

实验技术与方法

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2019.02.014

液体阴极辉光放电原子发射光谱法测定 盐矿中的 K、Ca、Na、Mg

俞洁¹, 张志超¹, 陆泉芳^{1,2*}, 朱淑雯¹, 张晓敏¹, 王星¹, 杨武¹

(1. 甘肃省生物电化学与环境分析重点实验室 西北师范大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730070;
2. 西北师范大学 学报编辑部, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 以铂针尖为阳极, 毛细管顶端溢出的液体为阴极, 建立了一种新型的液体阴极辉光放电原子发射光谱(LCGD-AES)分析检测系统。利用该系统同时测定了格尔木化肥厂盐矿中 K、Ca、Na 和 Mg 的含量。研究了放电电压、溶液流速、电解质种类、溶液 pH 值、干扰物对发射强度的影响, 同时与离子色谱(IC)的测量结果进行比较。结果表明, 在放电电压 650 V、溶液流速 3 mL·min⁻¹、pH 1.0 的 HNO₃ 作为电解液时, K、Ca、Na 和 Mg 的检出限(LOD)分别为 0.100 0、0.048 0、0.002 4 和 0.003 9 mg·L⁻¹, 相对标准偏差(RSD)分别为 0.57%、1.8%、0.94% 和 1.8%。LCGD-AES 对盐矿中 K、Ca、Na、Mg 的测试结果与 IC 的测定结果基本一致, 样品回收率为 95.4%~108%。

关键词: 液体阴极辉光放电(LCGD); 原子发射光谱(AES); 盐矿; 金属元素; 高灵敏检测

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2019)02-0213-06

Simultaneous Determination of K, Ca, Na and Mg in Salt Mine by Liquid Cathode Glow Discharge - Atomic Emission Spectrometry

YU Jie¹, ZHANG Zhi-chao¹, LU Quan-fang^{1,2*}, ZHU Shu-wen¹, ZHANG Xiao-min¹,
WANG Xing¹, YANG Wu¹

(1. Key Lab of Bioelectrochemistry and Environmental Analysis of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China; 2. Editorial Department of the University Journal, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: In this study, a liquid cathode glow discharge - atomic emission spectrometry (LCGD - AES) was developed for the simultaneous determination of K, Ca, Na and Mg in salt mine of Geermu, in which needle-like Pt was served as anode and overflowing electrolyte from a quartz capillary acted as the liquid cathode. The effects of discharge voltage, solution flow rate, supporting electrolyte, solution pH and interfering matrix components on the emission intensity were investigated in detail. The results were compared with those by ion-chromatography (IC). The optimum conditions were as follows: discharge voltage: 650 V, flow rate: 3 mL·min⁻¹ and supporting electrolyte: pH 1.0 HNO₃. The detection limits (LODs) for K, Ca, Na and Mg were 0.100 0, 0.048 0, 0.002 4 and 0.003 9 mg·L⁻¹, respectively. The relative standard deviations (RSDs) were 0.57%, 1.8%, 0.94% and 1.8%, respectively. The results obtained by LCGD - AES were consistent with those by IC, and the recoveries for the analytes were in the range of 95.4% - 108%.

Key words: liquid cathode glow discharge (LCGD); atomic emission spectrometry (AES); salt mine; metal elements; high sensitive detection

盐矿是一种天然矿物资源, 含有许多有用成分, 如 K、Ca、Na 和 Mg 等, 常作为原料在工业、农

收稿日期: 2018-09-07; 修回日期: 2018-10-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21567025, 21864022, 21367023); 甘肃省自然科学基金资助项目(17JR5RA077, 17JR5RA075)

* 通讯作者: 陆泉芳, 副编审, 研究方向: 原子发射光谱分析和等离子体化学, E-mail: luqf@nwnu.edu.cn

业、化肥和医药领域使用^[1]。在开采之前,检测盐矿中的金属元素对其实际应用尤为重要。传统的盐矿中金属元素的检测方法有原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等^[2],但这些方法所使用的仪器设备体积较大、价格昂贵、操作复杂、耗能较高,导致其只能在实验室中使用。为了满足野外现场实时、在线、高灵敏、快速检测的要求,发展低成本、小型化、便携式的仪器已成为分析化学研究的热点^[3-4]。

近年来兴起的电解液大气压阴极辉光放电原子发射光谱(ELCAD-AES)技术为低成本、微型化的金属元素在线检测仪的开发提供了新思路^[5-6]。与其他技术相比,ELCAD-AES不仅具有低能耗(功率<100 W)、低或无气体消耗、无需真空环境及雾化器等优点,而且装置小型便携、成本低廉、操作简单,同时还可实现原位、实时、在线和多元素同时定性或定量分析^[3,5,7],因而在环境、食品安全、生物医学等领域金属离子检测方面具有广阔的应用前景^[3-8]。

ELCAD由Cserfalvi等首次提出并用于金属元素的分析检测^[9-10]。其基本原理为:以流动的溶液作为放电阴极,以金属棒或丝作为放电阳极,当两极间施加足够高的电压时,阴极液体被击穿而产生辉光放电等离子体,利用光谱仪探测等离子体的发射光谱即可获得溶液中金属元素的种类和浓度,从而实现金属元素的分析检测^[5-7,9-10]。为了解决ELCAD初始装置体积大、样品消耗多、产生的等离子体稳定性差、检出限高等问题,许多研究小组对其放电装置进行了改进,主要包括溶液阴极辉光放电(SCGD)^[11-12]、液体进样-大气压辉光放电(LS-APGD)^[13-14]、直流大气压辉光放电(DC-APGD)^[15-16]、交流电解液大气压液体放电(AC-EALD)^[17-18]、液体电极等离子体(LEP)^[19-20]等。此外,许多小组还研究了ELCAD的等离子体激发原理和作用机理^[5]。也有文献对激发源^[3-7]进行了综述。同时,上述方法在水体、环境、食品、医学等领域实际样品金属元素的分析检测中得到了应用^[8,12,14,17-18]。

基于ELCAD的原理,本小组通过改进实验装置,以针尖铂丝为阳极,毛细管顶端溢出的液体为阴极,构建了一种新的液体阴极辉光放电原子发射光谱(LCGD-AES)系统,并采用该系统对格尔木盐矿中K、Ca、Na和Mg的含量进行检测,详细研究了放电电压、溶液流速、电解质种类、溶液pH值、干扰等对发射强度的影响,并与离子色谱(IC)的测试结果进行了比较。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

DH 1722-6型高压直流电源(北京大华无线电仪器厂),内置电压表和电流表,提供电压0~1 000 V,电流0~0.5 A;YZ1515X型蠕动泵(河北保定兰格恒流泵有限公司);Omni-λ500型单色仪(1 800 grooves/mm,北京Zolix仪器公司),波长范围为200~800 nm,光谱分辨率为0.05 nm。

HNO₃、HCl、H₂SO₄(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);K、Ca、Na、Mg的单元素标准溶液(国家标准物质中心)。用pH 1.0的HNO₃配制K、Ca、Na、Mg储备溶液;条件优化时所用金属元素溶液的质量浓度均为5 mg·L⁻¹。

盐矿取自格尔木天福源化肥有限公司,称取1 g盐矿样品用pH 1.0的HNO₃溶解,过滤,调至pH 1.0,并用pH 1.0的HNO₃定容至1 000 mL。将样品稀释100倍用于测定K,稀释10倍用于测定Na和Mg,Ca测定时无需稀释。

1.2 实验装置及分析方法

液体阴极辉光放电装置与文献^[21-22]相同。如图1所示,整套仪器的尺寸为:70 cm×50 cm×30 cm。以自制的封存在石英管中的铂针(直径为0.5 mm,针尖露出石英的长度为1 mm)为放电阳极,毛细管上端溢出的待测样品溶液为阴极,样品溶液在蠕动泵带动下通过石英毛细管传送。为使毛

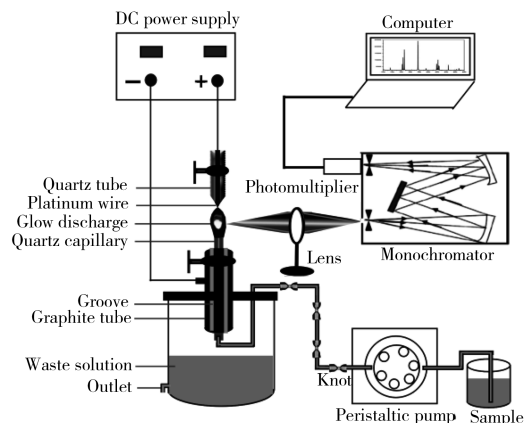


图1 实验装置示意图

Fig 1 Schematic diagram of the experiment setup

细管溢出的溶液平稳, 需要在蠕动泵的橡胶管上打结。毛细管溢出液与铂针尖端接触, 之后流下与穿入毛细管的石墨管接触, 石墨管与电源负极相连, 从而使电路导通。毛细管上端和铂丝尖端之间的垂直间隙为 2 mm, 毛细管露出石墨管的垂直距离为 3 mm。在大气压空气环境中, 于两极间施加足够高电压, 溶液被高能电子激发产生辉光放电等离子体, 用石英透镜聚焦辉光到单色仪狭缝, 通过光电倍增管和光子计数器检测等离子体的光谱信号强度。

2 结果与讨论

2.1 发射光谱

图 2 为 LCGD - AES 在 200 ~ 800 nm 的典型发射光谱。HNO₃ 空白溶液 (pH 1.0) 发射光谱的 306.0 ~ 309.0 nm 波段属于 OH ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) 谱带^[17] (图 2A), 由水分子被电子轰击电离而产生^[21]; 由于放电在大气压空气环境中进行, 使得 315.0 ~ 406.0 nm 处产生 N₂ 的分子带谱 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$); 486.1 和 656.3 nm 处分别为 H _{β} 和 H _{α} 的原子线^[21-22]。此外, 在 589.1 和 589.8 nm 处出现 Na I 的谱线, 说明空白样品仍含有微量的 Na⁺。

图 2B 为格尔木盐样品溶液的发射光谱。可以看出, 除与空白相同的发射谱线外, 还产生了新的谱线。766.6、770.1 nm 处为 K I 的发射线, 422.8 nm 处为 Ca I 的发射线, 589.1、589.8 nm 处为 Na I 的发射线, 279.7、285.4、518.5 nm 处为 Mg I 的发射线。由于 K I 在 766.6 nm 处、Na I 在 589.1 nm 处、Mg I 在 285.4 nm 处的发射强度均大于相应的其他波长处的发射强度, 且这些谱线孤立, 无其他发射线的干扰, 因此, 选择 766.6、422.8、589.1、285.4 nm 分别作为 K I、Ca I、Na I、Mg I 的谱线进行定量分析。

2.2 条件优化

2.2.1 放电电压对发射强度的影响 在其他条件保持不变的情况下, 考察放电电压对发射强度的影响。结果发现, 随着放电电压从 610 V 增加到 680 V, 各种金属元素的发射强度逐渐增强。这是由于随着放电电压的升高, 产生的等离子体的能量增加, 从而使得原子激发更充分^[17-18]。当放电电压大于 680 V 时, Pt 阳极变得红热, 且阴极周围的水开始沸腾, 导致等离子体波动。此外, 阴极毛细管也会在高电压下炸裂而损坏^[21-22]。综合考虑放电的稳定性、毛细管和 Pt 电极的使用寿命, 并保证各种金属元素的 RSD < 1.2%, 选择 650 V 作为最佳放电电压。

2.2.2 溶液流速对发射强度的影响 由于流速小于 2.0 mL · min⁻¹ 时, 放电无法进行; 大于 5.5 mL · min⁻¹ 时等离子体波动较大, 信号无法检出, 因此考察了溶液流速为 2.5 ~ 5.5 mL · min⁻¹ 时发射强度的变化。结果发现, 随着流速的增加, K 的发射强度轻微增大, 但 Ca、Na 和 Mg 发射强度均在流速为 3.0 mL · min⁻¹ 时达到最大值。这是因为随着流速的增大, 毛细管顶端溢出的液面上移, 从而使溢出液面的表面积增大, 样品溶液中更多的水及被测元素被激发, 使得发射光谱增强^[17]; 当流速大于 3.0 mL · min⁻¹ 时, 过多的溶液引入, 导致等离子体中存在大量的水蒸气, 它们可能与待测金属结合形成水合离子, 或消耗本该用于激发待测元素的能量, 从而导致元素发射信号强度减弱^[22]。另外, 较高流速下增加的水蒸气还会冷却等离子体。基于以上考虑, 在后续实验中选择最佳流速为 3.0 mL · min⁻¹。

2.2.3 电解质的选择 Mezei 等^[23] 研究发现, ELCAD 体系中的元素发射强度在酸性电解质中比中性盐电解质中更强, 同时酸根离子的种类对元素发射强度也有影响。因此, 本实验考察了 pH 1.0 的 HNO₃、HCl、H₂SO₄ 对 5 mg · L⁻¹ Na、K、Ca、Mg 发射强度的影响, 结果见图 3。可以看出, Na、K、Ca、Mg 的净发射强度随酸根离子种类的不同而存在差异。4 种元素的发射强度遵循 NO₃⁻ > Cl⁻ > SO₄²⁻ 的规律, 这与朱振利等^[17-18] 用 ELCAD 测定的结论一致。这是因为 3 种阴离子的半径大小顺序为 NO₃⁻

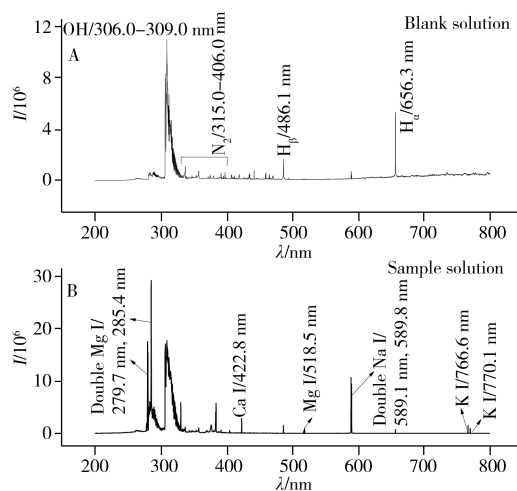


图 2 LCGD - AES 的发射光谱
Fig. 2 Typical LCGD - AES spectra of blank solution (pH 1.0 HNO₃) (A) and salt mine sample solution (adjusted to pH 1.0 with HNO₃) (B)

$< \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$, 由于溶液的导电性随离子半径的减小而增强, 而导电性增强会使电流增大, 功率增大, 从而提高激发能量, 进而提高元素的发射强度。由于 HCl 和 H_2SO_4 会与一些金属离子反应产生沉淀, 而 HNO_3 对更多的元素具有较好的化学稳定性^[21-22], 因此, 选择 HNO_3 作为最优的电解质溶液。

2.2.4 溶液 pH 值的选择 元素的发射强度与电解液的 pH 值有一定关系。实验发现, $\text{pH} > 1.6$ 时, 发射强度较低, 此时辉光放电等离子体十分微弱, 这是因为当 $\text{pH} > 1.6$ 时, 溶液的导电能力较低, 电流较弱, 故功率较低, 激发产生的等离子体较少, 信号强度较弱。 $\text{pH} < 0.8$ 时, 导电能力急剧增大, 功率变大, Pt 针尖因高温而变红热, 阳极周围的溶液开始快速沸腾, 等离子体变得不稳定。图 4 给出了溶液 $\text{pH} 0.8 \sim 1.6$ 时, 各种元素发射强度的变化。可以看出, 随着溶液 pH 值的增大, 元素发射强度逐渐降低, 这是由于随着 pH 值的增大, 溶液的导电能力下降较快, 导致更多的能量集中在气液界面, 增强了对溶液的加热和蒸发而导致能量消耗, 使得测定元素的激发受到抑制^[17,21]。 $\text{pH} 1.0$ 时, K、Ca、Na、Mg 的 RSD 分别为 1.1%、2.8%、0.12%、0.79%, 小于或接近于 $\text{pH} 0.9$ 时的 RSD (K、Ca、Na、Mg 分别为 1.2%、2.7%、0.58%、0.68%)。因此, 选择 $\text{pH} 1.0$ 作为最优的 pH 值。

2.2.5 干扰物质对发射强度的影响 分别将 3% (体积分数) 的甲醇、乙醇、甲酸和乙酸, 以及 10 倍浓度的 K、Ca、Na、Mg 加入单元素标准溶液 (质量浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 用 $\text{pH} 1.0 \text{ HNO}_3$ 作为电解质溶液) 中, 考察 K、Ca、Na、Mg 4 种原子间的互相干扰和有机物 (甲醇、乙醇、甲酸和乙酸) 对发射强度的影响。发现随着干扰物质的加入, K 和 Ca 的发射强度明显下降。而干扰物质对 Na 的发射强度无显著影响。同时, Ca 可以提高 Mg 的发射强度, 但其他干扰物质会降低 Mg 的发射强度。

2.3 性能分析

在最佳实验条件 ($\text{pH} 1.0 \text{ HNO}_3$ 作电解质溶液, 650 V 放电电压, $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 溶液流速, 2 mm 电极间隙) 下评估 LCGD 的分析性能。以谱线强度 (I) 为纵坐标, 金属质量浓度 (C , mg/L) 为横坐标进行线性拟合即得元素定量分析的校准曲线。检出限 (LOD) 由 $\text{LOD} = k\sigma/S$ 计算, 其中, k 为置信系数, 通常 $k = 3$; σ 为空白信号的标准偏差; S 为标准曲线的斜率。表 1 列出了最优测试条件下的功率消耗、校准方程、相关系数、灵敏度、检出限和 RSD。

表 1 LCGD - AES 的分析性能
Table 1 Analytical performance of LCGD - AES

Analytical element	Wavelength (nm)	P (W)	Calibration equation	r^2	S	LOD (mg/L)	RSD* (%)
K	766.6	47	$I = 388\ 330 + 1\ 297\ 850C (0 \sim 10 \text{ mg/L})$	0.997 3	1 297 850	0.100 0	0.57
Ca	422.8	46	$I = -92\ 845 + 302\ 968C (0 \sim 35 \text{ mg/L})$	0.994 1	302 968	0.048 0	1.8
Na	589.1	42	$I = 4\ 110\ 630 + 1\ 718\ 040C (0 \sim 10 \text{ mg/L})$	0.994 0	1 718 040	0.002 4	0.94
Mg	285.4	41	$I = 828\ 159 + 712\ 659C (0 \sim 10 \text{ mg/L})$	0.993 7	712 659	0.003 9	1.8

* 5 mg/L , $n = 10$

从表 1 可以看出, 各元素的功率消耗低于 50 W , K、Ca、Na 和 Mg 的 LOD 分别为 $0.100 0$ 、 $0.048 0$ 、 $0.002 4$ 、 $0.003 9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 具有较高的灵敏度和较好的精密度。表 2 列出了本法所测 K、Ca、Na 和 Mg

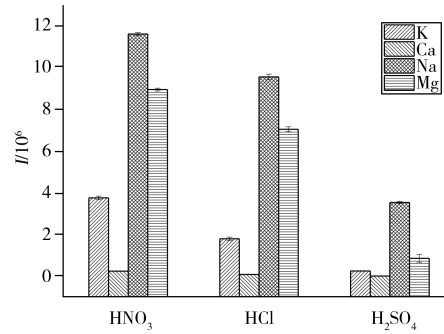


图 3 支持电解液对发射强度的影响
Fig. 3 Effect of supporting electrolyte on emission intensity

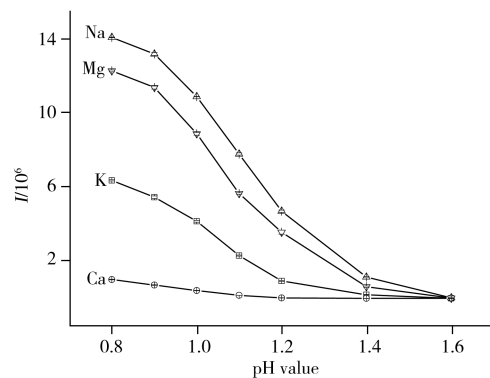


图 4 溶液 pH 值对发射强度的影响
Fig. 4 Effect of solution pH value on emission intensity

的 LOD 与其他类似方法^[8,10-11,15-16,19] 的比较。可以看出, 除 K 的 LOD 值偏高外, LCGD - AES 所测 Ca、Na 和 Mg 的 LOD 值与其他方法基本接近。随着装置的进一步改进和实验条件的优化, 该法对 4 种金属元素的检出限有望进一步降低。

表 2 LCGD - AES 与其他方法检出限的比较

Table 2 Comparison of the LODs obtained by LCGD - AES system and other methods

Methods	LOD(mg · L ⁻¹)				Reference
	K	Ca	Na	Mg	
LCGD - AES	0.100 0	0.048 0	0.002 4	0.003 9	This work
LS - APGD	0.004 6	0.049	0.000 37	0.007 8	[8]
ELCAD	0.2	0.4	0.06	0.8	[10]
SCGD	0.013	0.023	0.000 8	0.019	[11]
APGD	0.004	0.09	0.002	0.04	[15]
DC - APGD	0.004	0.36	0.002	0.10	[16]
CD	-	1.0	-	1.0	[19]

在固定各金属元素激发波长的条件下, 以发射强度作为时间的函数检测放电的稳定性^[24-25]。结果显示, 放电等离子体可在 600 s 内保持稳定。K、Ca、Na 和 Mg 测量 20 次的 RSD 分别为 0.85%、2.4%、0.51% 和 0.65%。说明放电过程具有较好的稳定性^[24-25]。

2.4 实际样品的测定

为了验证方法的可靠性和准确度, 采用 LCGD - AES 测定了青海格尔木盐矿中 K、Ca、Na 和 Mg 的含量, 并与离子色谱(IC)的测试结果进行了比较。从表 3 可以看出, 本法与 IC 的测定结果基本一致。采用标准加入法研究了 LCGD - AES 对样品的回收率, 得到 K、Ca、Na 和 Mg 的回收率分别为 108%、95.4%、98.5% 和 103%, 说明本方法具较好的准确性, LCGD - AES 可用于盐矿中多种金属元素的同时测定。

采用 *t* 检验法比较了 LCGD - AES 与 IC 分析方法的一致性, 结果列于表 3。可以看出, Ca 和 Na 的测定结果存在显著差异, 具体原因有待进一步分析。K 和 Mg 的测试结果吻合较好, 表明 LCGD - AES 对 K 和 Mg 的测量结果准确、可靠。

表 3 LCGD - AES 和 IC 方法测定结果的比较和统计分析

Table 3 Measurement results and statistics comparison analysis of K, Ca, Na and Mg in real salt mines by LCGD - AES and IC

Element	This work(mg · g ⁻¹)	IC(mg · g ⁻¹)	Recovery* (%)	<i>t</i> (<i>p</i>) values
K	108.69 ± 0.13	104.68 ± 0.12	108	1.08(0.34)
Ca	1.89 ± 0.06	2.29 ± 0.01	95.4	6.13(0)**
Na	60.55 ± 2.36	57.01 ± 0.76	98.5	3.35(0.0005)**
Mg	73.67 ± 1.09	73.59 ± 0.53	103	0.16(0.52)

* 1 mg · L⁻¹, *n* = 10; ** the values of *t*_{95%} > 2.78 (with a confidence interval of 95%) and *p* < 0.05 indicated that there were significant difference between IC and LCGD - AES

3 结 论

利用新构建的液体阴极辉光放电原子发射光谱(LCGD - AES)系统测定了格尔木盐矿中 K、Ca、Na 和 Mg 的含量, 该法检出限低、精密度好, 测试结果与离子色谱(IC)基本一致, 样品回收率为 95.4% ~ 108%。与 ICP - MS、ICP - AES 和 AAS 相比, LCGD - AES 具有装置小型便携、成本低廉、操作简单、放电稳定性好、能耗低等优点, 同时还可实现原位、实时、在线和多元素的定量分析。与 ELCAD 相比, 本装置无需储液池, 所需样品量更少; 以铂针尖为阳极, 可以减小溶液的加热溅射, 提高激发效率; 在蠕动泵上打结可增加放电的稳定性。LCGD - AES 是一种可供选择的非常有前景的分析技术, 随着仪器的进一步研发, 有望用于溶液中金属元素的高灵敏检测。

参考文献:

[1] Shadrin N, Zheng M P, Oren A. *Chin. J. Oceanol. Limnol.*, 2015, 33(6): 1349 - 1353.

- [2] Yang S X, Lu Q F, Sun D X, Zhang H T, Zheng J D, Yu J. *J. Instrum. Anal.* (杨恕修, 陆泉芳, 孙对兄, 张海涛, 郑继东, 俞洁. 分析测试学报), **2016**, 35(6): 662–667.
- [3] He Q, Zhu Z L, Hu S H. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **2014**, 49(3): 249–269.
- [4] Pohl P, Jamroz P, Swiderski K, Dzimitrowicz A, Lesniewicz A. *Trends Anal. Chem.*, **2017**, 88: 119–133.
- [5] Mezei P, Cserfalvi T. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **2007**, 42(6): 573–604.
- [6] Zheng P C, Wang H M, Li J Q, Han H Y, Xi X Q, Chu Y N. *Spectrosc. Spectral Anal.* (郑培超, 王鸿梅, 李建权, 韩海燕, 席晓琴, 储焰南. 光谱学与光谱分析), **2010**, 30(7): 1948–1951.
- [7] Zhang Z, Wang Z, Zou H J, Shi Y. *Chin. J. Anal. Chem.* (张真, 汪正, 邹慧君, 施鹰. 分析化学), **2013**, 41(10): 1606–1613.
- [8] Greda K, Jamroz P, Dzimitrowicz A, Pohl P. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2015**, 30(1): 154–161.
- [9] Cserfalvi T, Mezei P, Apai P. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1993**, 26(12): 2184–2188.
- [10] Cserfalvi T, Mezei P. *J. Anal. At. Spectrom.*, **1994**, 9(3): 345–349.
- [11] Webb M R, Andrade F J, Gamez G, McCrindle R, Hieftje G M. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2005**, 20(11): 1218–1225.
- [12] Webb M R, Andrade F J, Hieftje G M. *Anal. Chem.*, **2007**, 79(20): 7807–7812.
- [13] Marcus R K, Quarles C D, Jr Barinaga C J, Carado A J. *Anal. Chem.*, **2011**, 83(7): 2425–2429.
- [14] Shaltout A. *Microchim. Acta*, **2006**, 155(3/4): 447–452.
- [15] Jamroz P, Pohl P, Zyrnicki W. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2012**, 27(6): 1032–1037.
- [16] Gręda K, Jamróz P, Pohl P. *Talanta*, **2013**, 108(8): 74–82.
- [17] Huang R M, Zhu Z L, Zhang H T, Liu Z F, Zhang S C, Hu S H. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2011**, 26(6): 1178–1182.
- [18] Xiao Q, Zhu Z L, Zhang H T, He H Y, Huang C Y, Hu S H. *Talanta*, **2013**, 106(6): 144–149.
- [19] Wu J, Yu J, Li J, Wang J, Ying Y. *Spectrochim. Acta B*, **2007**, 62(11): 1269–1272.
- [20] Kitano A, Iiduka A, Yamamoto T, Ukita Y, Tamiya E, Takamura Y. *Anal. Chem.*, **2011**, 83(24): 9424–9430.
- [21] Yu J, Yang S X, Sun D X, Lu Q F, Zheng J D, Zhang X M, Wang X. *Microchem. J.*, **2016**, 128: 325–330.
- [22] Yu J, Yang S X, Lu Q F, Sun D X, Zheng J D, Zhang X M, Wang X, Yang W. *Talanta*, **2017**, 164: 216–221.
- [23] Mezei P, Cserfalvi T, Kim H J, Mottaleb M A. *Analyst*, **2001**, 126(5): 712–714.
- [24] Gai R Y, Wang Z, He Y F, Li Q, Zou H J, Zhang G X. *Chin. J. Anal. Chem.* (盖荣银, 汪正, 贺岩峰, 李青, 邹慧君, 张国霞. 分析化学), **2014**, 42(11): 1617–1622.
- [25] Yang C, Wang L, Zhu Z L, Jin L L, Zheng H T, Belshaw N S, Hu S H. *Talanta*, **2016**, 155: 314–320.

(责任编辑: 盛文彦)