

便携式SCGD-AES快速测定土壤中的钠钾镁钙

李诗敏¹, 刘 姿¹, 马凯敏¹, 黄 珂¹, 郭长娟^{1,2*}, 王 丽^{1,2}

(1. 华南师范大学 化学学院, 广东 广州 510006; 2. 华南师范大学 广州市生物医药分析化学重点实验室, 广东 广州 510006)

摘要: 该文以金属棒为阳极, 电解质样品溶液为阴极, 对便携式模块化溶液阴极辉光放电原子发射光谱仪(SCGD-AES)进行了改进。系统考察了放电电压、样品流速、阳极材料和支持电解质对信号强度的影响。在最佳条件下测定Na、K、Mg、Ca, 2 h内的相对标准偏差(RSD)分别为1.9%、2.6%、1.6%和2.6%, 检出限分别为2.3、6.7、18、290 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 并在功耗40 W以下, 建立了SCGD-AES快速、稳定、经济地测定土壤样品中Na、K、Mg、Ca的简易方法。除Ca外, Na、K、Mg的回收率分别为83.1%~101%、82.5%~102%、116%~134%。此外, SCGD-AES对土壤样品的测定结果与ICP-AES结果具有可比性。进一步优化后所构建的便携式SCGD-AES可用于环境样品中钠钾镁钙的现场在线检测。

关键词: 溶液阴极辉光放电(SCGD); 原子发射光谱(AES); 土壤样本; 元素分析

中图分类号: O657.3; Q938.13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)11-0001-07

Determination of Na, K, Mg, and Ca in Soil Samples Using a Portable Solution Cathode Glow Discharge Atomic Emission Spectrometer

LI Shi-min¹, LIU Zi¹, MA Kai-min¹, HUANG Ke¹, GUO Chang-juan^{1,2*}, WANG Li^{1,2}

(1. School of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 2. Guangzhou Key Laboratory of Analytical Chemistry for Biomedicine, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In this study, a portable modularized solution cathode glow discharge atomic emission spectrometer(SCGD-AES) was developed using a metal rod and an electrolyte sample solution as the anode and cathode, respectively. The effects of discharge voltage, sample flow velocity, anode material, and supporting electrolyte on signal intensity were investigated experimentally. Under optimized conditions, the detection limits for Na, K, Mg, and Ca were 2.3, 6.7, 18.0, and 290 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, with 2-hour relative standard deviations of 1.9%, 2.6%, 1.6%, and 2.6%, respectively. A simple, rapid, stable, and cost-effective SCGD-AES method requiring less than 40 W of power was developed for determining Na, K, Mg, and Ca in soil samples. Excluding Ca, the recoveries of Na, K, and Mg were in the range of 83.1%~101%, 82.5%~102%, and 116%~134%, respectively. Moreover, the SCGD-AES results for the soil samples aligned well with those obtained via ICP-AES. After further optimization, the developed portable SCGD-AES device can be deployed for the on-site, online detection of metal elements in environmental samples.

Key words: solution cathode glow discharge(SCGD); atomic emission spectrometer(AES); soil samples; elemental analysis

土壤水溶性盐分主要由阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})和阴离子(CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^-)组成,二者共同影响土壤的酸碱平衡。其中,钠、钾、镁、钙的含量及比例是评估土壤酸碱平衡的关键指标^[1]。可溶性盐分是盐碱土主要属性之一,在作物生长过程具有重要影响,当土壤中含有过多的可溶性盐时,会使土壤溶液浓度和植物细胞渗透压高于正常值,造成植物干旱^[2]。盐害还会影响某些特定的酶或代谢过程,降低植物光合速率,导致其细胞功能不足,从而引起植物营养缺乏、生长异常^[3]。提高 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 占比,降低 Na^+ 平衡 K^+ ,是维持土壤酸碱稳定、防控盐害的根本策略。测定土壤中水溶性金属元素

收稿日期: 2026-04-16; 修回日期: 2026-06-26

基金项目: 广东省基础与应用基础研究项目(2025A1515011890)

* 通讯作者: 郭长娟, 博士, 副教授, 研究方向: 质谱仪器及相关电离源的开发应用, E-mail: guocj@senu.edu.cn

以了解土壤盐渍程度和季节性盐分分布动态, 将为改良和利用盐碱土土壤的方案制定提供依据。

常用于测定金属离子的方法包括电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[4]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[5]和原子吸收光谱法(AAS)^[6]。以上方法具有较好的检测灵敏度和稳定性, 但仪器昂贵、对实验环境要求高, 且都需要昂贵或易燃爆的辅助气体, 故开发小型便携、高效低耗、操作方便、安全性好、价格低廉的设备具有重要现实意义^[7-9]。

近年来兴起的一种电解液阴极放电原子发射光谱技术具有装置简单、操作方便、功耗和成本低的优点, 可实现现场、实时、在线和多元素同时快速定性定量分析监测, 具有广阔的应用前景。随着科技工作者的不断努力, 目前电解液阴极放电电离源主要发展出以下几种结构: 溶液阴极辉光放电(SCGD)^[10-13]、液体进样-大气压辉光放电(LS-APGD)^[14-16]、交流-电解质大气压液体放电(AC-EALD)^[17-18]、电解液阴极大气压辉光放电(ELCAD)^[19-20]等。

本研究构建了一种小型便携、模块化组装、操作简便、价格低廉的SCGD电离源, 与微型光谱仪连接, 构建的SCGD-AES检测系统, 具有实际工程价值, 提升了系统稳定性和维护便利性。研发的SCGD采用钨棒作为阳极, 将阴极石英毛细管与进样软管通过辅助电极铜棒过渡连接, 可避免毛细管更换时容易折断于进样管的问题, 且液体样品通过辅助电极接地电位, 放电稳定性好。对放电电压、样品溶液流速、阳极材料、支持电解质参数进行了优化, 并在优化条件下评估了SCGD-AES的检出限和稳定度指标。最后对广州大学城取样的5种土壤样品中的Na、K、Mg、Ca含量进行检测评估, 结论与商品化ICP-AES检测结果具有可比性。

1 实验部分

1.1 SCGD-AES 构建

SCGD电离源结构^[21]如图1所示, 具体结构在文献[22]中已做介绍。相较之前的工作, 阴极石英管与进样软管通过辅助电极间接连接, 毛细管用自制塑料压杆固定于辅助电极上端, 进样软管直接插入辅助电极下端。辅助电极由原先选用的石墨材质更换为高纯铜材质, 机械性能及信号稳定性更好, 且不易污染电离源腔体, 便于拆装维护, 液体样品通过辅助电极接地电位, 放电稳定性好。电离源腔体顶部由密封连接改为螺钉调节开口连接, 以适应实验不同电压、进样样品速度, 防止小透镜雾化。电离源腔体底部的排废液口由一个增加为两个, 可避免废液沉积减小放电腔体积。电离源支架平放于桌面可平稳支撑整个电离源腔体。

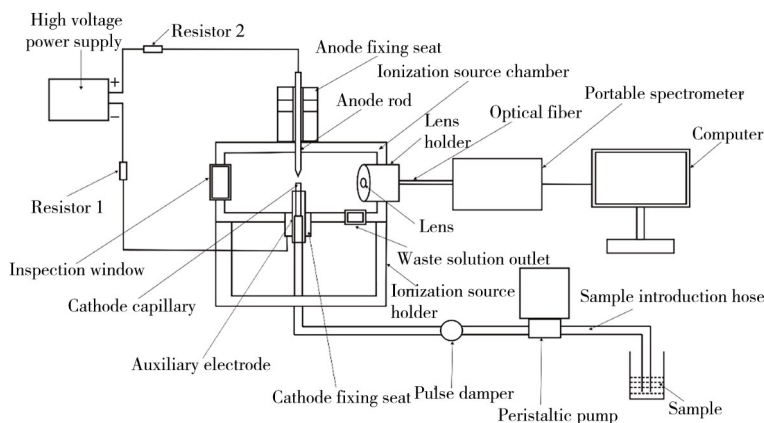


图1 SCGD-AES结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the SCGD-AES

电离源腔体左方开观察窗, 右方接入一个透镜, 用直径为0.6 mm的光纤(QP600-025-UV-VIS, Ocean Optics)接入便携式光谱仪(150 mm×105 mm×50 mm, HR4000, Ocean Optics)采集光谱信号, 在保证待测元素检测灵敏度的前提下, 采光透镜可选用最小尺寸准直镜(直径: 5 mm, 焦距: 10 mm, 74-UV, Ocean Optics)减小放电腔体积, 置于距等离子体约30 mm的位置。设备整体结构紧凑, 集成度高、小型便携、机动性强, 适用于野外现场在线检测。

1.2 试剂及样品

采用 18.2 M Ω 的纯净水稀释 1 000 mg·L⁻¹ 的标准试液(国家有色金属及电子材料测试中心), 得到分析元素的测试溶液。所有测试试液均用 HNO₃ 调至 pH 1.0。

实验所用 5 个土壤样本采集自广东省广州市大学城的不同树林土壤。精确称量过 2 mm 筛孔的土壤样本 5.0 g 至特氟龙试剂瓶中, 加入 25 mL 煮沸的纯净水, 在振荡器上以 180 r/min 的速度振荡 3 min。振荡完成后, 将提取液倒入 50 mL 离心管中, 以 4 000 r/min 的速度离心 10 min。将上清液用定量滤纸过滤到 25 mL 容量瓶后用 pH 1.0 的 HNO₃ 定容。

2 结果与讨论

2.1 光谱表征

图 2A 为用 HNO₃ 酸化 pH 1.0 的纯净水的发射光谱背景图, 306~309 nm 处存在因水受到电子轰击电离而产生的 OH 分子谱带, 并且在 485.71 nm 和 656.21 nm 处存在 H β 和 H α 的原子谱线。图 2B 为 0.4 mg·L⁻¹ Na、1 mg·L⁻¹ K、5 mg·L⁻¹ Mg 和 10 mg·L⁻¹ Ca 标准溶液的发射光谱。所有特征谱线均能清楚分辨, 因此选择 588.93 nm、766.61 nm、285.18 nm 和 422.40 nm 分别作为钠、钾、镁和钙的分析谱线。

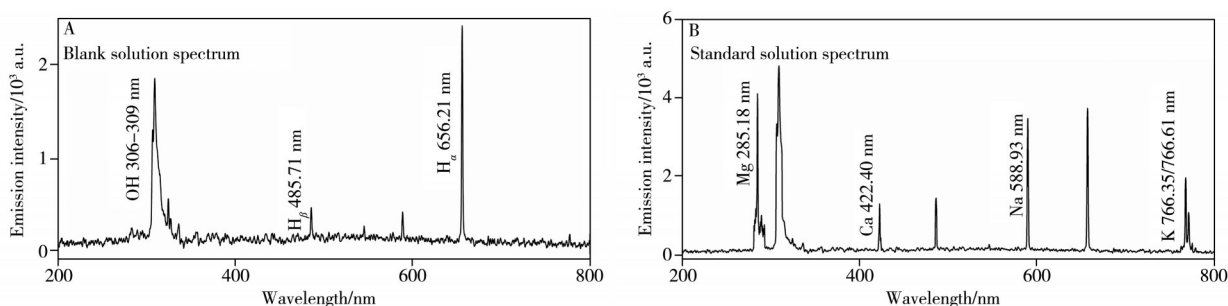


图2 空白溶液背景发射谱图(A)和0.4 mg·L⁻¹ Na、1 mg·L⁻¹ K、5 mg·L⁻¹ Mg和10 mg·L⁻¹ Ca标准试液发射谱图(B)

Fig. 2 Emission spectra of blank solution(A) and 0.4 mg·L⁻¹ Na, 1 mg·L⁻¹ K, 5 mg·L⁻¹ Mg, and 10 mg·L⁻¹ Ca standard solution(B)

2.2 SCGD电离源参数优化

2.2.1 放电电压优化 放电电压会影响金属激发跃迁和等离子体的稳定性, 进而影响元素原子的发射强度。放电电压过低时, 电极无法放电; 放电电压过高时, 则阳极棒逐渐烧蚀, 甚至阴极周围的液体开始沸腾, 导致等离子体波动。实验发现放电电压低于 550 V 时, 阴阳极很难建立电连接。当放电电压升高至 900 V 时, 阴极石英毛细管顶端溢出的溶液会沸腾产生剧烈放电, 且阳极棒尖端逐渐炽热烧红。因此, 本文只讨论 550~900 V 范围内的放电电压。

放电电压对光谱强度的影响如图 3A 所示。由于 Na、K 的光谱信号强, 探究了 550~850 V 的电压范围, 而 Mg、Ca 的光谱信号弱, 则探究 600~900 V 电压范围。当电压低于 550 V 时, 等离子体的能量较低, 伴随着水的加热蒸发需要吸取能量, 很难产生放电, 故没有金属谱线激发。而后, 光谱强度随着放电电压的升高而升高, 这是因为电压升高, 提供的激发能量增大, 单位体积内被激发的金属原子多, 激发效率高, 因而发射强度增大。但在放电电压升高到 850 V 左右后, 放电逐渐不稳定, Na、Mg、Ca 均出现光谱信号下降。放电电压对放电电流的影响如图 3B 所示, 随着放电电压升高, 4 种元素的放电电流均呈现上升趋势, 但当放电电压升高到 850 V 左右后放电电流的稳定性变差。因此, 综合考虑稳定性、信号强度以及阳极材料损耗情况, 后续实验选择 750~850 V 之间的放电电压。

2.2.2 样品溶液流速优化 溶液流速会影响样品的进样量从而影响元素的发射强度。流速太低, 阴极毛细管顶端的液体供应不足, 导致不能放电, 随着流速的增加, 溢出毛细管顶端的液体喷射更高, 更多溶液喷出, 溶液中更多待测元素被激发, 发射强度增大; 流速太高, 阴极毛细管顶端液体的抖动变剧烈, 放电不稳定, 甚至可能导致阴阳极液接从而造成电路短路。因此, 需要对样品溶液流速进行优化, 本实验选取 1.34~5.94 mL·min⁻¹ (蠕动泵转速为 20~90 r) 的进液速度进行优化。

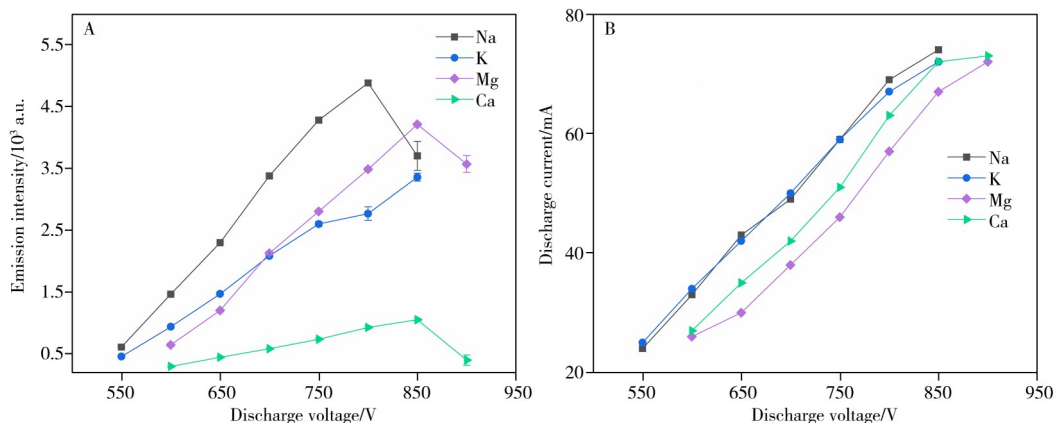


图3 放电电压对光谱发射强度(A)和对放电电流(B)的影响

Fig. 3 Effect of discharge voltage on emission intensity (A) and discharge current (B)

溶液流速对光谱强度的影响如图4A所示, 由于实验采用的蠕动泵只显示转速, 故图4A和图4B的横坐标均用转速表示, 转速所对应的样品流速通过实验测得。Na、K、Mg的光谱探究了20~70 r范围的进样速度, 在此范围内Ca的光谱信号弱, 因此对其探究40~90 r范围的进样速度。随着流速增大, Na、K的发射强度先增加后降低, Na在 $3.96 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (60 r)时发射强度最高, K在 $1.99 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (30 r)时发射强度最高。Mg、Ca的发射强度均随着流速增加而增大, 当Mg的流速高于 $4.62 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (70 r)、Ca的流速高于 $5.94 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (90 r)时, 放电稳定性变差, 继续增加进样速度会导致放电不稳定甚至短路。进样速度对放电电流的影响如图4B所示, 随着进样流速增加, 4种元素的放电强度均增强。但进样速度过快同样会导致放电电流的稳定性会变差。综合考虑信号强度和放电稳定性, 后续实验的进样速度选择在 $2.65 \sim 3.96 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (40~60 r)范围。

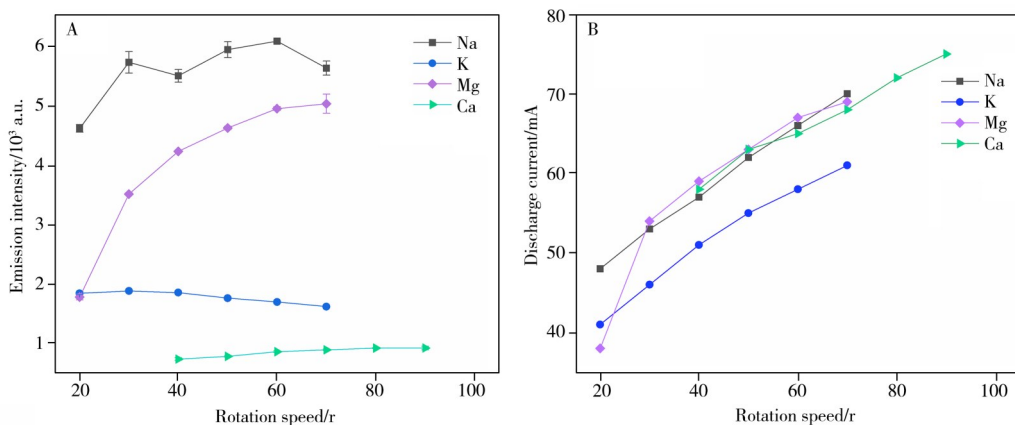


图4 溶液流速对光谱发射强度(A)和放电电流(B)的影响

Fig. 4 Effect of solution flow rate on emission intensity (A) and discharge current (B)

2.2.3 阳极材料优化 不同金属阳极材料的电导率、耐高温和耐腐蚀性能不同, 从而影响放电强度、等离子体的稳定性和分析测试的重现性^[23], 因此需要对阳极材料进行优化。本实验选用2 mm直径的钨、铜、钼、钛4种金属棒进行优化。

如图5A所示, 测试Na、K时使用钛棒作为阳极棒的光谱发射强度较其他材料高很多, 但背景信号也高, 且稳定度较差, 谱图易饱和, 同时400 nm以后基线整体上漂。测试Mg、Ca时, 使用钨作为阳极材料可以得到最强光谱信号。如图5B所示, 钨、铜、钼、钛4种金属棒作为阳极棒测试4种元素时得到的放电电流差异不大, 钛棒可以得到最大放电电流, 但放电非常不稳定。另外, 放电对钛棒损耗较大, 易烧损, 从而导致阴阳极距离改变, 使得实验条件不一致。对于4种测试元素, 钨棒放电稳定性最好。综合考虑发射强度、稳定性、材料损耗等因素, 后续实验选择钨棒作为阳极棒。

2.2.4 支持电解质优化 研究表明, 离子表面活性剂加入支持电解质中可以增加信号强度^[24-25]。本实验研究了离子表面活性剂的加入对提高检测灵敏度的作用, 确定了SCGD分析的最佳支持电解质。Na

和K信号强度足够强，因此只研究了离子表面活性剂对Mg和Ca的影响。放电电压控制为750 V，流速为2.65 mL·min⁻¹(转速40 r)。探究了添加0.15%(m/v)十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、0.5%(m/v)CTAB、0.15%(m/v)十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)、0.5%(m/v)CTAC、7%(v/v)甲酸和20%(v/v)甲酸对Mg和Ca发射强度的影响。测试溶液采用pH 1.0的5 mg·L⁻¹ Mg和15 mg·L⁻¹ Ca。

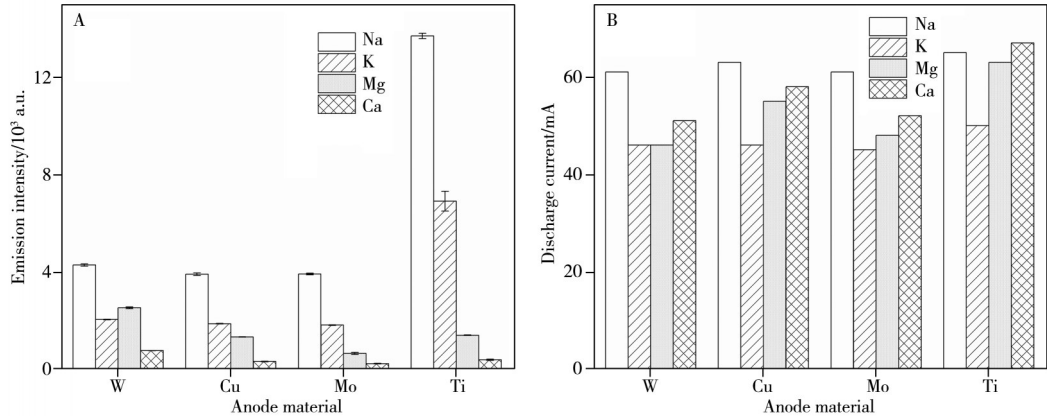


图5 阳极材料对光谱发射强度(A)和放电电流(B)的影响

Fig. 5 Effect of anode material on emission intensity(A) and discharge current(B)

如图6A所示，使用0.15% CTAB可获得Mg和Ca的最大电流。图6B显示，添加0.15% CTAB也可获得Ca的最高光谱强度，且为未添加离子表面活性剂的1.23倍。而不添加离子表面活性剂的Mg光谱强度信号最高。因此，后续实验中添加0.15% CTAB制备Ca试液，而Mg试液不添加离子表面活性剂。

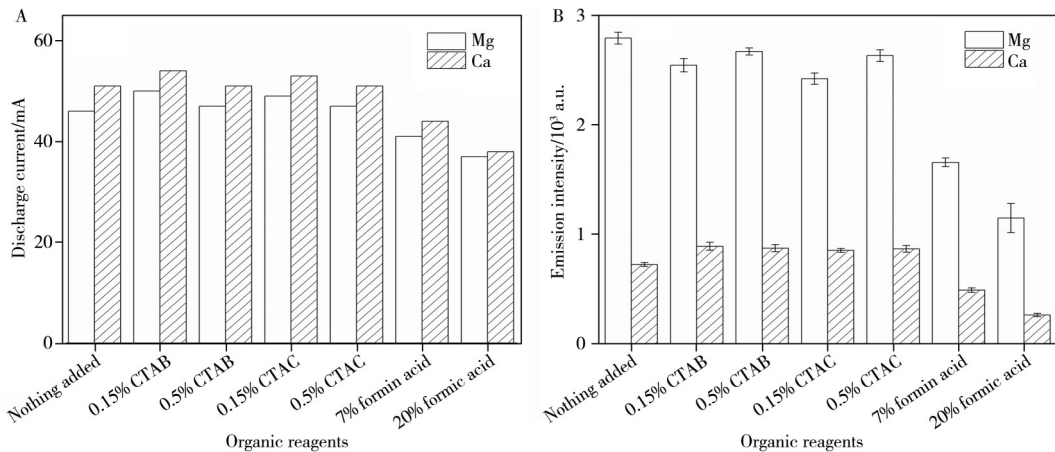


图6 表面活性剂添加对光谱发射强度(A)和放电电流(B)的影响

Fig. 6 Effect of adding organic reagents on emission intensity(A) and discharge current(B)

2.3 性能表征

在优化条件下，根据关系式 $3\sigma/k$ 计算检出限(LOD)，其中 σ 为对应10次空白溶液测量的标准偏差， k 为校准曲线的斜率。线性方程、相关系数(r^2)、灵敏度、相对标准偏差(RSD)和检出限见表1。Na、K、Mg、Ca在2 h内的相对标准偏差为1.6%~2.6%，表明该设备具有良好的精密度和稳定性。Na、K、Mg、Ca的检出限分别为2.3、6.7、18、290 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表1 SCGD-AES的分析性能

Table 1 Analytical performance of SCGD-AES

Analytical line/nm	Supporting electrolyte(pH)	Linear equation	Linearity range	r^2	Sensitivity	LOD/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%
Na(588.93)	HNO ₃ (pH 1.0)	$y=7\,948x+619.0$	0~1.0	0.993 7	7 948	2.3	1.9
K(766.35)	HNO ₃ (pH 0.8)	$y=2\,381x+329.7$	0~1.0	0.998 2	2 381	6.7	2.6
Mg(285.18)	HNO ₃ (pH 1.0)	$y=1\,416x+64.31$	0~20.0	0.999 0	1 416	18	1.6
Ca(422.40)	HNO ₃ (pH 1.0)+0.15% CTAB	$y=171.5x-332.9$	0~100.0	0.995 4	171.5	290	2.6

2.4 土壤样品测试

将土壤样品振荡、离心、过滤后，用pH 1.0的HNO₃定容。当测定Na时，5个样品采用2倍稀释；

测定 K 时, 4 个样品用 2 倍稀释, 样品 II 用 4 倍稀释; 测定镁和钙时不对样品进行稀释, 但钙试样加入 0. 15% 的 CATB。测试结果取 10 个点光谱强度的平均值。检测结果如表 2 所示。从表 2 可以看出, Na、K 和 Mg 的回收率分别为 83. 1%~101%、82. 5%~102% 和 116%~134%, 检测结果基本令人满意, 但目前该设备对 Ca 的检测灵敏度不高, 回收率较差。

将 SCGD-AES 检测结果与 ICP-AES(iCAP™ 7200, ThermoFisher Scientific)测定结果进行比较, 从表 3 可知, Na、K、Mg 的检测数据基本一致, 因此可以认为 SCGD-AES 对复杂基体中这 3 种元素的检测结果基本可靠; 但对于 Ca 的检测, 样品 I~III 的检测结果偏差较大, 样品 IV~V 的检测结果接近, 说明所研发的 SCGD 对 Ca 的检测灵敏度不够导致检测准确度和重复性较差。检测 Ca 时的放电电流跟其他元素基本一致, 故本文对 Ca 检测效果欠佳的原因可能是因为追求仪器小型化, 选用的透镜过小聚焦不够, 且所用光谱仪的检测灵敏度也不够高, 后续拟通过更换光传输途径及加大透镜入口光栅提高 Ca 的检测灵敏度。

表 2 5 份土壤样品 SCGD-AES 的分析结果

Table 2 Analysis of five soil samples via SCGD-AES

Sample	Element	Original/(mg·L ⁻¹)	Added/(mg·L ⁻¹)	Found/(mg·L ⁻¹)	Recovery/%
I	Na	0. 512 4	0. 4	0. 864 7	88. 1
	K	0. 584 3	0. 5	0. 996 8	82. 5
	Mg	0. 401 0	0. 5	0. 984 4	117
	Ca	—	2. 5	1. 449	—
II	Na	0. 404 7	0. 4	0. 767 2	90. 6
	K	0. 956 8	0. 5	1. 462 8	101
	Mg	0. 608 7	0. 5	1. 225	123
	Ca	2. 233	2. 5	3. 667	57. 4
III	Na	0. 559 2	0. 4	0. 891 4	83. 1
	K	0. 485 4	0. 5	0. 959 8	94. 9
	Mg	0. 599 8	0. 5	1. 187	117
	Ca	2. 646	2. 5	3. 782	45. 4
IV	Na	0. 304 4	0. 4	0. 656 0	87. 9
	K	1. 045	0. 5	1. 556	102
	Mg	0. 386 3	0. 5	0. 964 5	116
	Ca	0. 824	2. 5	2. 109	—
V	Na	0. 254 7	0. 4	0. 658 5	101
	K	0. 584 5	0. 5	1. 076	98. 3
	Mg	0. 864 8	0. 5	1. 533	134
	Ca	2. 521	2. 5	3. 500	39. 2

表 3 SCGD-AES 和 ICP-AES 数据的比较

Table 3 Comparison of measurement results between SCGD-AES and ICP-AES

Sample	Element	SCGD-AES/(μg·g ⁻¹)	ICP-AES/(μg·g ⁻¹)
I	Na	5. 124	4. 889
	K	5. 843	5. 815
	Mg	2. 025	1. 911
	Ca	—	6. 858
II	Na	4. 047	3. 803
	K	19. 14	19. 01
	Mg	3. 074	2. 648
	Ca	11. 45	22. 69
III	Na	5. 592	5. 435
	K	4. 854	4. 834
	Mg	3. 029	2. 846
	Ca	13. 57	27. 28
IV	Na	3. 044	2. 831
	K	10. 45	8. 603
	Mg	1. 951	1. 614
	Ca	4. 227	4. 238
V	Na	2. 547	2. 827
	K	5. 845	4. 878
	Mg	4. 367	3. 201
	Ca	12. 93	18. 15

3 结 论

本文构建了一种小型便携式 SCGD-AES 仪器, 并对其参数进行了优化。其最佳放电电压为 750~850 V, 最优进样速度为 2.65~3.96 mL·min⁻¹, 阳极材料为钨, 支持电解质为 pH 1.0 的 HNO₃, 加入 0.15% CTAB 可提高 Ca 的检测灵敏度。Na、K、Mg、Ca 在 2 h 内的相对标准偏差为 1.6%~2.6%, 具有良好的精密度和稳定性。Na、K、Mg、Ca 的检出限分别为 2.3、6.7、18、290 μg·L⁻¹。与现有工作相比, 本工作阴极改进后更适于分析复杂基体样品, 不易造成石英管堵塞或折断, 维护方便, 检测稳定性好。且模块化设计组装拆卸方便, 使用的小尺寸单透镜聚焦减小了放电腔体积, 集成度高, 便于稳定移动, 价格低廉易于维护, 适用于现场在线检测。且本工作设计的 SCGD 通用性好、灵活性强, 预留质谱连接接口, 可根据实际检测需要灵活切换光谱、质谱分析器以适应不同分析检测需求。

测定了 5 个土壤样品中 Na、K、Mg、Ca 的含量, 结果与 ICP-AES 测定结果基本一致。除 Ca 外, Na、K、Mg 的回收率分别为 83.1%~101%、82.5%~102% 和 116%~134%。研究发现, 光谱信号强度未随放电电流增大而相应增大, 说明现有光谱检测器不能满足检测要求。为了更好地检测 Ca, 后续工作拟通过改进透镜光纤提高光传输效率或采用质谱检测器, 提高检测灵敏度。与 ICP-AES、ICP-MS 等传统仪器相比, 本设备具有结构紧凑、稳定好、安全性高、便携性强、功耗及成本低、集成度高、操作简单以及无需辅助气体等优势, 适用于复杂样品中金属元素的检测, 有望发展成为一种适用于现场和在线检测环境样品中金属元素的便携式分析仪器。

参考文献:

- [1] Tavakkoli E, Rengasamy P, Smith E, McDonald G K. *Eur. J. Soil Sci.*, **2015**, 66(6): 1054-1062.
- [2] Rengasamy P. *Agronomy*, **2016**, 6(4): 53.
- [3] Chen J M. *The Physiological and Biochemical Mechanisms of Adaption to Salt Stress in Two High Yield Jatropha Curcas L.* Nanjing: Nanjing Agricultural University (陈健妙. 两种高产麻疯树(*Jatropha curcas L.*)适应盐胁迫的生理生化机制. 南京: 南京农业大学), **2011**.
- [4] Manousi N, Zachariadis G A. *Separations*, **2020**, 7(4): 66.
- [5] Parvathy P, Murali V S, Devi V N M, Murugan M, Jmaes J J. *Materials Today: Proceedings*, **2021**, 45(2): 2265-2269.
- [6] Costa L M, Borges F A, Cavalcanti M H S, Lago A C, Tarley C R T, Martins G F L, Figueiredo E C. *Anal. Chim. Acta*, **2023**, 1251: 340709.
- [7] Yu J, Zhang Z C, Lu Q F, Sun D X, Zhu S W, Zhang X M, Wang X, Yang W. *J. Anal. Methods Chem.*, **2017**, 7105831.
- [8] Wang J M, Tang P F, Zheng P C, Zhai X. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2017**, 32: 1925-1931.
- [9] Zheng P C, Wang N S, Wang J M, Qazi H I A, Tian H W, Dong D M, He Y X, Wu M N. *Anal. Lett.*, **2024**, 57: 855-865.
- [10] Webb M R, Andrade F J, Hieftje G M. *Anal. Chem.*, **2007**, 79: 7807-7812.
- [11] Huang C, Li Q, Mo J, Wang Z. *Anal. Chem.*, **2016**, 88: 11559-11567.
- [12] Zheng P C, Zhou J T, Wang J M, Liu J L, Li W, Li B, Guo L B, Tian H W, Dong D M. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2025**, 40: 1284-1296.
- [13] Liu Y, Yang C, Xing P J, Liu X, Liu J Z, Zhu Z L. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2023**, 38: 742-750.
- [14] Alves M R, Sauer J S, Prather K A, Grassian V H, Wilkins C L. *Anal. Chem.*, **2020**, 92: 8845-8851.
- [15] Gorska M, Greda K, Pohl P. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2021**, 1: 165-177.
- [16] Goodwin J, Marcus R K, McRae G, Sturgeon R E, Mester Z. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2024**, 416: 3585-3594.
- [17] Huang R M, Zhu Z L, Zheng H T, Liu Z F, Zhang S C, Hu S H. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2011**, 26: 1178-1182.
- [18] Xiao Q, Zhu Z L, Zheng H T, He H Y, Huang C Y, Hu S H. *Talanta*, **2013**, 106: 144-149.
- [19] Bencs L, Laczai N, Mezei P, Cserfalvi T. *Spectrochim. Acta B*, **2015**, 107: 139-145.
- [20] Manjusha R, Shekhar R, Jaikumar S. *Microchem. J.*, **2019**, 145: 301-307.
- [21] Guo C J, Hu C Y. China Patent (郭长娟, 胡春燕. 中国专利), 202010030007.3. [2025-04-22].
- [22] Huang L L, Zhong P Q, Guo C J, Guo M L. *Chin. J. Anal. Lab.* (黄玲玲, 钟佩奇, 郭长娟, 郭慢丽. 分析实验室), **2025**, 44(3): 317-323.
- [23] Quarles J C D, Manard B T, Burdette C Q, Marcus R K. *Microchem. J.*, **2012**, 105: 48-55.
- [24] Swiderski K, Dzimitrowicz A, Jamroz P, Pohl P. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2018**, 33: 437-451.
- [25] Zhang Z, Wang Z, Li Q, Zou H, Shi Y. *Talanta*, **2014**, 119: 613-619.