

巯基葡聚糖(SDG)分离富集-原子荧光光谱法测定地球化学样品中的锡

徐冰旭¹ 寻倩男^{1*} 刘亚轩² 张鹏鹏² 李刚¹
易建春¹ 赵朝辉¹ 袁超飞³

- (1. 中国地质科学院 矿产综合利用研究所, 成都 610041;
2. 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;
3. 河北省地质矿产勘查开发局, 石家庄 050081)

摘要 地球化学样品中锡的测定大多采用以电弧为光源的发射光谱法, 该方法为固体进样具有一定的局限性, 建立采用液体进样的原子荧光光谱法测定地球化学样品中的锡弥补了前者的不足。通过采用碱熔法、酸溶加碱熔法和巯基葡聚糖(SDG)分离富集法三种不同的前处理过程。选择4个国家一级地球化学标准物质对碱熔法的熔剂比例、熔样温度和熔剂与样品比例等条件进行了优化。结果表明, 当过氧化钠与氢氧化钠比例为5:1, 熔剂与样品比例为6:1, 在750℃的温度下熔样时, 锡的溶出效果最好。选择3个国家一级地球化学标准物质对SDG分离富集法的过柱溶液酸度、洗脱液酸度以及洗脱液体积等条件进行了优化, 得出结论: 当过柱溶液酸度为1%的盐酸时锡的吸附率最高; 用3 mol/L的盐酸作为洗脱液时锡的脱附率最高, 且25 mL的洗脱液可以把锡完全洗脱出来。碱熔法、酸溶加碱熔法和SDG分离富集法的方法检出限分别为1.03、0.60、0.58 μg/g, 方法精密度分别为3.0%~6.0%、7.0%~9.0%、8.0%~9.0%。选择多个国家一级地球化学标准物质进行方法验证, 所有样品的准确度均在90%以上。三种前处理方法均可用于地球化学样品中锡的测定。

关键词 原子荧光光谱法; 地球化学样品; 锡; 巯基葡聚糖

中图分类号: O657.31 TH744.16 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2022)03-0087-08

Determination of Tin in Geochemical Samples by Atomic Fluorescence Spectrometry with SDG Separation and Enrichment

XU Bingxu¹, XUN Qiannan^{1*}, LIU Yaxuan², ZHANG Pengpeng²,
LI Gang¹, YI Jianchun¹, ZHAO Chaohui¹, YUAN Chaoifei³

- (1. Institute of Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Chengdu, Sichuan 610041, China;
2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang, Hebei 065000, China;
3. Hebei Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration, Shijiazhuang, Hebei 050081, China)

收稿日期: 2021-07-01 **修回日期:** 2021-10-29

基金项目: 中国地质科学院物化探研究所基本科研业务项目(AS2015J05)

作者简介: 徐冰旭, 男, 助理工程师, 主要从事地球化学样品分析和矿物样品分析研究。E-mail: 994814561@qq.com

引用格式: 徐冰旭, 寻倩男, 刘亚轩, 等. 巯基葡聚糖(SDG)分离富集-原子荧光光谱法测定地球化学样品中的锡[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(3): 87-94.

XU Bingxu, XUN Qiannan, LIU Yaxuan, et al. Determination of Tin in Geochemical Samples by Atomic Fluorescence Spectrometry with SDG Separation and Enrichment[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(3): 87-94.

Abstract The tin in geochemical samples mostly determined by emission spectroscopy using arc as light source, which has certain limitations for sample introduction with solid. The author established the atomic fluorescence spectrometry that introducing samples with liquid to measure tin in geochemical samples to make up for the former's shortcomings. This method uses three different pre-treatment processes, namely the alkaline fusion method, the acid solution plus alkali fusion method and the sulfhydryl dextran (SDG) separation and enrichment method. Four national first-level geochemical reference materials were selected to optimize the flux ratio, melting sample temperature, and flux to sample ratio of the alkali fusion method. The results showed that when the ratio of sodium peroxide to sodium hydroxide was 5 : 1, the ratio of flux to sample was 6 : 1, the samples were melted at the temperature of 750 °C, the dissolution effect of tin was the best. The conditions of acid fusion plus alkali fusion were not detailed in the article. Three national first-level geochemical standard materials were selected to optimize the column solution acidity, eluent acidity and eluent volume of SDG separation and enrichment method. It was concluded that when the column solution acidity was 1% hydrochloric acid, the adsorption rate of tin was the highest; when 3 mol/L hydrochloric acid was used as the eluent, the desorption rate of tin was the highest, and the tin can be completely eluted with 25 mL of the eluent. The detection limits of alkali fusion method, acid fusion plus alkali fusion method and SDG separation and enrichment method were 1.03, 0.60, 0.58 $\mu\text{g/g}$, and the method precisions were 3.0%—6.0%, 7.0%—9.0%, 8.0%—9.0%. A number of national first-level geochemical reference materials were selected for methods verification, and the accuracy of all samples was above 90%. All the three pretreatment methods can be used for the determination of tin in geochemical samples.

Keywords atomic fluorescence spectrometry; geochemical samples; tin; SDG

锡,作为衡量重金属污染的主要指标之一^[1],它在人类生活中处处可见,许多国家把它看作战略物资^[2],它在地壳中的分布极不均匀,平均含量只有 2 $\mu\text{g/g}$ ^[3],但其存在形式多样,如二氧化物(锡石)、硫化物、有机态等。

当前锡的检测方法很多,如直读光谱法^[4]、石墨炉原子吸收法^[5]、火焰原子吸收法^[6]、分光光度法^[7]、交流电弧发射光谱法^[8]、电感耦合等离子体发射光谱法^[9-10]以及电感耦合等离子体质谱法^[11]等。用原子荧光光谱法测定地球化学样品中的锡还很少见。

常用的四酸消解法不能使锡完全溶出,碱熔融法是分解锡石最为有效的方法。目前使用的主要熔剂有氢氧化钠-硼砂、氢氧化钠-金属钠,但由于熔剂

的制备和操作都比较复杂,这些熔剂实际应用很少^[3]。采用以过氧化钠-氢氧化钠为熔剂的碱熔法^[12-13],稀释倍数较小的酸溶加碱熔法和巯基葡聚糖(SDG)^[14]分离富集的方法对测定地球化学样品中的锡,收到了良好的效果。

1 实验部分

1.1 主要仪器和设备

XGY-1011A 型原子荧光光谱仪(物化探所开元公司),工作参数见表 1;锡空心阴极灯(北京有色金属研究总院)、电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司, $d=0.1\text{ mg}$)、高温厢式马弗炉(济南安畅医疗设备有限公司)、101-2AB 型电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司)。

表 1 AFS 工作参数

Table 1 Operating parameters of AFS

参数	主电流/mA	辅助电流/mA	负电压/V	载气流量/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	炉温/°C	KBH_4 浓度/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	介质酸度/%
设定值	60	30	-200	400	100	7.0	5.0

1.2 试剂和材料

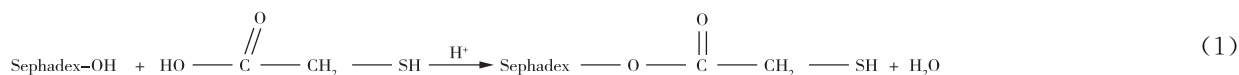
盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸均为分析纯, KOH 溶液(500 g/L), 酚酞指示剂, 锡标准储备液(500 $\mu\text{g/mL}$,

钢铁研究院), 四氢呋喃, 巯基乙酸, Sephadex-G25 葡聚糖凝胶(北京索莱宝科技有限公司), 过氧化钠, 氢氧化钠, 去离子水(电阻率 $\geq 18\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), 氩气

(纯度大于99.9%)。

KBH_4 溶液(7.0 g/L):称取14 g 硼氢化钾、2.0 g 氢氧化钠,溶于2 000 mL 去离子水中混匀(现配现用)。

硫脲-抗坏血酸混合液(100 g/L):称取50 g 硫脲和50 g 抗坏血酸,溶于500 mL 去离子水中,置于棕色瓶,待用。



分离柱的制备:取长150 mm、内径8 mm 的玻璃管,前端拉成内径为2 mm 的尖头,并加上一活塞,控制流速,在玻璃管内塞一小块脱脂棉堵住小孔,将SDG以湿法装入,柱高约为30 mm^[15]。

1.3 实验方法

1.3.1 碱熔法

称取0.50 g(精确至0.000 1 g)样品于刚玉坩埚中,加入2.5 g 过氧化钠,0.5 g 氢氧化钠,搅匀,表面平铺一层过氧化钠,置于750 °C 的马弗炉中熔融10 min 后取出,稍冷后转入150 mL 烧杯,用20 mL 沸水提取,加热煮沸除去过氧化氢,转入50 mL 大试管中,摇匀,自然沉淀。取上清液5 mL 于25 mL 容量瓶中,以酚酞为指示剂,用HCl(1+1)进行中和滴定,并过量2.5 mL,加入2.5 mL 硫脲-抗坏血酸混合液,去离子水定容,摇匀,放置3 h 以上,备用。

1.3.2 酸溶加碱熔法

称样0.50 g(精确至0.000 1 g)于聚四氟乙烯坩埚中,加入25 mL 混合酸($\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HClO}_4=4:4:1$),在200 °C 电热板上加热至冒白烟,浸泡3 h 后蒸干,用25 mL HCl(1+4)提取,加热至溶液澄清后,放至室温,把残余固体和溶液滤入100 mL 容量瓶中。将滤纸折叠放入刚玉坩埚,在马弗炉中灰化,取约0.5 g 的过氧化钠覆盖灰分,置入750 °C 的马弗炉中熔融10 min,稍冷后加入20 mL 沸水提取,冷却至室温,转入100 mL 容量瓶中,用KOH溶液调至中性,加入10 mL 的HCl(1+1)调节酸度,再加入10 mL 的硫脲-抗坏血酸溶液,去离子水定容至刻度,摇匀,放置3 h 以上,备用。

1.3.3 SDG 分离富集法

前处理步骤同酸溶加碱熔法,混合液用KOH溶液调节至中性,加入2 mL HCl(1+1)调节酸度,去离子水定容至刻度,摇匀。以2 mL/min 的流速过SDG柱,25 mL 盐酸(3 mol/L)洗脱,洗脱液在电热板上加热赶酸,冷却后加入2.5 mL HCl(1+1)重

SDG 的制备:于具塞锥形瓶中,加入10 mL 巯基乙酸、10 mL 四氢呋喃和浓硫酸1滴,混匀后加入葡聚糖凝胶10 g 于40 °C 恒温箱中反应两昼夜,化学反应方程式见式(1),取出冷却至室温后抽滤,去离子水洗涤至中性,再用少量乙醇洗涤脱水,放入烘箱中35 °C 下干燥,备用。

新调节酸度,再加入2.5 mL 硫脲-抗坏血酸混合液,转移至25 mL 比色管中,去离子水定容至刻度,摇匀,放置3 h 以上,备用。

2 结果与讨论

2.1 熔剂比例

选择国家一级地球化学标准物质GBW07103、GBW07405、GBW07406 和 GBW07312 为研究对象,分别以5:1、1:1、1:5 的过氧化钠(x)与氢氧化钠(y)比例进行熔样,测定结果见图1,当熔剂比例为5:1 时样品测定值更接近于标准值,即准确度最高。因此,选择5:1 作为最佳熔剂比。

2.2 熔样温度

以GBW07103、GBW07405、GBW07406 和 GBW07312 为研究对象,当过氧化钠与氢氧化钠比例为5:1 时,分别于600、650、700、750、800 °C 的马弗炉中熔样,测定结果见图2,该温度范围内熔样温度对GBW07406 和 GBW07312 的准确度影响较小,而GBW07103 和 GBW07405 随着熔样温度的改变准确度发生了明显变化,750 °C 时四个样品测定值均接近标准值,因此选择750 °C 作为最佳熔样温度。

2.3 熔剂与样品比例

选择GBW07103、GBW07453、GBW07406 和 GBW07312 四个一级地球化学标准物质,分别以6:1、3:1、1:1 的熔剂与样品比例在750 °C 下进行熔样,测定结果见图3,随着熔剂量的增加测定值逐渐接近标准值,当熔剂与样品比例达到6:1 时测定结果已接近标准值,所以选择该比例熔样最为合适。

2.4 酸溶加碱熔条件的优化

地质实验室中用酸溶样的方法已经相当成熟,无论是溶样温度还是酸的用量等条件在此均不需优化。经灰化后的滤纸和滤渣用极少量的过氧化钠即可完全溶解,也无需进行条件的优化。

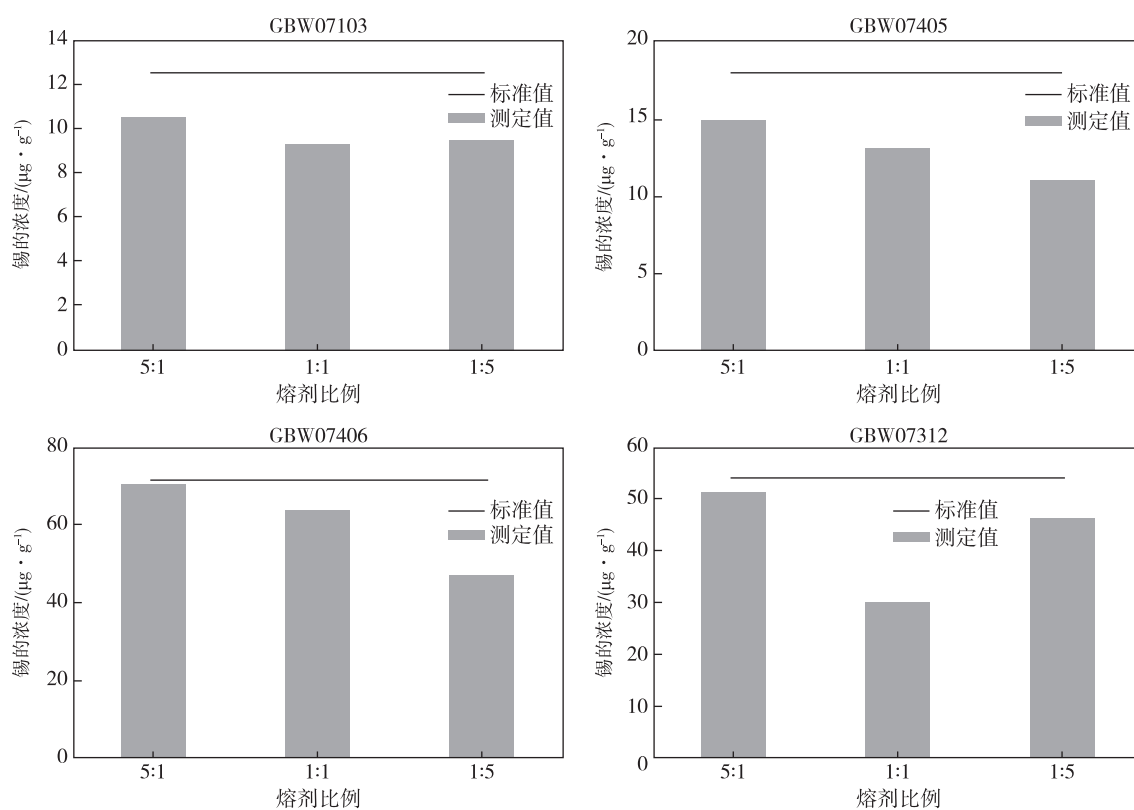


图 1 熔剂比例对测定的影响

Figure 1 The influence of flux ratio on determination.

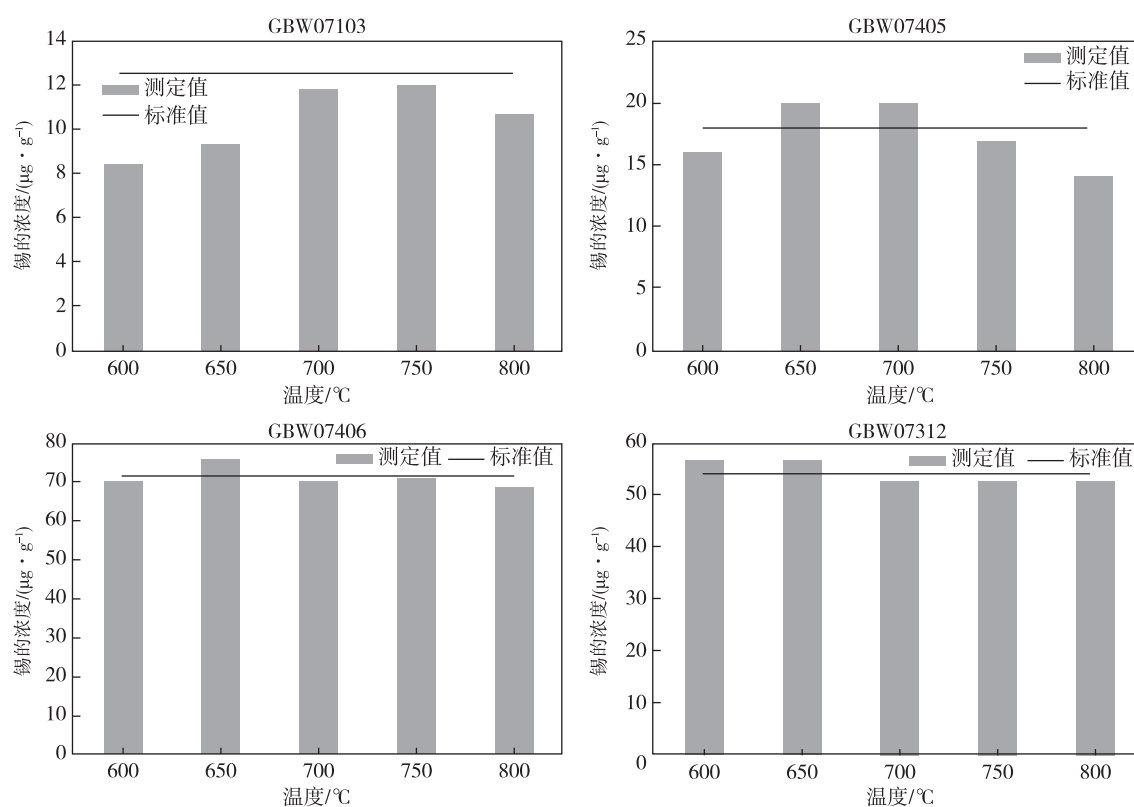


图 2 熔样温度对测定的影响

Figure 2 The influence of sample melting temperature on determination.

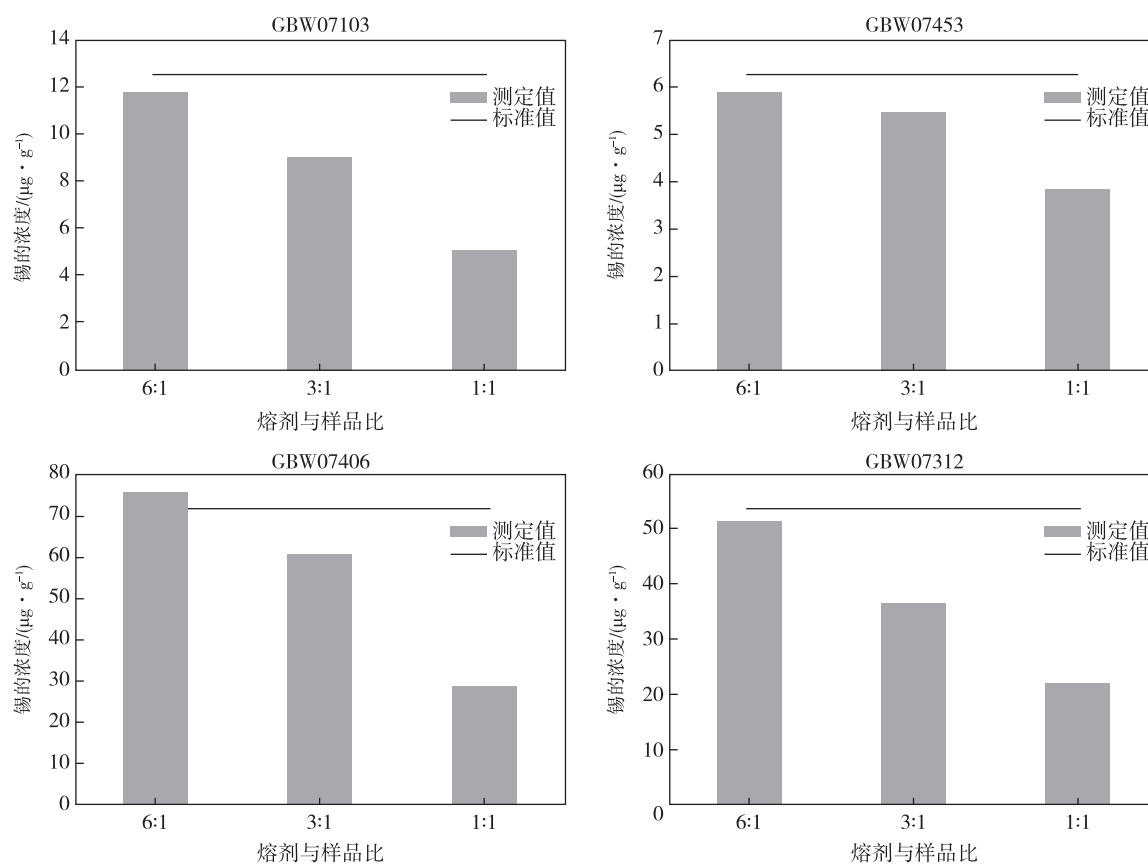


图3 溶剂与样品比例对测定的影响

Figure 3 The influence of the ratio of the flux to the sample on determination.

2.5 SDG分离富集条件的优化

水样品中锡的分离富集条件已经进行优化^[15], 岩石、土壤和水系沉积物等地球化学样品的基体成分相对比较复杂, 其最佳过柱酸度和洗脱液酸度等条件可能与水样品存在差别。因此, 选取国家一级标准物质 GBW07103 (岩石)、GBW07385 (土壤) 和 GBW07302a (水系沉积物) 进行过柱条件的优化。将酸溶加碱熔的混合液用 HCl(1+1) 调节酸度, 去离子水定容至 100 mL, 摇匀, 过 SDG 分离柱, 收集过滤液, 用不同浓度的盐酸进行洗脱, 接收洗脱液, 最后将过滤液和

洗脱液加热赶酸, 重新调节酸度, 测定锡的含量。

2.5.1 过柱溶液的酸度

将 GBW07103、GBW07385 和 GBW07302a 分别制取 6 份酸溶加碱熔的混合液, 用 HCl(1+1) 分别调节酸度至 0.25%、0.5%、1%、2%、4%、8% (v/v), 过 SDG 分离柱, 用 25 mL 盐酸(3 mol/L) 进行洗脱, 测定结果见图 4, 当过滤液中锡的含量最低时, 锡的吸附率达到最高值, 过柱溶液的酸度为 1% 时, 三个样品锡的吸附率均达到了最高点, 因此选择盐酸(1%) 作为最佳过柱酸度。

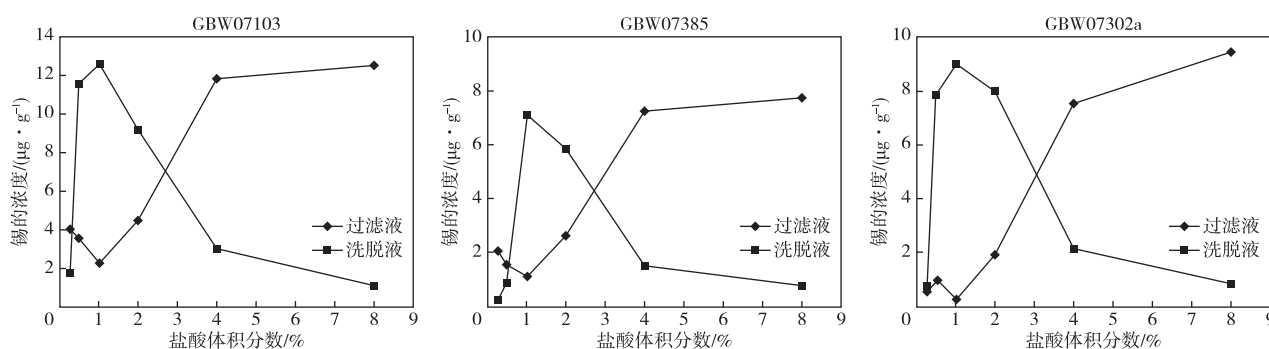


图4 锡的吸附量与酸度的关系

Figure 4 The relationship between adsorption quality of tin and acidity.

2.5.2 洗脱液的酸度

将 6 份含最佳过柱酸度的 GBW07103、GBW07385、GBW07302a 溶液过 SDG 柱,分别用 1、2、3、4、5、6 mol/L 的盐酸 25 mL 洗脱,洗脱液和过滤液中锡的浓度如图 5 所示,过滤液中锡含量都很低,洗脱液中锡浓度在盐酸浓度为 3 mol/L 时达到最大值,因此选择 3 mol/L 的盐酸作为最佳洗脱酸度。

2.5.3 洗脱液的体积

将 6 份酸度为 1% 盐酸的 GBW07103(GSR1)、GBW07385(GSS29)、GBW07302a(GSD2a) 溶液过 SDG 柱,分别用 3 mol/L 的盐酸 5、10、15 mL、20、25、30 mL 进行洗脱,洗脱液中的锡浓度见图 6,锡

的洗脱量随着洗脱液体积的增大而增大,当洗脱液体积增至 25 mL 时,洗脱量趋于平稳,故选择 25 mL 洗脱液作为最佳洗脱体积,该过程溶液由 100 mL 变为 25 mL,对原溶液浓缩了 4 倍。该溶液基体含量低,干扰因素少,可用 ICP-MS(电感耦合等离子体质谱仪)进行测定。

2.6 分析方法参数的对比

2.6.1 方法精密度实验

选择国家一级地球化学标准物质若干,按 3 种不同的前处理方法分别制备 12 份待测溶液,在仪器最佳条件下进行分析测定,计算方法精密度(RSD),结果见表 2,三种方法的精密度(RSD)均在 9.0% 以内,满足大多数样品的分析要求。

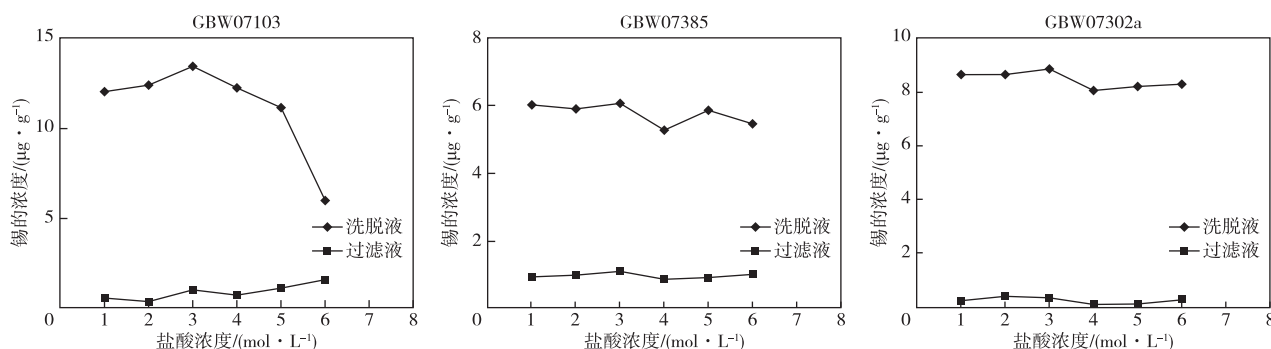


图 5 洗脱量与洗脱液酸度的关系

Figure 5 The relationship between elution quality and acidity of eluent.

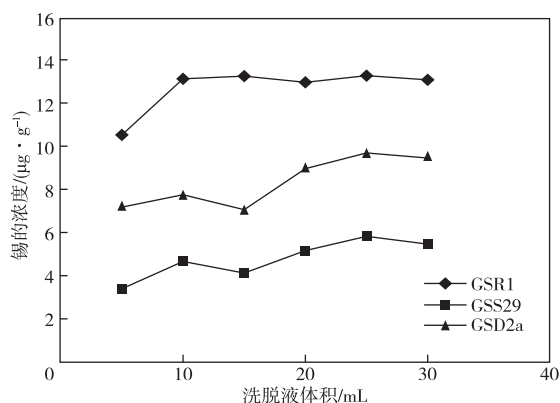


图 6 洗脱量与洗脱液体积的关系

Figure 6 The relationship between elution quality and volume of eluent.

2.6.2 方法检出限

按照实验前处理过程制取 12 份过程空白溶液,测定锡的浓度,计算方法检出限(3s)见表 3,三种方法的检出限分别为 1.03、0.60、0.58 $\mu\text{g/g}$ 。基本满足

地球化学样品的分析要求。

2.6.3 方法准确度实验

选择多个不同类型的地球化学标准物质进行方法验证,结果见表 4,所有样品测定准确度($|RE/\%|$)均在 10% 以内。SDG 分离富集法样品测定准确度($|RE/\%|$)在 8% 内,相比碱熔法和酸溶加碱熔法有所提高,能够满足地球化学样品的分析要求。

表 2 方法精密度

碱熔法		酸溶加碱熔法		SDG 分离富集法	
样品	RSD/%	样品	RSD/%	样品	RSD/%
GBW07302a	6.0	GBW07103	7.2	GBW07103	8.4
GBW07405	3.6	GBW07302a	8.3	GBW07453	8.6
GBW07312	5.7	GBW07310	8.8	GBW07302a	8.9

表 3 方法检出限

Table 3 Detection limit of the methods			
方法	碱熔法	酸溶加碱熔法	SDG 分离富集法
检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	1.03	0.60	0.58

表 4 方法准确度
Table 4 Accuracy of the methods

碱熔法			酸溶加碱熔法			SDG 分离富集法		
样品	标准值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RE/%	样品	标准值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RE/%	样品	标准值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RE/%
GBW07453	6.2	-0.1	GBW07310	1.4	9.3	GBW07107	2	5.7
GBW07386	8.7	-7.8	GBW07447	2.4	8.5	GBW07447	2.4	0.8
GBW07383	9.39	-5.8	GBW0780	2.42	-7.1	GBW07451	2.6	-7.8
GBW07318	9.5	5.3	GBW0781	3.08	-5.4	GBW07309	2.6	6.9
GBW07103	12.5	2.5	GBW07390	3.2	1.4	GBW07423	3.4	-6.7
GBW07405	18	-3.6	GBW07377	3.46	-6.2	GBW07388	3.6	0.9
GBW07312	54	-3.7	GBW07384	5.19	0.9	GBW07453	6.2	-0.2
GBW07406	72	-7.8	GBW07302a	8.6	-2.6	GBW07302a	8.6	-3.3
GBW07311	370	-5.6	GBW07103	12.5	1.4	GBW07383	9.39	-1.2

3 结论

通过对碱熔法、酸溶加碱熔法以及 SDG 分离富集法三种前处理方法以及分析方法参数的比较,它们各有优缺点,碱熔法和酸溶加碱熔法较为简单适用于大量地球化学样品的分析测定,而 SDG 分离富集法能够使目标元素锡与基体分离,稀释倍数小,测定准确度高,适用于所有常规样品的分析。

参考文献

[1] 钟彬扬. 氢化物发生原子荧光法测定生活饮用水中的痕量锑、锡[J]. 广东微量元素科学, 2015, 22(10): 11-14.
ZHONG Binyang. Combined determination atomic fluorescence spectrometric was used to analyze trace Sb, Sn in drinking water by hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Guangdong Trace Elements Science, 2015, 22(10): 11-14.

[2] 宁若昕, 朱亚先. 锡的过往[J]. 大学化学, 2018, 33(7): 37-39.
NING Ruoxin, ZHU Yaxian. The history of tin[J]. University Chemistry, 2018, 33(7): 37-39.

[3] 尹明, 李家熙. 岩石矿物分析[M]. 第四版. 北京: 地质出版社, 2011: 187-188.
YIN Ming, LI Jiayi. Rock and mineral analysis[M]. 4th ed. Beijing: Geological Publishing House, 2011, 187-188.

[4] 魏巍, 罗开良. 直读光谱法测定析出锌中铅、铜、铁、镉、锡、铝的含量[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(2): 75-79.
WEI Wei, LUO Kailiang. Determination of lead, copper, iron, cadmium, tin and aluminum in precipitated zinc by direct reading spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2): 75-79.

[5] LEAO D J, JUNIOR M M S, BRANDAO G C, et al.

Simultaneous determination of cadmium, iron and tin in canned foods using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Talanta, 2016, 153: 45-50.

[6] GURKAN R, ALTUNAY N. Determination of total Sn in some canned beverages by FAAS after separation and preconcentration[J]. Food Chemistry, 2015, 177: 102-110.

[7] 王贤果, 张剑新, 张春艳. 原矿中低含量锡的分析测试应用[J]. 化工管理, 2018(14): 126.
WANG Xianguo, ZHANG Jianxin, ZHANG Chunyan. Analysis and test application of low content tin in raw ore[J]. Chemical Management, 2018(14): 126.

[8] 王承娟. 交流电弧发射光谱法测定地球化学样品中的高含量锡[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(1): 39-42.
WANG Chengjuan. Determination of high tin content in geochemical samples by alternating current arc emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 39-42.

[9] 肖立青, 谭丽娟, 苏卫汉, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定地质样品中的钨、钼、锡[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(2): 35-38.
XIAO Liqing, TAN Lijuan, SU Weihang, et al. Determination of W, Mo, Sn in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(2): 35-38.

[10] 肖柳婧, 汤行, 吴玉华, 等. 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定锡矿石中锡[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(5): 38-40.
XIAO Liujing, TANG Xing, WU Yuhua, et al. Determination of tin in tin ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with alkali fusion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(5): 38-40.

[11] 雷占昌, 韩斯琴图, 蒋常菊, 等. 过氧化钠碱熔-电感耦

- 合等离子体质谱法测定原生矿石中的锡[J]. 岩矿测试, 2019, 38(3): 326-332.
- LEI Zhanchang, HAN Siqintu, JIANG Changju, et al. Determination of tin in primary ores by inductively coupled plasma-mass spectrometry with sodium peroxide alkali fusion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(3): 326-332.
- [12] 张晔霞, 沈清. 碱熔法消解-原子荧光法测定土壤中的锡[J]. 污染防治技术, 2011, 24(4): 63-65.
- ZHANG Yexia, SHEN Qing. Determination of tin in soil by alkali fusion digestion-atomic fluorescence method[J]. Pollution Prevention Technology, 2011, 24(4): 63-65.
- [13] 赵如琳, 李宏萍, 王骏峰, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定地质试样中锡[J]. 分析试验室, 2016, 35(10): 1227-1231.
- ZHAO Rulin, LI Hongping, WANG Junfeng, et al. Determination of tin in geological samples using hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(10): 1227-1231.
- [14] 徐冰旭. 原子荧光光谱法测定地球化学样品中锡的应用研究[D]. 北京: 中国地质科学院, 2019.
- XU Bingxu. Application of atomic fluorescence spectrometry in the determination of tin in geochemical samples[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2019.
- [15] 徐冰旭, 邢夏, 徐进力, 等. 巯基葡聚糖分离富集-电感耦合等离子体质谱法测定水中的痕量锡[J]. 物探与化探, 2019, 43(4): 822-827.
- XU Bingxu, XING Xia, XU Jinli, et al. The determination of trace tin in water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after separation and enrichment using mercapto containing dextran gel[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2019, 43(4): 822-827.