- m_1 —烘干后空瓷舟的重量, g;
- m_2 —称取植物样的重量, g;
- m_3 —灼烧后植物样的重量+空瓷舟的重量, g;
- c_i —上机测定植物样中硼、锡的含量, $\mu\text{g/g}$ 。

1.3 标准系列的配制

固体进样原子发射光谱法测定地球化学样品,常用的标准系列为国家一级合成硅酸盐光谱分析标准物质(表 1),其由人工配制而成,涵盖了高、中、低含量段,可为植物样品的测定建立校准曲线。

表 1 硅酸盐光谱分析标准物质
Table 1 Silicate standard materials for spectrometry

合成硅酸盐光谱分析标准物质	Sn/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	B/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
GBW07701 (GSES I-1)	0.28±0.03	2.1±0.3
GBW07702 (GSES I-2)	0.58±0.05	5.1±0.4
GBW07703 (GSES I-3)	1.1±0.1	10.0±0.6
GBW07704 (GSES I-4)	2.1±0.2	20±1
GBW07705 (GSES I-5)	5.1±0.3	50±2
GBW07706 (GSES I-6)	10±1	100±3
GBW07707 (GSES I-7)	20±1	200±5
GBW07708 (GSES I-8)	50±3	500±12

2 结果与讨论

2.1 称样量的选择

植物样品由于基体差异较大,不适宜直接粉末装样测定,需要将植物样品的基体尽量统一,采用干

法灰化法可实现植物样品基体简单化、归一化。一般植物样品经过灼烧后,所得灰分量一般为原植物样品的 1/10 左右,依据植物样品基体成分的不同,综合考虑植物样品中硼、锡元素的含量,一般建议根茎叶类植物样称样量适宜为 2.0 g(精确至 0.001 g),粮食类植物样称样量适宜为 5.000 g(精确至 0.001 g)。

2.2 灰化温度和灰化时间的选择

以 GBW10014 (GSB5)、GBW10016 (GSB7)、GBW10021 (GSB12)、GBW10027 (GSB18)、GBW10052(GSB30)为研究对象,讨论灰化温度、时间的影响^[18-19]。

灰化温度对植物样品富集倍数影响比较大,实验选择不同的温度考察样品富集倍数的变化,结果如图 1 所示,灰化温度大于 450 ℃时,GSB-5、GSB-12、GSB-18、GSB-30 富集倍数基本稳定;灰化温度大于 550 ℃时,GSB-7 富集倍数基本稳定。灰化温度太高,可能使灰分结成硬块,造成灰分与缓冲剂难以充分混匀,另一方面,高温可能会使易挥发元素 B 挥发损失,因此选取适宜的灰化温度为 450 ℃。

采取同样实验过程,考察灰化时间对富集倍数的影响,结果如图 2 所示,灰化时间对植物样富集倍数影响不大,当灰化时间达 40 min 以上时,富集倍数基本恒定。为了保证样品灰化彻底,本实验选择的灰化时间为 60 min。

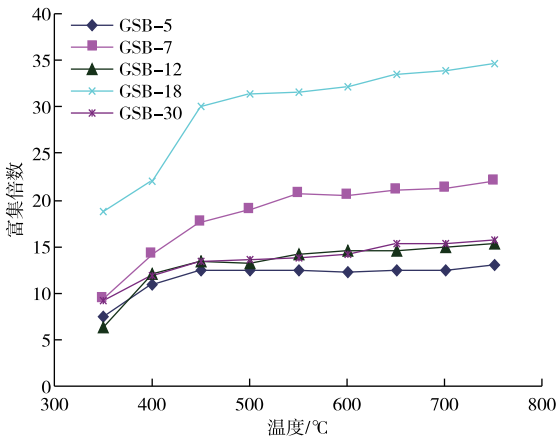


图 1 灰化温度对富集倍数的影响
Figure 1 Effects of ashing temperature on enrichment factor.

2.3 样品与缓冲剂比例的选择

固体发射光谱法测定硼、锡所采用的缓冲剂对分析结果影响较大^[20],本实验继续采用缓冲剂法。

由于植物样品基体比较单一,适当加入一定量的基准物可使样品组分更趋于一致,同时使样品组

分与标准系列组分趋于一致,有利于提高分析准确度和改善精密度。经实验选择的样品、基物、缓冲剂比例为 1:1:2。

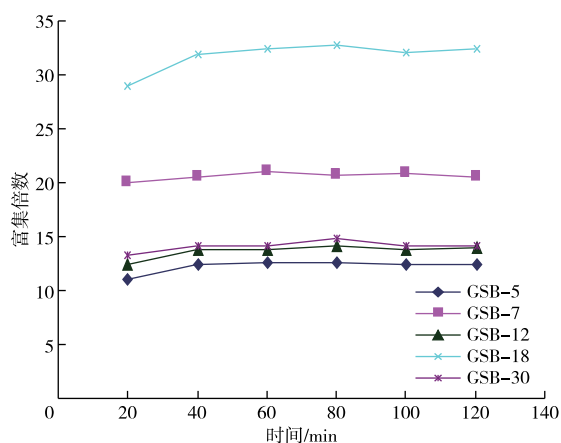


图 2 灰化时间对富集倍数的影响

Figure 2 Effects of ashing time on enrichment factor.

2.4 内标元素与分析线对的选择

在固体发射光谱法进行定量分析中,采用内标法,可以避免由于光源波动、基体干扰以及人为操作造成的影响,从而提高分析结果的准确度和精密度。实验中所选内标元素应与分析元素的蒸发行为基本一致,并且所选内标线不受基体组分中其他元素谱线的干扰。目前,固体发射光谱法测定 B、Sn 常用的内标元素有 Ge、Cd、Bi 等。通过实验,本法以元素 Ge 作为测定 B、Sn 的内标元素,选取标准系列中 7 级标准与缓冲剂磨匀后装入电极摄谱,并绘制蒸发曲线,实验结果如图 3 所示,Ge 和 B、Sn 的蒸发行为基本一致,而且 35 s 之前已基本蒸发完全。经实验所选择的被测元素的分析线对为 B(249.77 nm)/Ge(270.96 nm)、Sn(283.999 nm)/Ge(270.96 nm)。

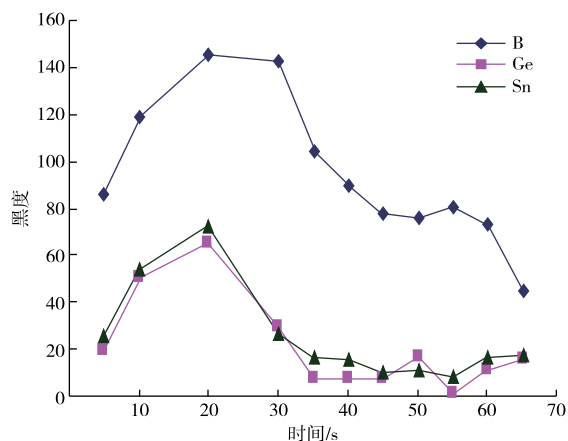


图 3 元素蒸发曲线

Figure 3 Element evaporation curve.

2.5 截取曝光时间的选择

固体发射光谱法中截取曝光技术的应用至关重要。选取标准系列中 8 级标准与缓冲剂磨匀后以不同曝光时间摄谱,并以曝光时间与各元素的黑色度值作图(图 4),结果表明,曝光时间在 20 s 之前,Ge、B、Sn 的黑色度值增加明显,20~35 s 黑色度值比较稳定,35 s 之后背景加深明显,由于扣背景过度反而使黑色度值下降。因此,选择的合理曝光时间为 35 s。

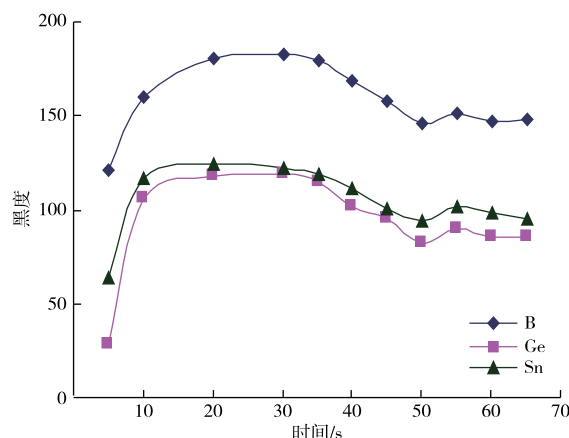


图 4 元素曝光时间的选择

Figure 4 Element exposure time.

2.6 标准曲线

按照拟定的实验方法,采用合成硅酸盐标准物质,在最佳的工作条件下,随同样品建立标准曲线。光电摄谱分别测定内标线和分析线黑度,并自动扣除相应的背景黑度,用样条函数插值法拟合标准曲线,B 和 Sn 的拟合标准曲线如图 5 和 6 所示,标准曲线相关系数 R^2 值均大于 0.999。

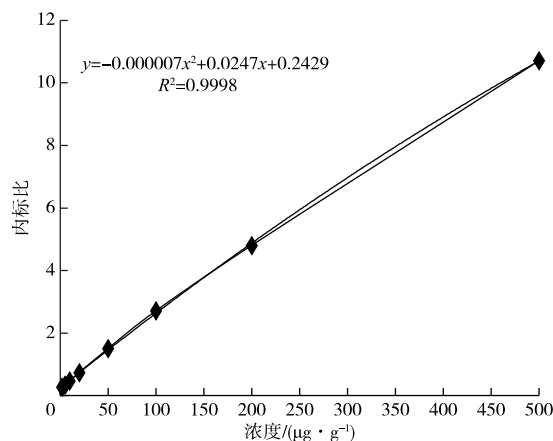


图 5 硼元素标准曲线

Figure 5 Boron standard curve.

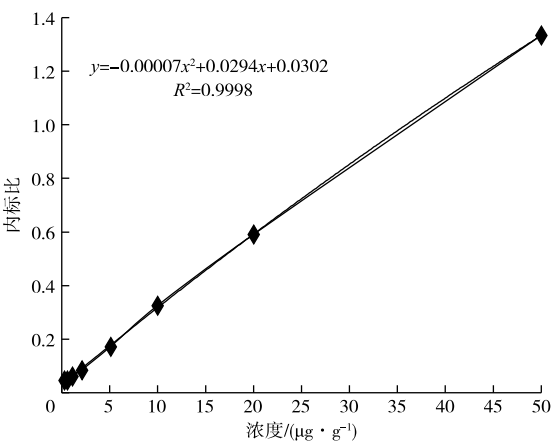


图 6 锡元素标准曲线

Figure 6 Tin standard curve.

2.7 方法质量参数

2.7.1 检出限

在本文选择的实验条件下,以基准物与缓冲剂 1 : 1 混匀作为空白样品,平行分析 12 次,结果见表 2,以 12 次测定结果标准偏差的 3 倍计算得到灰分分析的检出限为 B 0.04 $\mu\text{g/g}$ 、Sn 0.019 $\mu\text{g/g}$,样品检测下限为 B 0.12 $\mu\text{g/g}$ 、Sn 0.06 $\mu\text{g/g}$ 。

2.7.2 准确度、精密度实验

用建立的方法测定国家一级植物样标准物质中 B 和 Sn 的含量,每个样品平行分析 12 次,结果见表 3 和 4。对于茎叶类植物,准确度和精密度基本满足要求;而对于籽食类植物样,其富集倍数受灰化温度的影响比较大,由于马弗炉炉内温度不均匀,致使样品富集程度不一致,分析精密度有待提高。

表 2 方法检出限

Table 2 Method detection limit($n=12$)					/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)			
测定元素	测定值				S	灰分检出限(3S)	方法检出限(富集系数 10)	检测下限
B	0.9	1.0	1.2	1.1	0.14	0.42	0.04	0.12
	1.1	0.8	1.1	1.2				
	0.9	1.3	1.1	1.1				
Sn	0.45	0.51	0.52	0.53	0.064	0.19	0.019	0.06
	0.50	0.41	0.63	0.43				
	0.55	0.55	0.59	0.49				

表 3 硼元素分析结果

Table 3 Detection results of boron($n=12$)								
样品	$\omega_{\text{B}}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$				平均值	认定值	RE/%	RSD/%
	测定结果							
GSB-1	1.19	1.15	0.90	0.89	1.01	0.92	9.6	13
	1.17	0.87	1.18	0.98				
	0.87	1.08	0.96	0.87				
GSB-2	0.48	0.63	0.49	0.54	0.54	(0.55)	-0.9	11
	0.63	0.52	0.46	0.49				
	0.57	0.54	0.55	0.63				
GSB-5	22.2	21.6	18.2	21.2	20.8	19.6	6.1	5.6
	21.0	21.4	20.3	19.6				
	20.7	21.0	22.3	20.0				
GSB-6	24.7	27.3	22.0	29.4	26.0	25.0	4.1	10
	26.9	29.1	28.9	24.8				
	24.0	26.2	21.3	27.8				
GSB-7	12.5	12.5	12.8	13.6	13.8	14.0	-1.5	9.1
	12.9	11.9	14.7	15.9				
	14.6	14.8	14.9	14.4				
GSB-11	31.2	33.0	26.9	26.2	29.7	32	-7.3	8.9
	27.4	30.98	28.34	28.32				
	26.4	31.9	32.8	32.4				
GSB-12	25.2	24.6	19.4	17.3	21.3	21	1.4	12.3
	21.7	19.4	20.5	22.8				
	19.3	25.1	19.3	21.0				
GSB-21	0.90	0.86	0.77	0.80	0.88	0.94	-5.9	12.1
	0.77	0.95	0.82	1.06				
	1.09	0.85	0.82	0.91				

续表 2

样品	$\omega_{\text{B}}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$				平均值	认定值	$RE/\%$	$RSD/\%$
	测定结果							
GSB-22	1. 21	1. 16	1. 26	1. 28	1. 12	1. 06	5. 8	13
	1. 37	1. 04	1. 06	1. 02				
	1. 13	1. 1	0. 99	0. 84				
GSB-26	30. 1	30. 4	33. 7	29. 5	34. 6	32	7. 9	11
	40. 7	35. 8	31. 8	39. 1				
	34. 7	34. 4	36. 6	38. 1				
GSB-30	12. 9	14. 7	12. 7	11. 1	12. 7	14. 1	—10	9. 5
	10. 5	14. 1	12. 1	13. 7				
	12. 5	12. 0	13. 4	12. 6				

注:括弧内的数据为参考值,下同。

表 4 锡元素分析结果

Table 4 Detection results of tin($n=12$)

样品	$\omega_{\text{Sn}}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$				平均值	认定值	RE/%	RSD/%
	测定结果							
GSB-11	3.77	3.83	3.86	4.26	3.83	3.8	0.79	7.2
	4.15	3.73	3.91	3.88				
	4.11	3.73	3.46	3.29				
GSB-12	0.18	0.13	0.15	0.16	0.16	(0.2)	-20	11
	0.15	0.16	0.16	0.14				
	0.19	0.18	0.17	0.17				
GSB-19	0.083	0.079	0.076	0.078	0.072	(0.10)	-28	16
	0.074	0.075	0.072	0.054				
	0.093	0.065	0.057	0.059				
GSB-26	0.092	0.055	0.073	0.077	0.082	(0.10)	-18	18
	0.066	0.088	0.083	0.098				
	0.087	0.11	0.067	0.09				
GSB-30	0.11	0.13	0.17	0.20	0.16	(0.17)	-5.9	15
	0.18	0.16	0.17	0.18				
	0.19	0.16	0.14	0.17				

3 结论

方法以干法灰化方式处理植物样品,达到了样品富集和保持基体成分一致的效果。应用一米光栅全谱发射光谱法,在优化仪器条件下,以最佳的缓冲剂成分配比、适宜的内标元素,应用 8 个国家一级合成硅酸盐光谱分析标准物质合成校准曲线,降低了基体干扰,方法经过国家一级标准物质验证,测定结果与认定值基本一致,实现了植物样品中元素硼和锡的准确分析。植物样品采取低温灰化,实现了样品高度富集,实现了基体成分更加简单,确保了易挥发元素硼不损失或极低损失;采用与硼和锡元素蒸发行为一致的元素 Ge 作为内标元素,可有效校正基体效应和仪器信号产生的漂移,提高分析结果的准确度;实验过程中避免使用大量有毒有害化学试剂,实现了绿色分析,拓展了植物样品中多元素分析方法;通过标准物质验证,元素硼的分析结果较好,元素锡对于接近检测下限的值,方法准确度和精密

度均较差,同时,国家一级标准物质植物样品中锡有认定值的标准样品较少,缺乏较大分析样本验证该方法的有效性。

参考文献

- [1] 刘向磊,孙文军,任彧仲,等.微波消解-混合模式电感耦合等离子体质谱法测定土壤或沉积物中银、锡、硼[J].质谱学报,2022,43(4):522-531.
LIU Xianglei, SUN Wenjun, REN Yuzhong, et al. Determination of silver, tin and boron in soil or sediment samples with microwave digestion by mixed mode inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2022, 43(4):522-531.
- [2] 吕康,李优琴,倪晓璐,等.超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定土壤中 18 种元素[J].中国无机分析化学,2023,13(2):123-128.
LYU Kang, LI Youqin, NI Xiaolu, et al. Determination of eighteen elements in soil by inductively coupled

- plasma optical emission spectrometry with super microwave digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(2): 123-128.
- [3] 张安丰, 陈菊, 郑松. 电感耦合等离子体发射光谱法测定高油脂和非油脂类植物中钾和磷样品前处理方法研究[J]. 岩矿测试, 2023, 42(1): 146-155.
ZHANG Anfeng, CHEN Ju, ZHENG Song. Pretreatment method for determination of kalium and phosphorus in high oil and grease and non-oil plant samples by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(1): 146-155.
- [4] 乔爱香, 曹磊, 江冶, 等. 干法灰化和微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定植物样品中 22 个主微量元素[J]. 岩矿测试, 2010, 29(1): 29-33.
QIAO Aixiang, CAO Lei, JIANG Ye, et al. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometric determination of 22 major and minor elements in plant samples with sample pretreatment methods of dry ashing and microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(1): 29-33.
- [5] 刘亚轩, 李晓静, 白金峰, 等. 植物样品中无机元素分析的样品前处理方法和测定技术[J]. 岩矿测试, 2013, 32(5): 681-693.
LIU Yaxuan, LI Xiaojing, BAI Jinfeng, et al. Review on sample pretreatment methods and determination techniques for inorganic elements in plant samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(5): 681-693.
- [6] 蔡展帆, 张佩霞, 章锦涵, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定食品中锡含量的方法研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(16): 5391-5397.
CAI Zhanfan, ZHANG Peixia, ZHANG Jinhan, et al. Research on determination of tin in food by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy with microwave digestion[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(16): 5391-5397.
- [7] 金倩, 李晓敬, 陈庆芝, 等. 碱熔-强酸型阳离子交换树脂分离-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中硼 锗 钼 锡 碘 钨[J]. 冶金分析, 2020, 40(7): 52-59.
JIN Qian, LI Xiaojing, CHEN Qingzhi, et al. Determination of boron, germanium, molybdenum, tin, iodine and tungsten in geological samples by alkaline fusion-strong acid cation exchange resin separation-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(7): 52-59.
- [8] 王顺祥, 龚仓, 吴少青, 等. 固体进样-CCD 光电直读发射光谱法测定地球化学样品中微量银、硼和锡[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(8): 863-868.
WANG Shunxiang, GONG Cang, WU Shaoqing, et al. Determination of trace silver, boron and tin in geochemical samples by CCD optical direct-reading emission spectrometer with solid injection[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(8): 863-868.
- [9] 谭龙奇. 直接滴加液体缓冲剂 CCD-I 型发射光谱仪测定土壤中银锡[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(2): 39-41.
TAN Longqi. Determination of Ag, Sn in soil by direct addition of liquid buffer CCD-I emission spectrometer[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(2): 39-41.
- [10] 李小辉, 孙慧莹, 于亚辉, 等. 交流电弧发射光谱法测定地球化学样品中银锡硼[J]. 冶金分析, 2017, 37(4): 16-21.
LI Xiaohui, SUN Huiying, YU Yahui, et al. Determination of silver, tin and boron in geochemical sample by alternating current (AC) arc emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(4): 16-21.
- [11] 赵一霖, 霍霏霖, 李吉龙, 等. 超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱/质谱法高效测定不同基质食品中 27 种矿物质元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(10): 2404-2410.
ZHAO Yilin, HUO Peilin, LI Jilong, et al. Determination of 27 elements in different food matrix by super microwave digestion coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry/mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(10): 2404-2410.
- [12] AMMAR A S A, REITZNEROVÁ E, BARNES R M. Determination of boron in biological samples [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2000, 244(2): 267-272.