

# 三重串联四极杆等离子体质谱法测定激光光纤用超高纯铈螯合物中痕量金属杂质离子

张 衍<sup>1,2</sup>, 潘忠奔<sup>1,2</sup>, 焦鹏冲<sup>1,2</sup>, 居 佳<sup>1,2</sup>, 何 亭<sup>1,2</sup>, 蔡华强<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 四川省新材料研究中心, 四川 成都 610000)

**摘 要:** 该文建立了三重串联四极杆电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS/MS)测定激光光纤用超高纯铈螯合物中14种稀土及4种非稀土痕量金属杂质离子含量的新方法。采用低压密闭湿法消解, 0.1 g样品以1 mL HNO<sub>3</sub>处理30 min即可获得澄清溶液, 实现了样品高效、清洁的前处理。在MS串接检测模式下, 通过优化耐高盐进样系统(HMI)参数获得了低至0.3%的CeO<sup>+</sup>/Ce<sup>+</sup>产率, 并进一步结合氧气及氨气反应池技术充分消除了基体Ce对超痕量La、Pr、Gd、Tb、Dy导致的典型强复合离子干扰和质谱拖尾, 实现了2~3个数量级的干扰程度改善; 基于冷等离子体技术并结合氢气及氦气碰撞反应池技术在高基体浓度下充分消除了Ar对超痕量Ca、Fe导致的同质异素及多原子离子干扰。在优化条件下, 针对6N超高纯铈螯合物中所有杂质元素测定的长期稳定性RSD < 5% (2 h, 4.0 g/L), 加标回收率为92.6%~108%, 方法检出限为0.001 2~0.071 5 μg/g, 表明所建立的方法适用于6N超高纯铈螯合物样品的快速批量分析。

**关键词:** 三重串联四极杆电感耦合等离子体质谱(ICP-MS/MS); 高纯铈螯合物; 激光光纤; 痕量金属杂质离子  
中图分类号: O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2019)03-0307-06

## Determination of Trace Metal Impurities in Ultra-high Pure Cerium Chelate Used for Laser Optical Fiber by ICP-MS/MS

ZHANG Yan<sup>1,2</sup>, PAN Zhong-ben<sup>1,2</sup>, JIAO Peng-chong<sup>1,2</sup>, JU Jia<sup>1,2</sup>, HE Ting<sup>1,2</sup>, CAI Hua-qiang<sup>1,2\*</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;  
2. Sichuan Research Center of New Materials, Chengdu 610000, China)

**Abstract:** A new method of inductively coupled plasma-triple quadrupole mass spectrometry(ICP-MS/MS) was developed for the determination of 14 trace rare earth metal and 4 trace other metal impurities in cerium chelate with ultrahigh purity. 0.1 g sample was digested by low-pressure autoclaves with 1 mL HNO<sub>3</sub> for 30 min at 120 °C. Under the MS/MS detection mode, typical strong poly-atomic and overlapping interferences on La, Pr, Gd, Tb and Dy from the matrix of Ce were fully eliminated (about 2-3 orders of improvement in comparison with conventional detection modes), when the O<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> based dynamic reaction cell(DRC) technique was used and a low ratio of 0.3% for CeO<sup>+</sup>/Ce<sup>+</sup> was accomplished by using the high matrix introduction(HMI) sample introduction system; Similarly, isotopic and poly-atomic interferences on Ca and Fe from Ar under high matrix concentration levels were successfully eliminated by using the cool plasma detection mode plus the H<sub>2</sub> and He based DRC technique. Under the optimized detection conditions, a RSD with long-term stability was less than 5% (2 h, 4.0 g/L), the recoveries of 92.6% - 108% and the detection limits(3s) of 0.001 2 - 0.071 5 μg/g for all of the analytes were obtained, indicating that the method could be applied in the rapid batch analysis of cerium chelate with 6N purity.

**Key words:** inductively coupled plasma-triple quadrupole mass spectrometry(ICP-MS/MS); high pure cerium chelate; laser optical fiber; trace metal impurities

高挥发性稀土有机螯合物的气相掺杂技术(Chelate-precursor doping technique, CPDT)是制备高功率激光光纤的一种具有实用前景的新技术, 相比传统的稀土卤化物掺杂技术可实现更高浓度的元素掺

收稿日期: 2018-08-23; 修回日期: 2018-10-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21702194); 中国工程物理研究院化工材料研究所科技创新基金(KJGX-201502)

\* 通讯作者: 蔡华强, 博士, 副研究员, 研究方向: 高能激光功能材料, E-mail: caihuaqiang@caep.cn

杂<sup>[1-2]</sup>。四(2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮)铈(IV)螯合物(Ce(TMHD)<sub>4</sub>)是一种非常有效的气相铈掺杂源, 通过铈的掺杂可显著降低激光光纤使用过程中的光暗化效应, 提高光纤输出激光的功率稳定性<sup>[3]</sup>, 对高功率激光光纤的研制极其重要。为尽可能降低光纤长光程导致的吸收损耗风险, 通常要求稀土螯合物具有较高的纯度, 因此对典型稀土和非稀土杂质离子的总量控制有严格的要求<sup>[4-5]</sup>, 需借助必要的分析手段以实现超痕量杂质离子的有效监控。

由于铈具有丰富的光谱发射谱线及多质量同位素特征, 采用常规甚至高分辨模式的电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)或电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)均难以满足4N以上高纯铈化合物的直接纯度分析要求<sup>[6-10]</sup>, 尤其对于测试中受铈基体干扰严重的La、Pr、Tb、Gd、Dy等待测元素, 其准确分析通常需结合微柱分离等基体分离技术, 使得分析过程繁琐、费时<sup>[11-14]</sup>。三重四极杆电感耦合等离子体质谱(ICP-QQQ或ICP-MS/MS)是近年来出现的无机质谱新技术, 其巧妙地结合了质量筛选和质量转移碰撞/反应池技术而展现出独特的化学高分辨能力, 为解决强复合离子质谱干扰提供了一种非常有效的技术途径, 已有报道采用ICP-MS/MS分别实现了5N高纯氧化钕<sup>[11]</sup>和氧化钆<sup>[15]</sup>中稀土杂质离子的直接纯度分析。

本文采用ICP-MS/MS技术, 结合耐高盐进样系统(High matrix introduction, HMI)的气溶胶稀释功能所具有的氧化物产率抑制能力, 优化了仪器参数和多碰撞/反应池模式, 首次实现了6N超高纯四(2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮)铈(IV)螯合物(Ce(TMHD)<sub>4</sub>)中14种超痕量稀土杂质离子以及Ca、Fe、Cu、Zn 4种典型非稀土杂质离子的直接测定, 相关研究尚未见报道。该方法为激光光纤用6N超高纯铈化合物提供了高效快捷的杂质检测手段, 对产品的质量控制在具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

8800 ICP-MS/MS(美国Agilent公司), 配x型透镜系统(x-lens)、镍采样锥和截取锥、玻璃同心雾化器及耐高盐进样系统(HMI); 硝酸(超痕量金属级, ULTREX<sup>®</sup> II, J. T. Baker, USA); 实验用水(电阻率18.2 MΩ·cm)由Elga Purelab Ultra(England)纯水机制得; 实验所用器皿为PFA、FEP或PET材质, 使用前经30%硝酸浸泡过夜后以超纯水反复洗涤。

6N高纯Ce(TMHD)<sub>4</sub>为实验室自制; 14种稀土元素混合标准储备液(10 mg/L, 含Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu), 以及Cs、Ca、Fe、Cu、Zn等单元素标准储备液(1 000 mg/L)均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。

### 1.2 样品前处理

准确称取约0.1 g(精确至0.000 1 g) Ce(TMHD)<sub>4</sub>粉末样品于PFA消解罐中, 缓慢加入1.0 mL硝酸(超痕量金属级, 68%)并密闭, 在电热板上于120 ℃加热30 min直至样品溶解完全, 待冷却后转移至50 mL容量瓶中并用2% HNO<sub>3</sub>定容, 随带流程空白。

### 1.3 ICP-MS/MS 仪器参数

经优化后的ICP-MS/MS仪器主要测定参数如表1所示, 实验中根据表中设置仪器参数对样品进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理条件优化

2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮的金属配合物均具有较低的挥发温度, 因此为避免敞口加热导致其挥发损失, 样品需带压密闭消解。对于四价铈化合物(如氧化铈)的分析, 通常需加入大量过氧化氢以将铈由四价还原为三价而加速溶解过程, 而在本研究中, 发现2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮配体在酸分解过程中自身具备还原效应, 可实现对Ce<sub>4</sub><sup>+</sup>的原位还原(配体颜色由深棕色变为无色), 因此无需额外引入还原剂, 显著降低了来自消解试剂的污染风险。另外, 为尽可能降低流程空白, 对试剂用

表1 ICP-MS/MS 工作参数

Table 1 Operating parameters of ICP-MS/MS

Parameters	Unit	Values
Plasma RF power	W	1 550
Sampling depth	mm	8.0
Carrier gas flow rate	L/min	0.6
Dilution gas flow rate	L/min	0.5
Extract 1 voltage	V	0.0
Extract 2 voltage	V	-70.0
Omega voltage	V	8.0
Omega bias voltage	V	-60.0
KED voltage	V	-10.0
Octopole bias voltage	V	2.0

量进一步优化,发现0.1 g样品以1 mL硝酸在120 °C保持30 min即可获得澄清溶液,极大地降低了试剂消耗量。

## 2.2 基于气溶胶稀释原理的耐高盐进样模式下铈基氧化物产率的抑制效果

常规模式下由于Ce与O的结合能力强,易在等离子体炬焰尾部形成产率大于2%的难熔铈氧化物( $CeO^+$ ),构成后续多原子离子干扰的基源,因此需预先尽可能抑制氧化物形成。通常,降低雾室温度、提高等离子功率以及增加采样深度均可有效降低难熔氧化物产率;另外,借助气溶胶稀释可有效降低等离子体负载,进而提高等离子体的温度而利于难熔氧化物的分解。本研究基于气溶胶稀释的HMI以及等离子体炬焰的关键参数进行系统研究和联动优化,将仪器的 $CeO^+/Ce^+$ 氧化物含量从3.0%降低至0.3%(相比常规模式改善3~10倍),为后续氧化物复合离子干扰的高效去除奠定了基础。

## 2.3 稀土杂质离子测定的复合离子干扰及其去除

基体Ce导致的严重多原子复合离子或拖尾干扰主要涉及 $^{139}La$ 、 $^{141}Pr$ 、 $^{159}Tb$ 、 $^{160}Gd$ 、 $^{172}Yb$  5个同位素(表2),尤其是Pr与Tb均为单同位素元素,无法直接准确测定。

在前述优化的仪器条件及MS/MS模式下,对同一样品溶液考察了不同碰撞反应池(DRC)条件下的干扰去除效果,结果见表3。以未施加气体时直接进样测定结果为对照,结果显示,经2次四极杆质量分离并结合HMI技术对氧化物产率抑制的效果显著,所选定的5种待测同位素被干扰程度相比单四极杆质谱分析有明显降低,尤其 $^{159}Tb$ 和 $^{160}Gd$ 的干扰去除有数量级的提升。采用He碰撞模式时发现,除 $^{159}Tb$ 外其它同位素的干扰去除均有不同程度的改善,其中La的去除尤为显著,原因可能在于碰撞阻滞效应导致离子动能下降,有助于分辨率提升;而 $^{159}Tb$ 具有更高的表现浓度可能由于He与Tb离子碰撞导致聚焦效应。

$O_2$ 反应模式下,所有测定同位素干扰去除效果显著。在该模式下,第一级四极杆 $Q_1$ 选择测定同位素M,第二级四极杆 $Q_2$ 选择其对应的氧化物离子( $M+16$ ),此时 $Q_1$ 作为1 amu质量过滤器只允许基体铈的部分氢化物、氧化物及氢氧化物离子随同进入反应池,并因结合能力问题使得 $CeOO^+$ 、 $CeOHO^+$ 、 $CeHO^+$ 的

产率大幅降低,从而达到大幅消除干扰的目的。进一步优化发现0.3 mL/min的氧气流量即可达到最佳效果,此时5个测定同位素的干扰有高于2个数量级的改善。但 $^{159}Tb$ 的测定结果仍比邻近的 $^{160}Gd$ 偏高,考虑其受干扰程度最为严重,为验证结果的可信度,实验仅对 $^{159}Tb$ 考察了 $NH_3$ 质量转移模式下的测试效果。选择10  $\mu g/L$  Tb标准溶液,将 $Q_1$ 设置为159, $Q_2$ 设置为2~260,对 $^{159}Tb$ 进行产物离子扫描,测量反应池内所有 $NH_3$ 与 $^{159}Tb$ 反应可能生成的离子,结果见图1。由图可见, $^{159}TbNH^+$ ( $Q_2=174$ )、 $^{159}TbNH(NH_3)^+$ ( $Q_2=191$ )、 $^{159}Tb(NH_3)_5^+$ ( $Q_2=244$ )等离子簇丰度最高,将其选为目标监测离子进行实际样品测试,同时进一步优化反应池条件,发现当气体流量为1.0 mL/min, $NH_3/He$ 混合气比例为1:9时,选择 $TbNH^+$ ( $Q_2=174$ )为测定离子的分析结果最佳,相比氧气质量转移模式干扰消除效果进一步提高了25倍。

其它不受干扰的稀土杂质离子测定选择He碰撞反应池模式以实现碰撞聚焦而有效改善分析灵敏度。

## 2.4 非稀土杂质离子测定的干扰及其去除

非稀土金属元素主要涉及 $^{40}Ca$ 、 $^{56}Fe$ 受到 $^{40}Ar^+$ 及 $^{40}Ar^{16}O^+$ 的干扰,而单四极杆电感耦合等离子体质谱仪(ICP-QMS)难以实现高基体浓度水平时超低含量Ca及Fe的测定。本研究通过改善等离子体条

表2 基体Ce对待测定同位素的潜在干扰

Table 2 The preferred detection isotopes for REE and their potential interferences from the matrix

Isotopes	$^{139}La$	$^{141}Pr$	$^{159}Tb$	$^{160}Gd$	$^{172}Yb$
Interferences	$^{140}Ce^+$	$^{140}CeH^+$	$^{142}CeOH^+$	$^{142}CeOH_2^+$	$^{140}CeO_2^+$

表3 不同分析模式下实际样品溶液中各稀土金属杂质离子的含量测定

Table 3 Analytical results of the REE metals in a real sample solution with different detection modes

Isotopes	DRC modes			
	No gas	He	$O_2$ mass	$NH_3$ mass
			shift	shift
$^{139}La$	2.788	0.156	0.003	
$^{141}Pr$	8.401	5.250	0.012	
$^{160}Gd$	0.925	0.264	0.011	
$^{159}Tb$	18.91	42.92	0.294	0.012
$^{162}Dy$	<0.001	0.004	0.008	
$^{172}Yb$	0.145	0.057	0.022	

件, 结合串联质谱技术的二次质量分离能力以及 DRC 电荷转移干扰去除技术实现了高基体浓度下的高信/背比测试。

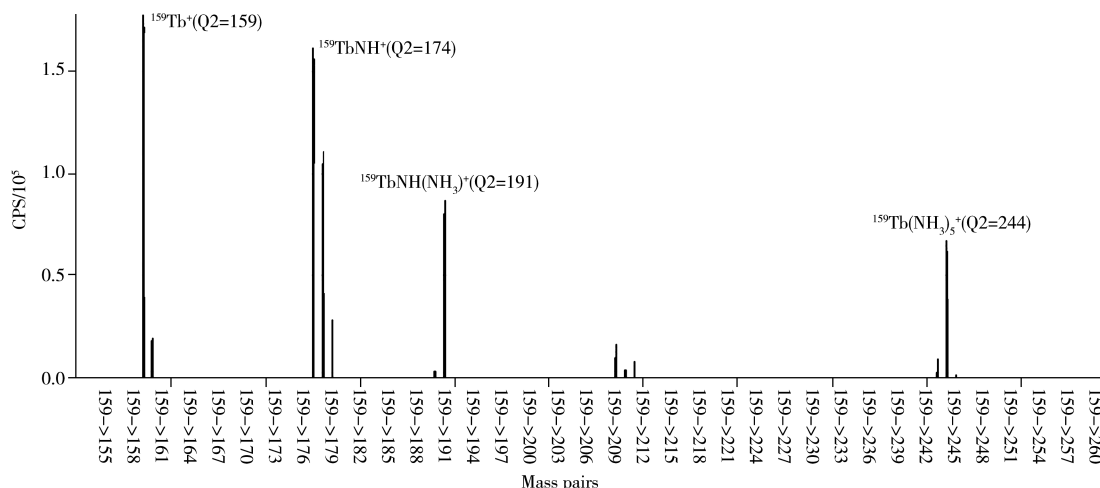


图1  $\text{NH}_3$  质量转移模式下 $^{159}\text{Tb}$ 产物离子扫描结果

Fig. 1 Mass spectra of product ion scan result of  $^{159}\text{Tb}$  under  $\text{NH}_3$  mass shift mode

针对 Ca 的测定, 实验在 900 W 的 RF 功率下, 选择 3.0 mL/min 氢气流量, 结合 MS/MS 原位质量模式 (on mass),  $Q_1$  过滤掉所有非目标离子以避免反应池中的副反应发生, 并进一步通过活性氢与  $\text{Ar}^+$  发生电荷转移反应实现了高效去除干扰。而针对 Fe 的测定, 发现在冷等离子体条件下 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  产率虽然随等离子体的温度降低而下降, 但 Fe 原子的离子化效率也随之下降, 综合各种因素, 实验采用在 1 200 W 的 RF 功率下结合 MS/MS 原位质量模式以 4.0 mL/min 氢气流量进行碰撞去除干扰。在以上优化条件下对实际样品的测试结果可满足高基体条件下低至 1.0  $\mu\text{g/L}$  水平以下的 Ca、Fe 的测定需要。

## 2.5 加标回收实验

在  $\text{Ce}(\text{TMHD})_4$  样品溶液中加入 0.1  $\mu\text{g/L}$  REE 混合稀土标准溶液及 Ca、Fe、Cu、Zn 标准溶液并进行测定, 计算得所有元素回收率为 92.6% ~ 108%, 表明方法准确可靠。

## 2.6 检出限及定量下限

在优化条件下, 基于各元素的工作曲线获得 2%  $\text{HNO}_3$  空白溶液中各种元素的背景等效浓度 (Background equivalent concentration, BEC), 结果如图 2 所示, 各稀土金属元素获得了超低的 BEC 值, 而 Ca、Fe、Cu、Zn 4 种元素也获得了 ng/L 水平的 BEC 值, 表明方法具有较高的测试信/背比。

根据 IUPAC 对检出限 ( $3s$ ) 和定量下限 ( $10s$ ) 的定义, 在优化条件下分别平行测定 11 次流程空白, 获得了方法以溶液样品计的检出限和定量下限, 再按称样量 0.1 g 定容 50 mL 转换为固体样品的检出限和定量下限, 结果见表 4, 方法检出限为 0.001 2 ~ 0.071 5  $\mu\text{g/g}$ , 表明该方法完全满足 6N 相对纯度  $\text{Ce}(\text{TMHD})_4$  的测试需求。

## 2.7 实际样品分析

应用本文建立的方法对实验室自制多批次  $\text{Ce}(\text{TMHD})_4$  样品进行分析, 结果见表 5, 显示所研制的高纯  $\text{Ce}(\text{TMHD})_4$  样品中杂质金属元素总量均小于 1.0  $\mu\text{g/g}$ , 符合 6N 产品的相对纯度标准。

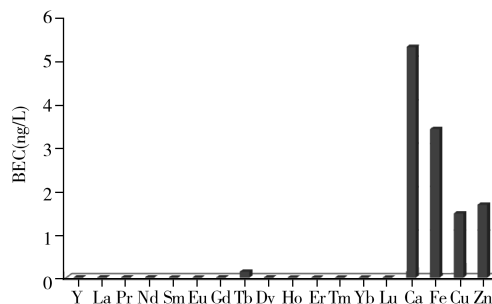


图2 2%  $\text{HNO}_3$  空白溶液中各元素的 BEC

Fig. 2 Background equivalent concentration of all the analytes in 2%  $\text{HNO}_3$  blank solution

表4 方法检出限和定量下限

Table 4 The detection limits and quantitation limits of the method

Element	Solution sample		Solid sample	
	Detection limit( $\mu\text{g/L}$ )	Quantitation limit( $\mu\text{g/L}$ )	Detection limit( $\mu\text{g/g}$ )	Quantitation limit( $\mu\text{g/g}$ )
Y	0.005 7	0.019	0.002 9	0.010
La	0.004 8	0.016	0.002 4	0.008
Pr	0.003 6	0.012	0.001 8	0.006
Nd	0.006 6	0.022	0.003 3	0.011
Sm	0.049 0	0.016	0.002 5	0.008
Eu	0.003 6	0.012	0.001 8	0.006
Gd	0.067 0	0.022	0.003 4	0.011
Tb	0.005 2	0.017	0.002 6	0.009
Dy	0.002 4	0.008	0.001 2	0.004
Ho	0.002 6	0.009	0.001 3	0.005
Er	0.006 6	0.022	0.003 3	0.011
Tm	0.002 7	0.009	0.001 4	0.005
Yb	0.005 7	0.019	0.002 8	0.010
Lu	0.002 4	0.008	0.001 2	0.004
Ca	0.143 0	0.476	0.071 5	0.238
Fe	0.015 0	0.050	0.007 5	0.025
Cu	0.012 6	0.042	0.006 3	0.021
Zn	0.012 0	0.040	0.005 5	0.020

表5 高纯  $\text{Ce}(\text{TMHD})_4$  实际样品分析结果( $n=3$ )Table 5 Analytical results of  $\text{Ce}(\text{TMHD})_4$  samples( $n=3$ )

Element	Sample 1		Sample 2		Sample 3	
	Content( $\mu\text{g/g}$ )	RSD(%)	Content( $\mu\text{g/g}$ )	RSD(%)	Content( $\mu\text{g/g}$ )	RSD(%)
Y	ND	-	ND	-	ND	-
La	0.061	3.2	0.045	0.8	0.059	2.5
Pr	0.028	1.2	0.012	1.6	ND	-
Nd	0.013	1.0	ND	-	ND	-
Sm	ND	-	ND	-	ND	-
Eu	ND	-	ND	-	0.011	4.2
Gd	0.024	0.7	0.011	2.8	ND	-
Tb	0.026	1.3	0.028	1.8	0.032	2.6
Dy	ND	-	ND	-	ND	-
Ho	ND	-	ND	-	ND	-
Er	ND	-	ND	-	0.012	3.8
Tm	ND	-	ND	-	ND	-
Yb	0.057	6.3	0.024	2.0	0.018	2.2
Lu	ND	-	ND	-	ND	-
Ca	0.726	0.8	0.526	1.0	0.781	2.2
Fe	0.092	1.2	0.100	2.5	0.156	1.2
Cu	ND	-	0.025	1.2	0.026	2.6
Zn	0.093	1.6	0.036	3.6	0.040	3.8

- : not calculated; ND: not detected

### 3 结 论

本文建立了三重串联四极杆等离子体质谱技术测定激光光纤用6N超高纯四(2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮)铈(IV)螯合物中14种超痕量稀土杂质离子以及Ca、Fe、Cu、Zn 4种典型非稀土杂质离子的分析方法, 该方法具有简洁、快速、准确、灵敏度高、无干扰等优点, 可满足6N及以上纯度产品研制及生产的日常样品批量分析的质量监测需要。

#### 参考文献:

- [1] Sekiya E H, Barua P, Saito K, Ikushima A J. *J. Non - Cryst. Solids*, **2008**, 354(42/44): 4737 - 4742.
- [2] Boyland A J, Webb A S, Yoo S, Mountfort F H, Kalita M P, Standish R J, Sahu J K, Richardson D J, Payne D N. *J. Lightwave Technol.*, **2011**, 29(6): 912 - 915.

(下转第317页)

- [5] Pérez-Silva A, Odoux E, Brat P, Ribeyre F, Rodriguez-Jimenes G, Robles-Olvera V, García-Alvarado M A, Günata Z. *Food Chem.*, **2006**, 99(4): 728-735.
- [6] Ohashi M, Omae H, Hashida M, Sowa Y, Imai S. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1138(1/2): 262-267.
- [7] Longares-Patrón A, Cañizares-Macías M P. *Talanta*, **2006**, 69(4): 882-887.
- [8] Timotheou-Potamia M, Calokerinos A C. *Talanta*, **2007**, 71(1): 208-212.
- [9] Hardcastle J L, Paterson C J, Compton R G. *Electroanalysis*, **2001**, 13(11): 899-905.
- [10] Alpar N, Yardm Y, Şentürk Z. *Sens. Actuators B*, **2018**, 257: 398-408.
- [11] Shang L, Zhao F Q, Zeng B Z. *Food Chem.*, **2014**, 151: 53-57.
- [12] Zheng D Y, Hu C G, Gan T, Dang X P, Hu S S. *Sens. Actuators B*, **2010**, 148: 247-252.
- [13] Peng J Y, Hou C T, Hu X Y. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, 7: 1724-1733.
- [14] Cheraghi S, Taher M A, Karimi-Maleh H. *J. Food Compos. Anal.*, **2017**, 62: 254-259.
- [15] Deng P H, Xu Z F, Zeng R Y, Ding C X. *Food Chem.*, **2015**, 180: 156-163.
- [16] Zhang Y H, Xu H, Liu G. *J. Instrum. Anal.* (张亚会, 徐慧, 刘刚. 分析测试学报), **2017**, 36(10): 1208-1213.
- [17] Na B S, Zhu Y C, Wang J, Xin S G, Zhang H B. *J. Instrum. Anal.* (那宝双, 朱永春, 王佳, 辛士刚, 张洪波. 分析测试学报), **2017**, 36(10): 1178-1184.
- [18] Shahrokhian S, Hafezi-Kahnamouei M. *J. Electroanal. Chem.*, **2018**, 825: 30-39.
- [19] Cosio M S, Pellicanò A, Brunetti B, Fuenmayor C A. *Sens. Actuators B*, **2017**, 246: 673-679.
- [20] Afkhami A, Bahiraei A, Madrakian T. *Mater. Sci. Eng. C*, **2016**, 59: 168-176.
- [21] Sipa K, Brycht M, Leniart A, Urbaniak P, Nosal-Wiercińska A, Pałecz B, Skrzypek S. *Talanta*, **2018**, 176: 625-634.
- [22] Laviron E. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, **1974**, 52: 355-393.

(责任编辑:龙秀芬)

(上接第311页)

- [3] Engholm M, Jelger P, Laurell F, Norin L. *Opt. Lett.*, **2009**, 34(8): 1285-1287.
- [4] Xu Y C, Chen D P, Li S G, Hu L L, Tang J P. *J. Inorg. Mater.* (徐永春, 陈丹平, 李顺光, 胡丽丽, 唐景平. 无机材料学报), **2015**, 30(3): 240-244.
- [5] Shi T F, Zhou Z G, Ni L, Xiao X S, Zhan H, Zhang A D, Lin A X. *Appl. Opt.*, **2014**, 53(15): 3191-3195.
- [6] Ruan G S. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.* (阮桂色. 中国无机分析化学), **2011**, 1(4): 15-18.
- [7] Phan-Thien K Y, Wright G C, Lee N A. *Food Chem.*, **2012**, 134(1): 453-460.
- [8] Ning J. *Chin. J. Spectrosc. Lab.* (宁军. 光谱实验室), **2013**, 30(2): 947-949.
- [9] Wang P P, Li X, Song W J. *J. Instrum. Anal.* (王佩佩, 李宵, 宋伟娇. 分析测试学报), **2016**, 35(2): 235-240.
- [10] Chen S Y, He Z Y. *Anal. Test. Technol. Instrum.* (陈世焱, 和振云. 分析测试技术与仪器), **2011**, 17(4): 217-222.
- [11] Li J D, Wu X, Zheng Y Z. *J. Instrum. Anal.* (李继东, 伍星, 郑永章. 分析测试学报), **2005**, 24(4): 32-34.
- [12] Han G J, Wu X, Tong J. *J. Chin. Rare Earth Soc.* (韩国军, 伍星, 童坚. 中国稀土学报), **2009**, 27(1): 137-144.
- [13] Liu L, Zhou L P, Li Z X. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.* (刘亮, 周丽萍, 李中玺. 中国无机分析化学), **2013**, 3(3): 37-42.
- [14] Zhang X Q, Liu J L, Jiang Y M, Yi Y, Su Y Q, Liu Y L, Li X. *J. Chin. Mass Spectrom. Soc.* (章新泉, 刘晶磊, 姜玉梅, 易永, 苏亚勤, 刘永林, 李翔. 质谱学报), **2004**, 25(4): 204-208.
- [15] Wu W M, Liu H L, Zheng T F. *Chin. J. Anal. Chem.* (吴伟明, 刘和连, 郑腾飞. 分析化学), **2015**, 43(5): 697-702.

(责任编辑:周启动)