

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.02.004

离子色谱法同时测定那屈肝素钙中 氯离子和硫酸根离子的含量

范卫平

(北京虹木生物技术有限公司, 北京 101105)

摘 要 建立了一种抑制电导检测器离子色谱法同时测定那屈肝素钙中氯离子和硫酸根离子含量的方法。采用强阴离子交换柱, 3 mmol/L 碳酸钠溶液为流动相, 流速 2.0 mL/min, 柱温 30 ℃, 进样量 25 μ L, 检测器为配有化学抑制器的电导检测器。结果表明, 氯离子和硫酸根离子在 1~20 μ g/mL 浓度范围内线性关系良好, 氯离子线性方程为 $y=0.1314x-0.0081$, 线性相关系数 $R^2=0.9999$; 硫酸根线性方程为 $y=0.123x-0.0098$, 线性相关系数 $R^2=0.9998$ 。那屈肝素钙中氯离子和硫酸根离子的平均回收率均为 101%, 检出限为 0.01 μ g/mL。方法具有操作简单、线性范围良好、检出限低等优点, 可作为那屈肝素钙中氯离子和硫酸根离子的质量控制方法。

关键词 离子色谱法; 那屈肝素钙; 氯离子; 硫酸根离子

中图分类号: O657.7⁺5; TH833

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2021)02-0015-06

Determination of Chloridion and Sulfate Ion Content in Nadroparin Calcium by Ion Chromatography

FAN Weiping

(Beijing Hongmu Biotechnology Co., Ltd., Beijing 101105, China)

Abstract To establish a method for the simultaneous determination of chloridion and sulfate ion content in Nadroparin Calcium by Ion Chromatography with suppression conductivity detector. A strong anion exchange column was used, with 3 mmol/L sodium carbonate solution as mobile phase, and the flow rate was 2.0 mL/min, the column temperature was 30 ℃, and the injection volume was 25 μ L. The results show that the chloridion and sulfate had a good calibration linear ship in the range of 1—20 μ g/mL, the linear equation of chloridion was $y=0.1314x-0.0081$, $R^2=0.9999$; and the linear equation of sulfate was $y=0.123x-0.0098$, $R^2=0.9998$. The average recoveries of chloride and sulfate in nadroparin calcium were 101%, and the detection limit was 0.01 μ g/mL. This method has the benefits of easy operation, good linear range, and low detection limit. It can be used as the quality control method of chloridion and sulfate ion in Nadroparin Calcium.

Keywords ion chromatography; nadroparin calcium; chloridion; sulfate ion

收稿日期: 2020-08-03 修回日期: 2020-09-04

作者简介: 范卫平, 男, 工程师, 主要从事食品与药物分析研究。E-mail: fanweiping@hongmubio.com

引用格式: 范卫平. 离子色谱法同时测定那屈肝素钙中氯离子和硫酸根离子的含量[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(2): 15-20.

FAN Weiping. Determination of Chloridion and Sulfate Ion Content in Nadroparin Calcium by Ion Chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2): 15-20.

前言

那屈肝素钙系从猪小肠黏膜中提取的肝素经亚硝酸裂解后,精制而得的硫酸氨基葡聚糖的钙盐,是低分子量肝素的一种^[1]。那屈肝素钙临床用于预防术后血栓栓塞、肺栓塞、深静脉血栓形成、末梢血管病变等,是目前抗凝血、抗血栓形成的主要治疗药物之一^[2]。那屈肝素钙在生产和长期储存过程中,其糖链上的磺酸基团易解离为游离硫酸根,且在获取肝素原料及生产过程中(如加入氯化钙进行钠钙置换)还会引入其他阴离子如氯离子等,为了确保那屈肝素钙药物的纯度和稳定性,对这些离子的监测是非常必要的^[3]。

离子色谱法始于 1975 年,系用具离子交换功能的有机聚合物载体或无机载体为填充剂,以稀碱溶液、碳酸盐缓冲液为洗脱液,以电导检测器、安培检测器等来分析样品中的阴离子或阳离子的色谱方法,具有操作简单、选择性好、灵敏度高、分析时间短、可同时测定多组分等特点^[4]。离子色谱仪自问世以来发展迅速,在医药、食品、生物、环境、农业、电子等领域均得到广泛应用,是高效液相色谱法的重要分支^[5]。虽然离子色谱法在分析化学中发展很快,但相对于高效液相色谱法、紫外-可见分光光度法等常用仪器分析方法,《中华人民共和国药典》自 2010 年才将其首次收载,2015 年修订后收录至四部通则。在其他各国药典中,《英国药典》最先将离子色谱法作为各类品种测定方法收载,随后《美国药典》、《欧洲药典》等也先后收载^[6]。

在中国药典委员会 2017 年 6 月发布的《关于那屈肝素钙国家标准的公示》里,游离硫酸盐的含量测定采用离子色谱法,但《中国药典》2015 版里对于氯化物的检查采用比色法^[7],存在操作步骤繁琐、灵敏度较低以及抗干扰能力较差等缺点。离子色谱法作为一种新兴的分析技术^[8],在各个行业都已得到广泛应用的同时,具备同时进行多种离子分析的特点^[9-14],而且灵敏度高、分析速度快。本文采用标准曲线法,建立了一种离子色谱法同时测定那屈肝素钙中氯离子和硫酸根离子含量的方法,该法简便、可靠,灵敏度高。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ICS-6000 离子色谱仪(赛默飞世尔科技有限公司,配有淋洗液发生器),色谱柱(赛默飞世尔科技有限公司,强阴离子交换柱 AS22);硫酸根溶液标准

物质(GBW(E)080266,标准值:1 000 $\mu\text{g/mL}$),氯单元素溶液标准物质(GBW(E)082515,标准值:1 000 $\mu\text{g/mL}$),那屈肝素钙(批号 191119)。

1.2 色谱条件

色谱柱:强阴离子交换柱(赛默飞世尔科技有限公司,AS22,4.0 mm $\times$ 250 mm);流动相:3 mmol/L 碳酸钠溶液;流速:2.0 mL/min;柱温:30 $^{\circ}\text{C}$;进样量:25 μL ;检测器:配有化学抑制器的电导检测器。

1.3 溶液配制

1.3.1 对照品溶液的制备

准确移取氯标准溶液 1.00 mL 和硫酸根标准溶液 1.00 mL,置于同一 50 mL 容量瓶中,用水稀释成含氯离子和硫酸根离子 20.00 $\mu\text{g/mL}$ 的混合溶液,并依次稀释制成含氯离子和硫酸根离子为 10.00、5.00、2.00、1.00 $\mu\text{g/mL}$ 的系列浓度对照品溶液,每次测试以流动相为空白溶液。

1.3.2 供试品溶液的制备

取那屈肝素钙约 25 mg(精确至 0.1 mg),置于 10 mL 量瓶中,用水溶解并稀释制成 2.5 mg/mL 的溶液,过滤,取续滤液作为供试品溶液。平行制备两份。

1.4 系统适用性实验

精密量取“对照品溶液的制备”项下含氯离子和硫酸根离子浓度为 5 $\mu\text{g/mL}$ 的对照品溶液 25 μL ,注入离子色谱仪,记录色谱图,结果表明,氯离子峰与硫酸根离子峰能彻底分开,其中氯离子峰塔板数为 7234,硫酸根离子峰塔板数为 8405,分离度为 14.18。

1.5 供试品含量测定

精密量取“对照品溶液的制备”项下系列浓度对照品溶液各 25 μL ,注入离子色谱仪,记录色谱图,以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线并计算线性回归方程。取那屈肝素钙 2 份,精密称定,照“供试品溶液的制备”项下方法制备,各精密量取 25 μL 注入离子色谱仪,记录色谱图,用线性回归方程计算供试品中氯离子和硫酸根离子的含量。结果表明,191119 批含氯离子 0.069%,含硫酸根离子 0.028%。实验结果见表 1。

表 1 供试品中氯离子和硫酸根离子的含量

Table 1 The content of chloridion and sulfate ion in the tested sample

No.	称样量/ mg	氯离子			硫酸根离子		
		峰面积/ ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	含量/ %	含量均值/ %	峰面积/ ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	含量/ %	含量均值/ %
1	25.28	0.221	0.069	0.069	0.081	0.027	0.028
2	26.12	0.230	0.069		0.089	0.028	

2 结果讨论

2.1 色谱柱的选择

本实验分别考察了 AS11、AS14、AS19、AS22 等四种强阴离子交换色谱柱,其中 AS11 与 AS19 色谱柱为氢氧化物淋洗液选择性阴离子交换色谱柱,实验发现,当使用 3 mmol/L 碳酸钠溶液为流动相时,浓度为 20 $\mu\text{g/mL}$ 的对照品溶液色谱图中氯离子峰不对称度较大,峰形略有拖尾。AS14 色谱柱具有出色的卤化物保留能力,但实验发现,硫酸根离子峰保留时间约为 12.8 min,当样品运行时间为 15 min 时,不能保证主峰后有足够的时间来冲洗及平衡色谱柱,若加长运行时间则影响实验效率。因此选择 AS22 色谱柱,其氯离子和硫酸根离子分离度良好,主峰峰形不拖尾,且硫酸根保留时间为 9.5 min 左右,15 min 便可完成样品分析。

2.2 流速的选择

分别考察了 1.0、1.5、2.0 mL/min 等不同流速对实验结果的影响。结果表明,当流速为 1.0 mL/min 和 1.5 mL/min 时,浓度为 20 $\mu\text{g/mL}$ 的对照品溶液色谱图中氯离子峰不对称度分别为 1.61 和 1.92;而流速为 2.0 mL/min,不对称度为 1.19,峰形较好,不影响结果计算。因此,选择流速为 2.0 mL/min。

2.3 流动相及浓度的选择

离子色谱法测定氯离子、硫酸根离子等无机强酸阴离子常用碳酸钠溶液为流动相,分别考察了 1、3、5 mmol/L 等不同浓度碳酸钠溶液流动相对实验结果的影响。结果表明,当碳酸钠溶液浓度为 1 mmol/L 时,氯离子检出限为 0.1 $\mu\text{g/mL}$,而 3 mmol/L 时,氯离子检出限为 0.01 $\mu\text{g/mL}$;当碳酸钠溶液浓度为 5 mmol/L 时,浓度为 20 $\mu\text{g/mL}$ 的对照品溶液色谱图中氯离子峰不对称度为 1.49,大于 3 mmol/L 时的 1.19。因此,选择 3 mmol/L 碳酸钠溶液为流动相。

2.4 柱温的选择

实验分别考察了 25、30、35 $^{\circ}\text{C}$ 等不同柱温对实验结果的影响。结果表明,不同温度对实验结果影响较小,但若柱温不稳定则会造成基线波动影响峰面积。考虑到柱温箱控温能力,将柱温定为 30 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.5 方法学验证

2.5.1 系统适用性

精密量取“对照品溶液的制备”项下含氯离子和硫酸根离子浓度为 5 $\mu\text{g/mL}$ 的对照品溶液 25 μL ,注入离子色谱仪,记录色谱图,连续进样 6 次。结果表明,氯离子峰面积分别为 0.654、0.655、0.645、

0.643、0.640、0.652 $\mu\text{S} \cdot \text{min}$,相对标准偏差为 0.99%;硫酸根离子峰面积分别为 0.599、0.579、0.586、0.582、0.591、0.599 $\mu\text{S} \cdot \text{min}$,相对标准偏差为 1.20%。RSD 均小于 2.0%,该方法系统适用性良好。实验结果见表 2。

表 2 系统适用性实验结果
Table 2 The result of system suitability test

No.	氯离子		硫酸根离子	
	峰面积/($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)	RSD/%	峰面积/($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)	RSD/%
1	0.654	0.99	0.599	1.2
2	0.655		0.579	
3	0.645		0.586	
4	0.643		0.582	
5	0.640		0.591	
6	0.652		0.588	

2.5.2 专属性

精密量取空白溶剂 25 μL ,注入离子色谱仪,记录色谱图;精密量取“对照品溶液的制备”项下含氯离子和硫酸根离子浓度为 5.00 $\mu\text{g/mL}$ 的对照品溶液 25 μL ,注入离子色谱仪,记录色谱图。结果表明,空白溶剂色谱图中,除基线噪音外,未见明显色谱峰;5 $\mu\text{g/mL}$ 的对照品溶液色谱图中,氯离子峰保留时间为 3.692 min,硫酸根离子峰保留时间为 9.522 min。氯离子峰与硫酸根离子峰能彻底分离,且空白溶剂对氯离子峰和硫酸根离子峰均不干扰,该方法专属性良好。实验结果见表 3。

表 3 专属性实验结果
Table 3 The result of specificity test

项目	保留时间/min
空白溶剂	-
氯离子	3.692
硫酸根离子	9.522

2.5.3 准确度实验

精密量取氯标准溶液和硫酸根标准溶液各 1.00 mL,置于同一 20 mL 量瓶中,用水稀释至刻度,制成含氯离子和硫酸根离子浓度分别为 50.00 $\mu\text{g/mL}$ 的溶液,作为准确度实验储备溶液。取那屈肝素钙样品约 25 mg,精密称定,置于 10 mL 量瓶中,平行 9 份,其中 3 份加入储备溶液 0.8 mL,3 份加入储备溶液 1 mL,3 份加入储备溶液 1.2 mL,用水稀释至刻度,过滤,取续滤液作为准确度实验供试品溶液。精密量取各准确度实验供试品溶液 25 μL ,注入离子色谱仪,记录色谱图。结果表明,9 份供试品氯离子平均回收率为 101%,RSD 为 2.0%;硫酸根离子平均回收率为 101%,RSD 为 2.1%;该方法准确度良好。实验结果见表 4 和表 5。

表 4 氯离子准确度实验

Table 4 The result of accuracy test of Cl^-

No.	称样量/mg	本底量/ μg	加入量/ μg	测得量/ μg	回收率/%	回收率均值/%	RSD/%
1	25.59	17.66	40	58.10	101	101	2.0
2	26.77	18.47	40	57.80	98.3		
3	26.05	17.97	40	58.90	102		
4	24.48	16.89	50	68.83	104		
5	23.98	16.55	50	66.40	99.7		
6	25.61	17.67	50	69.22	103		
7	26.02	17.95	60	79.80	103		
8	25.79	17.80	60	77.04	98.4		
9	24.86	17.15	60	78.54	102		

表 5 硫酸根离子准确度实验

Table 5 The result of accuracy test of SO_4^{2-}

No.	称样量/mg	本底量/ μg	加入量/ μg	测得量/ μg	回收率/%	回收率均值/%	RSD/%
1	25.59	7.16	40	46.73	98.9	101	2.1
2	26.77	7.50	40	47.96	101		
3	26.05	7.29	40	49.01	104		
4	24.48	6.85	50	57.33	101		
5	23.98	6.71	50	57.63	102		
6	25.61	7.17	50	58.88	103		
7	26.02	7.29	60	67.03	99.5		
8	25.79	7.22	60	66.13	98.2		
9	24.86	6.96	60	68.78	103		

2.5.4 精密度实验

照“供试品溶液的制备”项下方法,取那屈肝素钙约 25 mg,精密称定,置于 10 mL 量瓶中,用水溶解并稀释制成 2.5 mg/mL 的溶液,过滤,取续滤液作为精密度实验供试品溶液,平行操作 6 份。精密量取各精密度实验供试品溶液 25 μL ,注入离子色谱仪,记录色谱图。结果表明,6 份供试品氯离子含量 RSD 为 2.8%,硫酸根离子含量 RSD 为 5.8%。该方法精密度良好。实验结果见表 6。

表 6 精密度实验结果

Table 6 The result of precision test

No.	称样量/ mg	氯离子		硫酸根离子	
		含量/%	RSD/%	含量/%	RSD/%
1	26.12	0.083	2.80	0.025	3.40
2	25.99	0.080		0.024	
3	25.42	0.080		0.025	
4	24.68	0.082		0.023	
5	27.02	0.078		0.025	
6	25.03	0.084		0.024	

2.5.5 检出限与定量限

精密量取“对照品溶液的制备”项下含氯离子和硫酸根离子浓度为 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 的对照品溶液适量,依次稀释成含氯离子和硫酸根离子浓度分别为 0.1、0.01 $\mu\text{g/mL}$ 的溶液,作为检出限实验供试品

溶液。精密量取各检出限实验供试品溶液 25 μL ,注入离子色谱仪,记录色谱图。结果表明,当浓度为 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 时,氯离子信噪比为 3.8,硫酸根离子信噪比为 10.6。因此,该方法氯离子和硫酸根离子的检出限为 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 。实验结果见表 7。

表 7 检出限实验结果

Table 7 The result of LOQ test

浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	信噪比 S/N	
	氯离子	硫酸根离子
1	831.9	774.8
0.1	48	151.5
0.01	3.8	10.6

因该方法结果计算为标准曲线法,故该方法氯离子和硫酸根离子的定量限为标准曲线溶液的最小浓度,即 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.5.6 线性范围

精密量取“对照品溶液的制备”项下各浓度对照品溶液 25 μL ,注入离子色谱仪,记录色谱图。结果表明,在 1~20 $\mu\text{g/mL}$ 的范围下,氯离子线性方程为 $y = 0.1314x - 0.0081$,线性相关系数 $R^2 = 0.9999$;硫酸根线性方程为 $y = 0.123x - 0.0098$,线性相关系数 $R^2 = 0.9998$ 。该方法线性关系良好。实验结果见图 1。

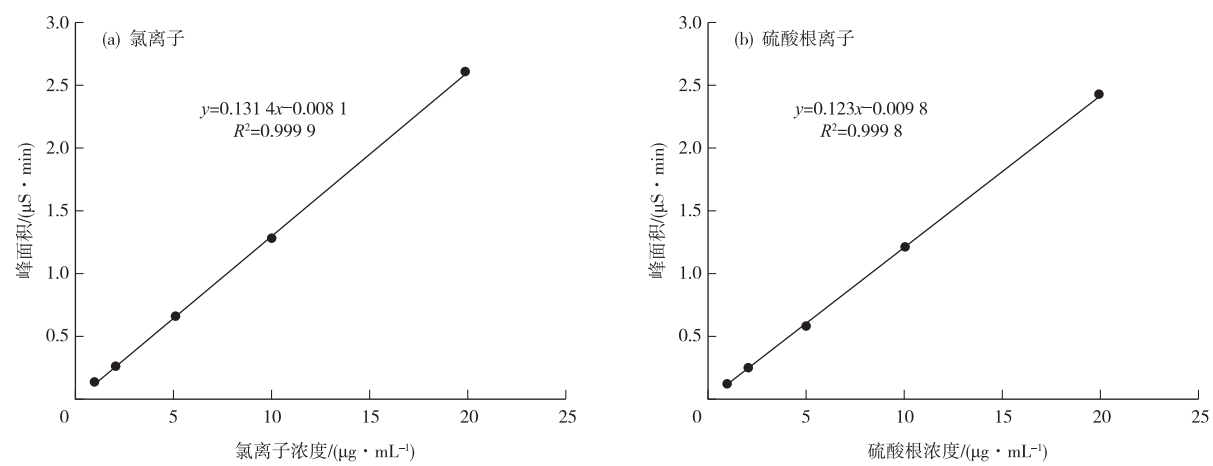


图 1 氯离子(a)与硫酸根离子(b)的线性回归方程
Figure 1 Linear regression equation of Cl⁻ (a)and SO₄²⁻ (b).

2.5.7 溶液稳定性

按照“供试品溶液的制备”项下方法,取那屈肝素钙约 25 mg,精密称定,置于 10 mL 量瓶中,用水溶解并稀释制成 2.5 mg/mL 的溶液,过滤,取续滤液作为溶液稳定性实验供试品溶液。分别于 0、1、2、4、8、12、24 h 时精密量取溶液稳定性实验供试品溶液 25 μL,注入离子色谱仪,记录色谱图。结果表明,氯离子峰面积分别为 0.199、0.192、0.195、0.198、0.201、0.195、0.196 μS·min,RSD 为 1.5%;硫酸根离子峰面积分别为 0.080、0.075、0.077、0.082、0.082、0.077、0.079 μS·min,RSD 为 3.4%。供试品溶液稳定性良好。实验结果见表 8。

表 8 溶液稳定性实验

Table 8 The result of solution stability test					
时间/ h	氯离子		硫酸根离子		
	峰面积/(μS·min)	RSD/%	峰面积/(μS·min)	RSD/%	
0	0.199		0.080		
1	0.192		0.075		
2	0.195		0.077		
4	0.198	1.5	0.082	3.4	
8	0.201		0.082		
12	0.195		0.077		
24	0.196		0.079		

2.5.8 耐用性

同时也考察了流速、流动相浓度、柱温等色谱条件有小的变动后,对 5 μg/mL 的对照品溶液的色谱峰结果的影响。结果表明,当流速为 1.8 mL/min 时,氯离子峰和硫酸根离子峰略有拖尾,峰面积 RSD 较大;而流动相浓度和柱温小的变动能满足系统适用性要求。实验结果见表 9。

表 9 耐用性实验结果

Table 9 The result of durability test					
条件	设定值	氯离子离子		硫酸根离子	
		峰面积/ (μS·min)	RSD/ (%)	峰面积/ (μS·min)	RSD/ (%)
流速/ (mL·min ⁻¹)	1.8	0.663		0.605	
	2.0	0.650	1.42	0.590	1.62
	2.2	0.645		0.587	
浓度/ (mmol·L ⁻¹)	2.7	0.648		0.582	
	3.0	0.650	0.64	0.590	0.97
	3.3	0.656		0.593	
柱温/ ℃	27	0.652		0.589	
	30	0.650	0.64	0.590	0.93
	33	0.658		0.599	

3 结论

本文初次将离子色谱法应用于同时测定那屈肝素钙中的氯离子和硫酸根离子的含量,一份溶液同时测定,很好地解决了传统方法费时、不能同时测定两种离子的问题。方法操作简便,稳定性好,结果准确可靠,实验过程绿色无污染,该方法可作为那屈肝素钙中氯离子和硫酸根离子测定的质量控制方法。

参考文献

[1] 马志华. 那屈肝素钙原料质量标准研究[D]. 河北:河北医科大学,2015.
MA Zhihua. Study on specification of nadroparin calcium API[D]. Hebei: Hebei Medical University, 2015.
[2] 高飞,赵焕荣,田志鹏,等. 一种那屈肝素钙制备方法:中国. CN109748984A [P]. 2019-05-14.

- GAO Fei, ZHAO Huanrong, TIAN Zhipeng, et al. A preparation method of nadroparin calcium; China. CN109748984A [P]. 2019-05-14.
- [3] 张明瑜. 低分子量肝素精细结构分析与活性测试方法研究[D]. 北京:中国科学院大学, 2016.
- ZHANG Mingyu. Fine structure analysis and activity test of low molecular weight heparin [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [4] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018.
- MOU Shifen, LIU Kena, DING Xiaoqing. Ion chromatography and its application [J]. Beijing: Chemical Industry Press, 2018.
- [5] 张经华, 朱新勇, 吴爱华. 我国离子色谱仪 30 年回顾[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 2017.
- ZHANG Jinghua, ZHU Xinyong, WU Aihua. Review of ion chromatograph in China in the past 30 years[M]. Beijing: Beijing Science and Technology Press, 2017.
- [6] 国家药典委员会. 中国药典分析检测技术指南[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2017.
- Chinese Pharmacopoeia Commission. Technical guide for analysis and detection in Chinese Pharmacopoeia[M]. Beijing: China Pharmaceutical Science and Technology Press, 2017.
- [7] 国家药典委员会. 中国药典. 四部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015.
- Chinese Pharmacopoeia Commission. Chinese Pharmacopoeia. Part 4 [M]. Beijing: China Pharmaceutical Science and Technology Press, 2015.
- [8] 许晓辉, 秦雯雯, 张生萍, 等. 离子色谱法在药品检验及《中国药典》中的应用进展[J]. 转化医学电子杂志, 2016, 3(5): 69, 71.
- XU Xiaohui, QIN Wenwen, ZHANG Shengping, et al. Application progress of ion chromatography in drug inspection and Chinese Pharmacopoeia[J]. E-Journal of Translational Medicine, 2016, 3(5): 69, 71.
- [9] 陶会林. 关于离子色谱法测定乙二醇中氯离子以及硫酸根离子的分析[J]. 石河子科技, 2013(6): 27-28, 31.
- TAO Huilin. Determination of chloride ion and sulfate ion in ethylene glycol by ion chromatography [J]. Shihezi Science and Technology, 2013(6): 27-28, 31.
- [10] 王树加, 周肇秋, 吴梁鹏, 等. 氧弹燃烧-离子色谱法测定生活垃圾干燥基中氯和硫的含量[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(3): 9-13.
- WANG Shujia, ZHOU Zhaoqiu, WU Liangpeng, et al. Determination of Cl and S in dry basis waste by means of oxygen bomb combustion and ion chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3): 9-13.
- [11] 栗贵, 刘雁鸣, 龙海燕, 等. 离子色谱法测定羟苯乙酯中氯离子和硫酸根离子及不同级别产品质量状况的评价[J]. 中国药师, 2017, 20(8): 1367-1370.
- SU Gui, LIU Yanming, LONG Haiyan, et al. Determination of chloride ion and sulfate ion in ethylparaben by ion chromatography and quality evaluation of products at different levels [J]. China Pharmacist, 2017, 20(8): 1367-1370.
- [12] 张冉, 高恒, 吕新明. 石墨炉碱溶消解-离子色谱法同时测定硫磺中氟、氯、硫酸根元素[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(3): 80-82.
- ZHANG Ran, GAO Heng, LYU Xinming. Determination of fluorine, chlorine and sulfate elements in sulphur by graphite furnace alkali soluble-ion chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3): 80-82.
- [13] 李彩霞, 周建科. 离子色谱法测定烟酸中氯离子和硫酸根离子[J]. 天津药学, 2006(1): 15-17.
- LI Caixia, ZHOU Jianke. Determination of Cl^- and SO_4^{2-} in nicotinic acid by ion chromatography [J]. Tianjin Pharmacy, 2006(1): 15-17.
- [14] 任朝兴, 杨爽. 离子色谱法测定入海河口水中的硫酸盐[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(3): 16-18.
- REN Chaoxing, YANG Shuang. Determination of sulfate in estuary by ion chromatography [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(3): 16-18.