

配备 UHMI 的 Agilent 7900 ICP-MS 的高盐基质分析性能

应用简报

环境、食品、化工

作者

Wim Proper¹、Ed McCurdy² 和
Junichi Takahashi³

¹ Eurofins Analytico 公司，荷兰

² 安捷伦科技公司，英国

³ 安捷伦科技公司，日本



前言

自二十世纪八十年代第一代商用 ICP-MS 问世以来，就广泛应用于众多行业和应用进行痕量元素分析。然而，在测定环境、临床、食品、核以及地质等典型应用中的高基质样品时，仍然面临诸多挑战。如果使用 ICP-MS 直接分析总溶解态固体 (TDS) 含量高的样品，基质可能会沉积到采样锥和截取锥孔，导致信号逐渐降低。另外，在分析此类样品时，基质组分也可能会显著抑制（或者偶尔也可能增强）分析物信号 [1]。感兴趣的高基质环境样品包括海洋生物、沉积物、地下水、开放海域以及沿海海水 [2]。含盐量远高于海水的内湖和咸水湖（即高



Agilent Technologies

盐度湖泊)也是需要关注的对象, 这些水体包括南极洲的唐胡安池和万达湖、吉布提的阿萨勒湖、土库曼斯坦的卡拉博加兹戈尔湾、位于以色列和约旦之间的死海以及美国的莫诺湖和大盐湖。这些水体的盐度可能是海水的很多倍(唐胡安池的盐度 >40%, 最高可比海水高 12 倍)。

使用 ICP-MS 测定高基质样品时, 基质元素会以多种独特方式影响分析物信号。其中最公认的是信号会逐渐降低, 这主要是由于长时间测定高基质样品时基质沉积在 ICP-MS 接口部件(采样锥和截取锥)而引起的。一般公认传统 ICP-MS 仪器直接测定所能耐受的最大总溶解态固体(TDS)极限为 0.2% (2000 ppm 或 2 g/L), 而此类信号漂移正是设定该限值的最主要原因。许多 ICP-MS 标准方法中定义的限值也是 0.2% TDS, 例如 EN-ISO 17294-2 (水质)、US-EPA 6020B (水和废水)以及 EN 13805 (食品中的痕量元素)。基质不同, 信号漂移也不同, 一般来说难熔元素基质会导致更严重的基质沉积累积, 而且漂移对不同分析物的影响也不同, 通常元素质量数越低, 信号损失也越多。

测定高溶解态固体样品时需要考虑的另一个重要因素是基质对样品粘度、吸取速率、雾化、液滴形成以及蒸发速率等物理参数的影响, 这些参数都会影响生成的气溶胶的数量和质量, 并进而影响信号。

电离抑制也会影响分析物信号, 因为等离子体中存在的高浓度易电离(第一电离能(IP)低)原子会导致过量的自由电子, 从而抑制其他元素, 尤其是常测的 As、Se、Cd 和 Hg 等痕量元素的电离。除了电离抑制外, 提取离子束中高浓度的基质元素还会使其他离子散焦, 引发的空间电荷效应会使得信号大大降低 [3]。

最后, Na、Ca、Cl 和 S 等常量元素会在质谱中生成多原子离子, 干扰痕量水平的 Ti、V、Cr、Ni、Cu、Zn、As 以及其他元素的测定。因此, 人们通常使用 ICP-OES 来分析高盐水样 [4,5], 但是 ICP-OES 的最低报告限比 ICP-MS 的报告限高得多。避免光谱干扰的另一个方法是使用在线整合 [6-8]、固相萃取 [9] 或共沉淀 [10,11] 等基质去除技术。常规分析某些元素时可以采用上述技术, 但是它们比较耗时, 而且对操作者的技术要求较高。而且, 由于化学性质相似, 诸如 Br、Rb、I 和 Cs 等一些元素可能会随基质元素一起被去除。

现在, 我们有了配备诸如安捷伦八极杆反应池系统(ORS)一类的碰撞/反应池(CRC)技术的 ICP-MS, 它能显著降低海水及其他高盐样品中主要成分引起的质谱干扰。安捷伦还开发了专门用于将高基质样品直接引入 ICP-MS 的高基质进样(HMI)系统。HMI 利用了传统的蠕动泵和雾化器, 结合非

常稳定的等离子体条件，取样深度更深，载气流量更低。在雾化室和炬管之间（即在雾化室出口处）加入第二路氦气流（稀释气体），这样一来稀释气流能够在样品气溶胶穿过炬管的时候将其稀释。蠕动泵以正常的约 0.4 mL/min 的吸取速率吸取样品溶液，而雾化器气体流速则降至不到 1 L/min。随着气体流速的降低，雾化器中产生的样品气溶胶的体积也减小了。这样一来，进入到等离子体中的样品量减少了，无需添加任何试剂或稀释溶液，也无需对样品本身做任何人工处理。

现在，使用配备 HMI 和 ORS 的安捷伦 ICP-MS 即可实现海水的常规直接分析。但是，有时候还对更高基质样品中的痕量金属进行分析，比如说高盐度湖泊的湖水以及用于透析、鱼运输以及油田开发过程的饱和盐水 (25% NaCl)。

本应用简报介绍了如何使用配备了新型超高基质进样 (UHMI) 选件的新型 Agilent 7900 ICP-MS 对高达 25% TDS 的超高基质水平样品进行常规分析。以前人们认为 ICP-MS 不适用于如此之高的盐基质水平，而在采用 UHMI 后显著增强了 ICP-MS 的基质耐受性，使其最高可耐受百分水平的 TDS，从而克服了 ICP-MS 技术长期以来的限制因素。

实验部分

试剂和仪器

将试剂级 NaCl (Merck EMSURE, 德国达姆斯塔特) 溶解于去离子水中，制得不同溶解态固体水平（最高为 25% w/w NaCl）的盐基质溶液，并加入 0.5% HNO₃ 和 0.6% HCl 稳定。使用购自美国克里斯琴斯堡 Inorganic Ventures 公司的定制混合以及单元素储备溶液制备校准标样，使用购自荷兰阿姆斯特丹 CPI International 公司的混合 QC 储备溶液制备加标混标，单元素 Hg 标样购自德国达姆斯塔特 Merck 公司。使用来自相同供应商的单元素储备液制备混合内标 (ISTD) 溶液，并使用标准 ISTD 混合三通接头在线添加混标内标溶液。

使用配有标准镍采样锥和截取锥、标准玻璃雾化器、在 2 °C 冷却的石英雾化室以及带 2.5 mm 导入管的石英炬管的 Agilent 7900 ICP-MS。7900 ICP-MS 拥有新型超高基质进样 (UHMI) 选件，该选件将气溶胶的稀释范围扩展了 100 倍，可分析 TDS 水平高达 25% 的样品。可使用用户设定的稀释倍数自动完成 UHMI 稀释，并可使用等离子体校正软件算法校正，以确保操作条件始终如一。对于本文中的盐基质样品，使用的条件为 UHMI-100（稀释约 100 倍）。与分析高盐基质时相同，我们使用了安捷伦氦气加湿器附件 (G8412A)。7900 ICP-MS 还拥有第四代碰撞/反应池 ORS⁴，它含有标准 He 模式反应池气路。可选的 H₂ 反应池气路可提高去除较强等离子体多原子重叠峰的能力，避免对某些待测元素（较明显的有 Ca (*m/z* 40)、Fe (56) 和 Se (78)) 造成干扰。使用 Agilent ASX-520 自动进样器进行样品输送。

优化

在采集参数中设置好批次的 UHMI 稀释倍数（基于预期的目标样品最大基质水平）之后，ICP-MS MassHunter 自动调谐功能即可自动优化其他仪器设置。自动调谐可在预定义的仪器启动队列中自动运行，也可作为批采集的一部分独立运行，所有调谐模式（本文中，大多数元素采用 He 模式，Ca、Mn、Fe 和 Se 采用 H₂ 模式）的调谐设置也可独立优化。这样可确保对于当前的仪器硬件以及样品类型而言仪器条件始终是最优的。

分析步骤

为了便于操作，Agilent ICP-MS MassHunter 软件有多种预设等离子体模式，这些模式中包含了 UHMI 稀释倍数。这样一来就可以始终调用并应用合适的条件，无需进行常规的再调谐。为了测试仪器对高 NaCl 基质（高达 25% NaCl）的性能，我们选择了 UHMI-100（气溶胶稀释约 100 倍），因为该条件下稳定性最好，且能耐受极高的基质水平。仪器设置见表 1。使用仪器自动调谐功能对所有透镜电压进行了优化。很明显，对于所使用的两种气体模式而言，大部分参数都是一致的。

表 1. 7900 ICP-MS 高盐基质分析的操作参数

池模式	H ₂	He
等离子体模式	UHMI-100	
RF功率 (W)	1600	
采样深度 (mm)	10	
载气 (L/min)	0.31	
稀释气 (L/min)	0.58	
Ext 1 (V)	0	
Ext 2 (V)	-235	
Omega 偏置电压 (V)	-120	
Omega 镜电压 (V)	9.2	
偏转电压 (V)	-3.8	0.8
ORS 气体 (mL/min)	6	5
稳定时间 (秒)	0	5
动能歧视电压 (V)	3.0	5.0

对一系列目标痕量元素进行了分析，盐基质范围从 NaCl 零添加到 25% NaCl 溶液。根据简单的水校准标样（无 NaCl 基质）对所有样品进行了测定，制备这些标样所采用的混酸与样品的相同（0.5% HNO₃ 和 0.6% HCl）。

结果和讨论

UHMI 对高 NaCl 基质耐受性的评估

为了研究配有 UHMI 的 7900 ICP-MS 对高盐基质样品的常规测定性能，我们进行了稳定性测试。在该测试中，对 25% NaCl 空白（未加标）溶液进行了重复测定，另外还交替测定了含相同 NaCl 基质的加标样品。每个样品测定 25 次，所以在 4 小时的序列中测定了 50 个含 25% NaCl 基质的样品。图 1 给出了整个序列的内标 (ISTD) 信号，包括初始校准标样以及不含 NaCl 基质的空白溶液。

NaCl 基质的影响非常明显，初始标样在含 NaCl 基质样品中的信号显著低于在低基质标样以及空白中的信号。很显然，物理的样品吸取和雾化效应，以及含和不含 25% NaCl 基质的溶液在气溶胶传输以及溶剂蒸发速率等方面的差异是造成信号下降的主要原因。信号损失还有一部分原因可能

是由于等离子体中高水平 Na 导致的电离抑制引起的；Ir 是内标元素中最难电离的（第一电离势 (IP) 为 8.97 eV），在所有 ISTD 中它的信号下降也最严重。但是，电离抑制无法解释 NaCl 基质大部分的信号变化，因为 Ge 相对来说也难电离（第一电离势为 7.90 eV），但是它仍保留了与其它更易电离的元素相同比例的原始（无基质）信号。

但是值得注意的是，从图 1 的稳定性图来看，在 NaCl 基质存在的情况下，所有 ISTD 元素的信号在初期下降之后，在随后的 NaCl 基质样品中保持不变，而且 ISTD 信号都基本上保持平行。这说明，首先，在 4 小时的序列中基质沉积引起的灵敏度损失非常有限，其次，不存在受质量影响的信号变化（质量歧视）。对电离势和质量数不同的元素能

获得稳定一致的响应，这一点对于准确的定量分析来说极为重要，因为它确保了可以在宽的分析物范围内进行 ISTD 校正，而且可靠性和准确性更高。

25% NaCl 的加标回收率和检测限

因为在 NaCl 基质序列中每个样品都加标了 QC 储备液（常量元素的加标浓度为 20 mg/L，大多数痕量元素加标 50 µg/L，As 加标 25 µg/L），所以我们可以对包含典型环境样品中目标元素在内的各种分析物的测量准确性和稳定性进行评估。由于未校正 (ISTD) 信号的稳定性很好，所以对于 25% NaCl 基质样品同一序列中的分析物而言，其浓度在经 ISTD 信号变化校正之后的稳定性应该也很好。25 个加标 NaCl 基质样品经简单水标样校正后的加标回收率准确度和

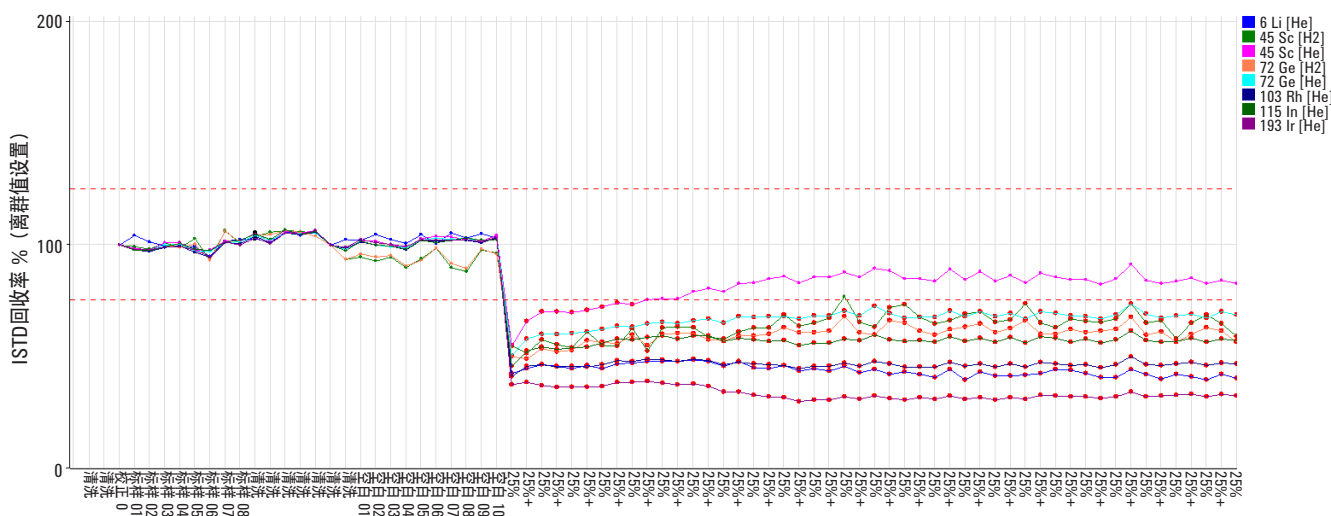


图 1. 含有 25% NaCl 基质的 50 个样品序列的内标信号

精度数据见表 2。对于大多数元素来说，测定值落在加标量的 10% 范围内，4 小时序列的精度 <5%。

我们在测定加标 NaCl 样品时夹杂着测定了未加标的 25% NaCl 基质样品并计算了方法检测限（25 个外重复测量的 SD x 3），这些数据同样见表 2。尽管基质水平很高，使用

的 UHMI 稀释倍数很高，而且用来计算 DL 的空白之前都有加标样品基质，大多数痕量元素的检测限 (DL) 仍可低至亚 $\mu\text{g/L}$ 。另外需要注意的是制备样品所用的 NaCl 是试剂级 NaCl，它可能会导致 Al、K、Ti、Ni、Zn、Sn 和 Pb 等元素的空白和标准偏差 (SD) 相对较高。

表 2. 4 小时内 25% NaCl 中经简单水标样校正后的常量及痕量元素的加标回收率、精度以及方法检测限

元素	同位素	池模式	单位	DL (3xSD)	加标	平均浓度	回收率 (%)	RSD (%)
Mg	24	He	mg/L	0.03	20	18.86	94	1.33
Al	27	He	mg/L	0.1	20	23.51	118	3.18
K	39	He	mg/L	2.27	20	27.94	140	2.92
Ca	44	H ₂	mg/L	0.13	20	20.84	104	5.71
Fe	56	H ₂	mg/L	0.01	20	19.06	95	3.13
Ti	47	He	$\mu\text{g/L}$	3.54	50	48.85	98	10.63
V	51	He	$\mu\text{g/L}$	0.82	50	50.42	101	2.49
Cr	52	He	$\mu\text{g/L}$	0.79	50	48.77	98	2.69
Mn	55	H ₂	$\mu\text{g/L}$	0.001	50	49.61	99	3.57
Co	59	He	$\mu\text{g/L}$	0.153	50	41.30	83	2.54
Ni	60	He	$\mu\text{g/L}$	1.98	50	46.48	93	5.08
Cu	63	He	$\mu\text{g/L}$	0.96	50	42.35	85	3.97
Zn	66	He	$\mu\text{g/L}$	2.13	50	43.46	87	4.91
As	75	He	$\mu\text{g/L}$	0.9	25	24.27	97	6.54
Se	78	H ₂	$\mu\text{g/L}$	1.62	50	45.03	90	4.14
Mo	95	He	$\mu\text{g/L}$	0.001	50	56.00	112	2.21
Cd	111	He	$\mu\text{g/L}$	0.20	50	42.62	85	4.66
Sn	118	He	$\mu\text{g/L}$	1.01	50	50.43	101	3.74
Sb	121	He	$\mu\text{g/L}$	0.34	50	49.46	99	2.23
Ba	137	He	$\mu\text{g/L}$	0.84	50	48.87	98	3.79
Pb	208	He	$\mu\text{g/L}$	3.63	50	52.81	106	2.61

准确分析各种 NaCl 基质

测定 25% NaCl 中的常量和痕量元素时获得了出色的准确性和稳定性，证明配有 UHMI 的 7900 ICP-MS 在对这些超高盐样品进行常规测定时具有极佳的基质耐受性。为了进一步测试仪器对于高基质分析的适用性，我们制备了含不同水平 NaCl 的一系列溶液，基质水平从 0 ppm 到 250000 ppm (25%) NaCl。每个样品加标了与 25% NaCl 加标回收测试中相同的 QC 混合储备液，根据简单校正水溶液对所有样品

进行了测定。数据见图 2 和图 3，以两组重要且难分析的元素加标回收率对 NaCl 基质水平作图，每个分析物的真实加标量作为第一个点：

- i. 四大有毒痕量元素 As、Cd、Hg 和 Pb（图 2）
- ii. 在 NaCl 基质中，除了 ^{75}As ($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$) 外受严重多原子重叠干扰的四种元素： ^{51}V ($^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$)、 ^{52}Cr ($^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}$)、 ^{60}Ni ($^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$) 和 ^{63}Cu ($^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$)（图 3）

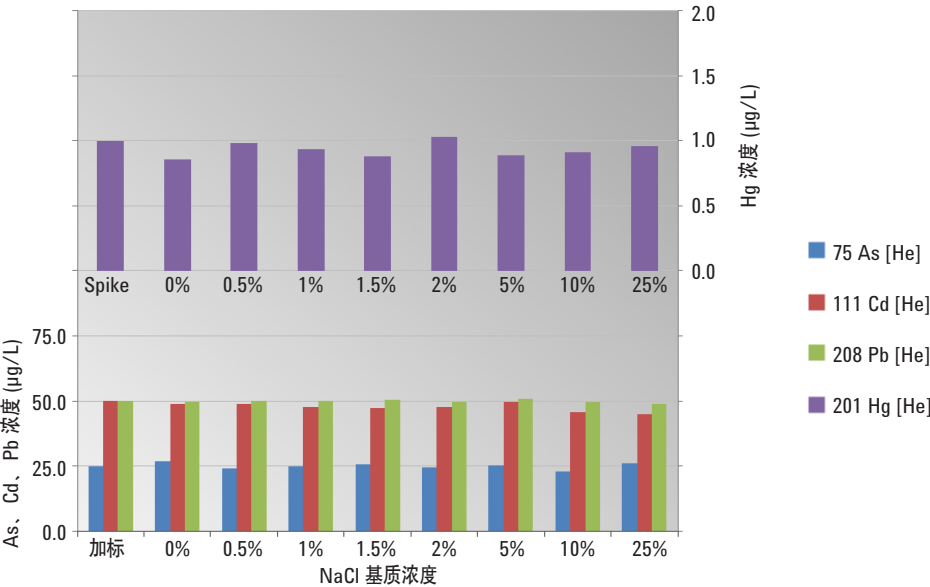


图 2. 不同 NaCl 基质（最高 25% NaCl）中 As、Cd、Hg 和 Pb 的加标回收率

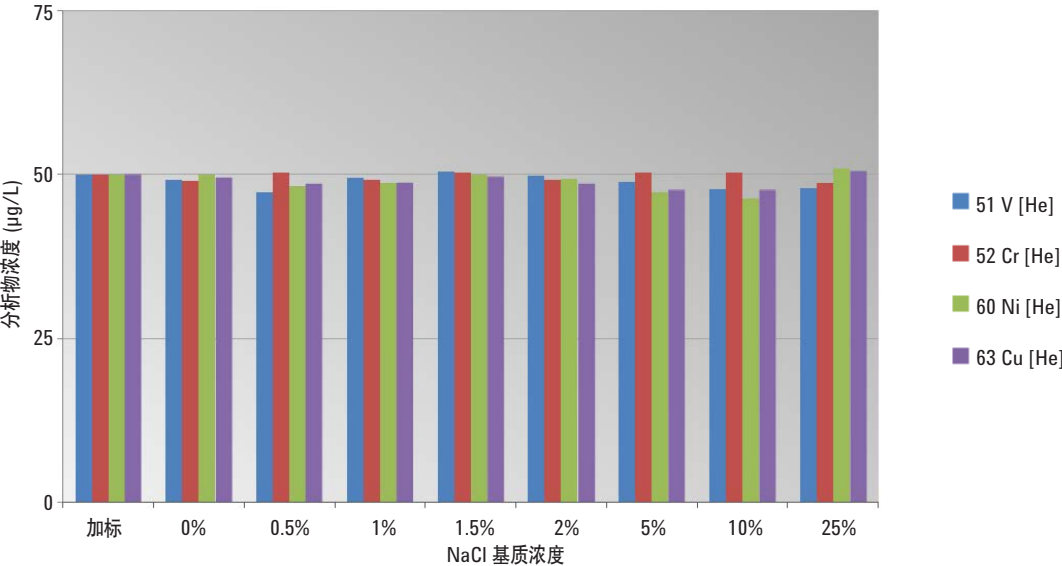


图 3. 不同 NaCl 基质（最高 25% NaCl）中干扰元素 V、Cr、Ni 和 Cu 的加标回收率

这两组元素包括了即使在许多典型低基质样品中使用 ICP-MS 也很难准确测定的分析物。Cr、As、Cd、Hg 和 Pb 均有毒，通常需对环境、食品、临床、制药以及消费品样品中低或者亚 $\mu\text{g/L}$ 水平的上述元素进行监管或监测，因此检测限要求为 ng/L 水平。此外，这些元素中有几个很难电离（As、Cd 和 Hg 的第一电离势约为 9 eV 甚至更高，也即意味着等离子体中这些元素大概只有 10% ~ 50% 能电离），而 Cd 和 Hg 的首选同位素丰度相对较低，从而进一步降低了所测定同位素的灵敏度。在本文所研究的高盐基质情况下，前文提到的基质多原子干扰又对许多元素的分析造成了进一步干扰。

图 2 和图 3 中以图示形式给出的数据表明，在经过简单的、无基质匹配标样校正后，所有这些元素在各个 NaCl 基质水平下都获得了一致且准确的加标回收率。这一性能对于任何 ICP-MS 来说都是非常卓越的，表明可以对含不同基质水平的样品中棘手、受严重干扰的元素进行准确分析，而且可耐受的基质水平最高可达 25%，这一浓度比传统 ICP-MS 分析可接受的 TDS 限制高 100 倍。

分析市售食盐样品

为了测试该方法对食品级盐痕量元素表征的适用性，购买并分析了市售食盐。海盐和岩盐来自不同国家/地区。分析结果的具体信息见表 3，这些盐样品没有参考值或预期浓度值。简单起见，我们只列出了检出水平显著或者样品间浓度差异很大的元素的结果。

结论

配备 UHMI 的 Agilent 7900 ICP-MS 使得 ICP-MS 可首次用于超高基质样品中痕量元素的直接分析，而且无需提前对样品进行稀释。新型 UHMI 系统将气溶胶的稀释范围扩展了 100 倍，可耐受的 TDS 水平最高可达 25%（比上一代 HMI 高 10 倍），这一基质水平是传统 ICP-MS 系统可接受限值的 100 倍。第四代八极杆反应池系统 (ORS⁴) 在 He 模式下可消除高盐样品中较强的基质多原子干扰，从而实现 V、Cr、Ni、Cu 和 As 等受干扰的痕量元素的准确测定。

在本文中，我们使用配备 UHMI 选件的 7900 ICP-MS 对未稀释的饱和盐水以及各种市售食盐中的多种元素进行了分析。分析结果表明该仪器具有无与伦比的基质耐受性。这一性能使得 ICP-MS 可以分析含超高盐基质的样品，使其成为取代 AA 或 ICP-OES 技术的可能选择。

表 3. 由不同国家/地区岩盐或海盐生产的市售食盐的分析结果

	单位	SICJ	日本、 墨西哥、 澳大利亚海水	日本伊豆， 海水	日本、 墨西哥、 澳大利亚海水	日本濑户海水	日本，海水	墨西哥海水	德国，岩石
Li	µg/L	14	60	140	40	160	44	1.4	100
Mg	mg/L	51	430	1500	190	350	130	91	150
Al	µg/L	0.22	0.13	0.38	0.15	0.23	0.16	0.048	56
S	mg/L	59	520	2000	490	76	48	51	51
K	mg/L	250	190	470	150	560	180	59	150
Ca	mg/L	56	210	740	310	210	86	1.3	720
V	µg/L	0.11	0.12	0.53	0.21	0.47	0.13	2.8	7.7
Cr	µg/L	0.19	0.35	0.39	0.18	0.22	0.23	0.66	10
Mn	µg/L	4	0.084	0.071	0.14	4.4	1.5	0.049	26
Fe	µg/L	0.85	1.1	1.4	1.1	1.4	1	1	120
Cu	µg/L	1.3	0.13	0.74	0.082	42	10	0.082	6.4
Zn	µg/L	1.6	0.068	0.02	0.085	3.7	2.7	0.046	8.8
Ga	µg/L	0.0079	0.021	0.04	0.033	0.017	0.013	0.0072	0.046
As	µg/L	0.13	0.3	0.52	0.16	0.1	0.2	0.22	0.32
Se	µg/L	1	0.6	0.43	0.56	0.71	0.45	0.66	0.8
Br	mg/L	120	42	100	34	330	95	10	32
Rb	µg/L	18	38	110	22	240	54	0.16	81
Sr	mg/L	0.3	2.8	4	4.8	1.6	0.66	0.047	0.1
Zr	µg/L	0.0093	0.0031	ND*	ND	ND	ND	0.016	0.24
Mo	µg/L	0.25	3.2	12	1.7	2.1	0.18	1.2	0.21
Ag	µg/L	2.9	7.8	8.7	4	3.6	1.6	2.4	43
Cd	µg/L	0.19	0.092	0.26	0.045	0.17	0.12	0.59	1.4
Sn	µg/L	0.12	0.092	0.06	0.12	0.076	0.094	0.067	0.4
Sb	µg/L	0.019	0.11	0.31	0.021	0.011	0.021	0.064	0.27
Te	µg/L	2.9	0.96	1	1.1	4	1.5	0.7	0.72
I	µg/L	0.82	38	43	41	160	41	85	120
Cs	µg/L	0.098	0.13	0.33	0.081	1	0.22	0.019	12
Ba	µg/L	0.97	12	17	11	5.1	1.9	0.51	3
W	µg/L	0.25	0.016	0.022	0.02	0.069	0.07	0.11	0.069
Au	µg/L	0.071	0.044	0.034	0.054	0.055	0.064	0.081	0.072
Hg	µg/L	0.065	0.03	0.035	0.053	0.026	0.032	0.16	0.038
Pb	µg/L	1.7	0.21	0.37	0.067	0.26	0.27	0.054	2

*未检出

表 3. 续. 由不同国家/地区岩盐或海盐生产的市售食盐的分析结果

	单位	南非, 岩石	美国, 海水	美国	巴基斯坦, 岩石	美国, 海水	美国, 海水	蒙古, 岩石
Li	µg/L	9.7	7.2	1.7	140	3	4.7	28
Mg	mg/L	44	37	0.2	360	6.4	17	12
Al	µg/L	47	51	65	6100	47	21	2000
S	mg/L	140	130	51	760	97	81	410
K	mg/L	78	94	140	270	63	74	130
Ca	mg/L	85	85	5.4	340	65	43	440
V	µg/L	0.56	0.62	0.26	46	0.37	0.28	5.8
Cr	µg/L	6.1	4.9	1.1	25	2.5	2.6	14
Mn	µg/L	83	310	0.48	470	55	390	380
Fe	µg/L	320	280	51	5600	260	140	6100
Cu	µg/L	5.2	1.7	11	18	1.7	2.6	170
Zn	µg/L	12	4.2	1.5	94	3.5	3.1	66
Ga	µg/L	0.045	0.095	0.058	4.3	0.077	0.054	1.5
As	µg/L	0.22	0.99	0.18	5	0.3	0.54	7.3
Se	µg/L	0.62	0.72	0.62	1.2	0.55	0.54	1.1
Br	mg/L	32	37	8.5	14	23	33	37
Rb	µg/L	3.8	2.8	5.9	28	0.87	1.4	9.1
Sr	mg/L	2.6	1.6	0.013	2.4	1.6	0.85	0.45
Zr	µg/L	0.053	0.093	0.16	0.23	0.04	0.02	1.3
Mo	µg/L	0.61	0.72	0.54	0.75	0.42	0.25	3.6
Ag	µg/L	0.79	2.4	9.2	5.2	4.4	2	85
Cd	µg/L	0.1	0.062	0.049	0.47	0.22	0.12	1.8
Sn	µg/L	0.98	0.68	1.3	1.1	0.66	0.55	0.66
Sb	µg/L	0.54	0.65	0.84	0.66	0.49	0.44	0.47
Te	µg/L	0.77	0.95	0.43	0.47	0.78	0.62	0.52
I	µg/L	29	64	1600	9.1	390	25	11
Cs	µg/L	0.042	0.02	0.027	1.3	0.03	0.02	0.87
Ba	µg/L	11	21	2.1	120	11	11	150
W	µg/L	0.081	0.17	0.26	0.2	0.16	0.06	0.051
Au	µg/L	0.073	0.087	0.69	0.068	0.11	0.054	0.12
Hg	µg/L	0.06	0.048	0.063	0.12	0.081	0.028	0.2
Pb	µg/L	1.9	2.4	2.7	28	24	1.7	57

参考文献

1. D. Beauchemin, J. W. McLaren and S. S. Berman, *Spectrochim. Acta Part B*, 42, 3, 467-490 (1987)
2. J. McLaren, D. Beauchemin and T. V. Voet, *Can. J. Spectrosc.*, 30, 6, 29A-32A (1985)
3. I. Rodushkin, T. Ruth and D. Klockare, *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 3, 159-166 (1998)
4. P. F. Kehr, J. S. Jones, D. A. Fritz, D. E. Harrington and W. R. Bramstedt, *At. Spectrosc.*, 6, 5, 128-133 (1985)
5. W. Li, F. Pan, S. You, Q. He, D. Kang and Y. Xu, *Spectrochim. Acta Part B*, 42, 6, 853-858 (1987)
6. L. Ebdon, A. Fisher, H. Handley and P. Jones, *J. Anal. At. Spectrom.*, 8, 7, 979-981 (1993)
7. L. Halicz, I. Gavrieli and E. Dorfman, *J. Anal. At. Spectrom.*, 11, 9, 811-814 (1996)
8. F. A. M Silva, C. L. P. Da Silveira, N. Miekekey and I. L. Kuechler, *Anal. Sci.*, 20, 9, 1295-1299 (2004)
9. Tsung-ting Shih, Wei-yu Chen and Yuh-chang Sun, *J. Chromatogr. A*, 1218, 16, 2342-2348 (2011)
10. A. S. Buchanan and P. Hannaker, *Anal. Chem.*, 56, 8, 1379-1382 (1984)
11. S. Kagaya, S. Miwa and K. Tohda, *Anal. Sci.*, 23, 8, 1021-1024 (2007)

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2014

2014 年 4 月 8 日印刷

出版号：5991-4257CHCN



Agilent Technologies