

海水中痕量元素测定及其在重金属污染源判别方面的应用*

高杨^{1,2}, 荆森³, 王征³, 黎先春³, 王小如^{3,4}

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛, 266006; 2. 山东省科学院海洋仪器仪表研究所, 山东 青岛, 266001; 3. 国家海洋局第一海洋研究所 现代分析技术及中药标准化重点实验室, 山东 青岛 266061; 4. 厦门大学, 福建 厦门, 361005)

摘要: 利用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 研究了胶州湾及莱州湾这两个海域中痕量元素污染水平, 发展了 ICP-MS 海水环境中痕量元素的测定方法, 同时找出海水环境中具有保守性的数种元素作为污染示踪元素。达到对于海水环境中痕量污染物被动示踪的目的。对 18 个真实样品进行了识别率试验, 识别率可达 90% 以上, 在选取 3 个海水样品及 1 个河水样品混合后的模拟分担率实验, 也取得了满意的结果, 其误差平均值仅有 1.17%。

关键词: 电感耦合等离子体质谱; 海水样品; 示踪剂

中图分类号: P734.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-6336(2009)06-0696-06

Determination of trace elements in seawater and application for identification of source of trace metal contaminants

GAO Yang^{1,2}, JING Miao³, WANG Zheng³, LEE Frank S C³, WANG Xiao-ru^{3,4}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 2. Institute of Oceanographic Instrumentation, SDAS, Qingdao 266001, China; 3. Qingdao Key Lab of Analytical Technology Development and Standardization of Chinese Medicines, First Institute Oceanography of SOA, Qingdao 266061, China; 4. Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) was developed into an accurate and sensitive technique for the multi-element determinations in a range of sample matrices. The seawater samples in Lai zhou Bay and Jiaozhou Bay as a case was studied. The distribution of trace elements in seawater can be used in the source fingerprints for the identification of seawater samples from different locations. The probability of success for the source identification by the technique is better than 90%. The feasibility of trace metals in seawater as a tracer for the tracking of pollution sources has been evaluated. Combined with the chemometric analysis, 3 seawater and 1 river samples were mixed, the error is only 1.17%.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometer; seawater; tracer

示踪剂是为了探悉和跟踪系统的特性或其中某成分的行为分布所加入或系统固有的物质, 通常有放射性示踪剂与化学示踪剂之分^[1,2]。海域污染示踪就是应用示踪剂来研究污染水团运移轨迹、规律以及入海污染物在海洋生态环境中分布、迁移、转化、归宿等过程的机理与动态变化趋势。通过准确测定海水中金属元素含量及分布, 配合其他污染要素的测定及分布来进行海域污染研究的被动示踪技术^[3~6], 是目前国际上新提出的课题。本实验利用 ICP-MS 测定了胶州湾、莱州湾的几个陆地污染源以及临近海域水样中化学元素的污染水平, 找出几

种在海水环境中具有保守性的元素作为污染源示踪元素。基本达到对于海水环境中痕量污染物被动示踪的目的。通过元素指纹图谱信息以及聚类分析、主成分分析等数学方法, 对这些样品的识别率及模拟实验的分担率^[7,8]进行计算, 取得了较为满意的结果。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器: 7500ce 型电感耦合等离子质谱仪 (美国 Agilent 公司); Milli-Q 超纯水系统 (美国 millipore 公司); 酸亚

* 收稿日期: 2009-02-13, 修订日期: 2009-05-03

基金项目: 国家 863 项目 (2005AA635250)

作者简介: 高杨 (1975-), 女, 山东桓台人, 副研究员, 博士, 主要从事海洋环境污染监测及水质分析仪器研制, E-mail: gy@sdioi.com

沸蒸馏器(德国 Leeman公司)等。

试剂: HNO₃ (优级纯, 12 mol/L) 经过亚沸蒸馏 4 次; 超纯水 (18.2 MΩ·cm); 多元素标准溶液 (1 000 mg/L)、In 元素标准溶液 (1 000 mg/L)、ICP-MS 调谐液 (美国 Agilent 公司)。

1.2 样品的采集和前处理

河水样品采自青岛市重要污染河流海泊河距离入海口上游约 1 500 m 处, 附近有电厂废水和生活污水处理厂的废水排放以及东营的挑河、龙口的黄水河流入。海水采自海泊河入海口附近的胶州湾内及东营、龙口附近的莱州湾内。采样具体方法简述如下: 采样瓶为一次性使用的 50 mL 聚酯塑料瓶, 取样前预先用样品水样洗涤采样瓶 3 次。水样在距离采样点很近的临时实验室中处理, 其步骤是: 先用 0.45 μm 预先处理过的醋酸纤维滤膜过滤的水样, 再加入高纯硝酸使样品的 pH 值小于 2。处理完的样品冷藏保存直到进样测定。水样编号如表 1 所示。

以 10 μg/L 的 Li, Y, Ce, Ti 混合标准溶液对仪器条件进行了最优化, 最优化参数如下: 射频功率为 1 350 W, 采样深度为 7.5 mm, 等离子气流速为 15 L/min, 辅助气流速为 0.45 L/min, 载气流速为 0.7 L/min, 样品提取速率为 0.1 mL/min; 使用了碰撞室模式, H₂ 流速为 3 mL/min, He 流速为 4 mL/min, 检测的同位素有 ⁵³Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁷Fe, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn, ⁷⁵Cd, ¹¹¹As, ¹²¹Sb, ²⁰²Hg, ²⁰⁵Tl, ²⁰⁸Pb 等。由于水样为海水, 为防止海水中大量的可溶盐在 ICP-MS 的炬管、采样锥、截取锥及离子透镜上出现沉积, 从而影响分析的准确度和精密性, 测定前需先将样品用 2% 的稀 HNO₃ 稀释 10 倍后进样。由于样品中元素浓度很低, 且存

表 1 水样编号

Tab 1 Serial number of samples

序号	水样来源	站位	原始数据编号	重新编号
1	挑河及附近海域	上游	THSY1	WZ1
2		下游	THXY1	WZ2
3		入海口	THRHK1	WZ3
4	养殖区海域	站位 A	YZA1	WZ4
5		站位 B	YZB1	WZ5
6	电厂冷却水	站位 A	DCA1	WZ12
7		站位 B	DCB1	WZ13
8		站位 C	DCC1	WZ14
9	电厂临近海域		DCRH1	WZ15
10	黄水河及附近海域	上游	HSHSY1	WZ6
11		水闸	HSHSZ1	WZ7
12		入海口	HSHRHK1	WZ11
13	海泊河及附近海域	上游	HBSY1	WZ16
14		下游	HBXY1	WZ17
15		入海口	HBHRHK1	WZ18
16	造纸厂附近海域	站位 A	ZZA1	WZ8
17		站位 B	ZZB1	WZ9
18		站位 C	ZZC1	WZ10

在基体干扰, 所以采用标准加入法测定样品。

2 结果与讨论

2.1 18 个水样两次测定其中元素含量的测定值

对采集的 18 个样品及重新排号后的样品进行多种元素测定, 测定结果见表 2。测定顺序包括: 标准曲线、质控空白、质控样品、待分析样品 5 个、质控空白、质控样品、待分析样品 重复进行。

表 2 两次测定 18 个水样的元素含量

Tab 2 Metal contents of 18 seawater samples

元素	c/μg·L ⁻¹											
	THSY1	THXY1	THRHK1	YZA1	YZB1	HBRHK1	HSHSY1	HSHSZ1	ZZA1	ZZB1	ZZC1	HBSY1
Mn	28.25	292.1	14.92	16.51	13.6	43.202	17.64	6.356	46.76	44.63	46.75	215.36
Co	4.315	3.11	3.268	3.7	2.844	2.681	2.909	4.426	3.465	2.9	2.736	5.0988
Ni	19.26	8.675	10.35	8.529	8.418	29.952	3.19	3.193	8.686	8.813	8.463	43.179
Zn	10.18	10.85	11.6	15.41	9.703	17.024	4.94	4.707	18.63	14.05	11.6	32.012
As	15.08	17.38	16.8	14.68	15.15	34.131	4.019	3.751	17.15	17.57	17.94	34.738
Cd	0.2632	0.3047	0.6426	0.3758	0.3462	0.0576	0.2751	0.3403	0.5477	0.3521	0.3462	0.0313
Sb	55.8	32.41	31.16	52.65	36.76	20.476	36.78	70.55	32.68	27.68	23.64	43.512
Ba	239.3	250.5	125.6	101.1	102.2	47.988	138.1	108.1	65.6	66.36	63.24	73.524
Tl	0.0109	0.0066	0.2641	0.0245	0.0456	0.1604	0.0171	0.0128	0.0152	0.0165	0.0258	0.1505
Pb	1.427	2.139	1.093	2.693	0.5039	3.3667	1.062	1.768	1.222	1.569	0.8487	0.8137

元素	c/μg·L ⁻¹											
	HSHRHK1	DCA1	DCB1	DCC1	DCRH1	HBXY1	WZ1	WZ2	WZ3	WZ4	WZ5	WZ6
Mn	19.9	12.27	13.77	13.7	4.806	61.202	28.793	298.39	15.905	16.691	14.37	16.858
Co	2.849	3.179	3.677	3.323	3.3	2.9702	4.5358	3.2274	3.34	2.9846	2.91	4.1642
Ni	8.508	9.888	9.416	9.318	8.28	52.19	18.674	7.8076	10.605	8.3002	8.764	3.0538
Zn	11.33	20.73	26.43	16.03	10.46	23.452	16.814	7.2442	8.6169	8.4491	7.4639	5.4787
As	18.57	29.7	30.78	31.15	20.37	68.286	13.804	16.369	14.241	12.515	12.616	3.4562
Cd	0.2988	0.441	0.4766	0.4588	0.3758	0.0257	0.2846	0.2061	0.3326	0.2794	0.3511	0.1517
Sb	28.76	33.41	41.57	35.31	41.67	22.988	37.384	30.581	32.419	30.94	32.586	48.309

续表

元素	$c/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$											
	HSHRHK1	DCA1	DCB1	DCC1	DCRH1	HBXY1	WZ1	WZ2	WZ3	WZ4	WZ5	WZ6
Ba	58.12	71	71.03	70.52	47.95	45.881	234.73	240.2	133.85	99.554	103.63	140.97
Tl	0.0196	0.0189	0.0258	0.014	0.014	0.1482	0.0813	0.0265	0.0707	0.068	0.038	0.0312
Pb	0.8283	0.7414	0.6989	1.126	0.4161	1.1421	1.4148	0.5258	0.8765	0.6507	0.5401	1.1584

元素	$c/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$											
	WZ7	WZ8	WZ9	WZ10	WZ11	WZ12	WZ13	WZ14	WZ15	WZ16	WZ17	WZ18
Mn	7.3881	48.274	49.303	50.343	20.908	13.001	14.412	14.2	4.382	42.798	217.86	61.036
Co	4.3107	3.0937	3.193	3.332	2.742	3.403	3.2403	3.4751	2.9702	2.6417	5.175	2.9262
Ni	3.354	8.7526	9.0947	9.1234	8.5732	9.5021	9.0945	9.2457	7.8469	28.774	44.31	52.286
Zn	5.3873	10.837	9.2925	11.303	9.005	18.209	13.694	13.304	9.5701	18.821	33.548	33.286
As	3.7477	14.009	14.076	14.208	13.681	25.417	25.597	25.477	14.764	35.738	36.81	70.786
Cd	0.2362	0.4469	0.3002	0.2526	0.3225	0.4677	0.393	0.3525	0.2684	0.0671	0.0333	0.0252
Sb	48.426	31.874	28.202	33.812	27.42	40.829	30.696	40.148	33.501	20.155	44.143	46.036
Ba	121.97	63.473	69.631	65.768	58.089	72.003	71.906	73.19	51.197	47.607	74.488	74.488
Tl	0.0502	0.0319	0.0318	0.0259	0.0333	0.0298	0.0329	0.0249	0.0249	0.1587	0.1544	0.1548
Pb	1.0636	0.4527	1.1188	1.2844	0.5328	1.0656	0.5754	0.7522	1.3048	3.3738	0.8692	1.1381

2.2 水样判别率的测试

未知水样的成功识别是被动示踪的前提条件,因此水样识别率就成为了被动示踪成功与否至关重要的一个指标。本实验以几种保守性较好的化学元素为示踪剂,选用了聚类分析、主成分分析和指纹分析这三种方法来判别未知水样。

2.2.1 海水样品的聚类分析

聚类分析是直接比较各事物之间的性质,将性质相近的归为一类,性质差别较大的归入不同的类。聚类分析应用于 18 个海水样品识别率的判断,步骤如下:先将已知编号的 18 个样品按顺序用 ICP-MS 测定其中示踪元素浓度,分析完后,由独立质控工作人员再将这 18 个样品重新排序编号,再次依序测定,并且用事先加入各样品中 $100\mu\text{g/L}$ 的内标(In)校正第二次样品分析的浓度,以保证仪器状态及标准曲线的一致性。按照偏最小二乘法对样品数据进行计算,即 36×10 ,按照马氏距离计算结果,聚类分析树形图见图 1 和图 2。根据上述程序分析测定,对比样品的真实编号,对海水来源判别率可达 95% 左右。

从图 1 水样的聚类图可以看出,当取临界值 $\lambda=3$ 时,36 个样品分为六大类,除上两类外,余下各类均为河水样品,通过已知的四个样品可以推测出未知的四个河水样品,再对比这四个样品的编号,可知对它们的识别完全正确;由于这些河水样品与海水样品的差别很多,所以当将它们编入一起聚类时,其它的样品共聚为两类,不能得到较好的分离。于是将这四组已经得到识别的样品去除后再聚类,从图 2 的聚类图看出,当取临界值 $\lambda=4$ 时,剩余的 28 个样品基本都得到了分离,仅有黄水河水闸处的样品未得到分离。

2.2.2 18 个海水样品的主成分分析

18 个海水样品的元素测量数据组成 36×10 的数据矩阵,在 Matlab7.0 软件中进行主成分分析,其中前 4 个主成分的累积贡献率达 0.9989。选取前两个主成分绘制

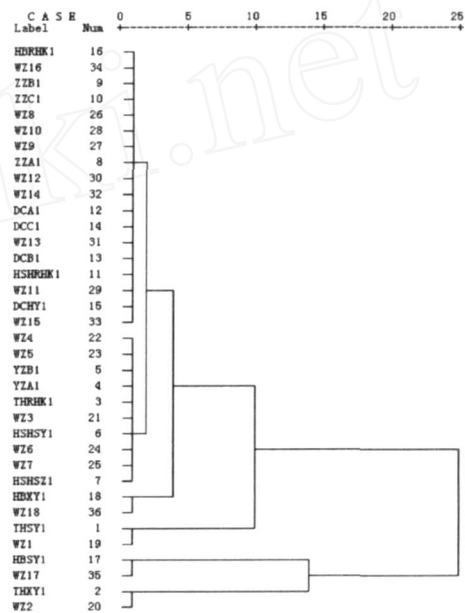


图 1 全部水样的聚类分析

Fig 1 Cluster analysis of all samples

主成分的二维谱图(见图 3),可以看出这些样品得到了较好的分离,仅有挑河入海口和黄水河下游两个样品不能得到较好的分离,这与聚类分析的结果相吻合,图中显示,河水样品与海水样品差别较大。从图中各点的分布来看,除挑河入海口水样外,其余的海水样品分布在 $PC1 < 0, -30 < PC2 < 50$ 的区域内,海泊河水样分布在 $-20 < PC1 < 180, 50 < PC2 < 150$ 的区域,挑河水样分布在 $30 < PC10, PC2 < 0$ 的区域。水样前两个主成分的载荷矩阵见表 3,由表 3 看出,第一主成分中元素 Mn、Ba 对水样分类贡献较大,而第二主成分中 Mn、Ba、Ni、As 对水样分类贡献较大。从原始测量数据中选取水样这 4 种元素的测量数据进行聚类分析,得到的聚类图与图 1 基本一致。因此,在没有条件实现多元素同时测定的实验室,完全可以仅测定水样中这 4 种元素的浓度便可得到较为满意的结

果,这在一定程度上也减少了实验资源的消耗。

表 3 水样前两个主成分的载荷矩阵

Tab 3 Loading of two different matrix

元素	PC1	PC2
Mn	0.8853	0.4428
Co	0.0025	-0.0018
Ni	0.0364	0.1358
Zn	0.0132	0.0916
As	0.0071	0.1709
Cd	-0.0006	-0.001
Sb	0.0033	-0.0747
Ba	0.4633	-0.8616
Tl	0.0001	0.0004
Pb	0.0003	0.0000

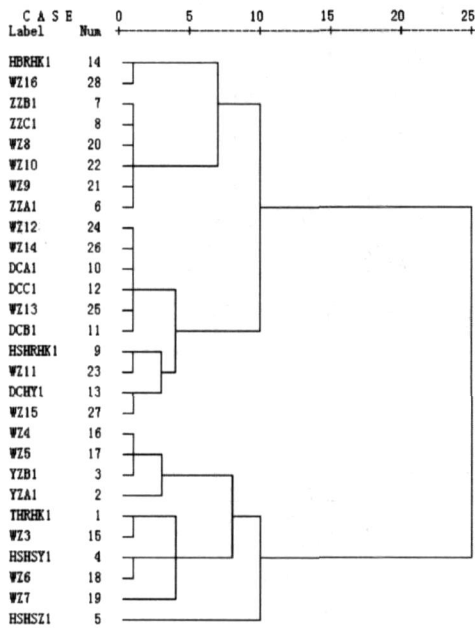


图 2 去除海泊河及挑河河水样品后的聚类分析

Fig. 2 Cluster analysis of samples except of Haibohe and Tiaohe rivers

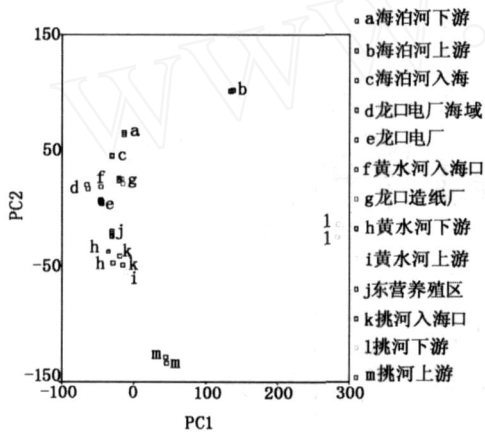


图 3 主成分分析

Fig. 3 Principal component analysis

2.2.3 18个水体样品的指纹识别

由于海水具有的巨大自净作用,当陆源排污量较为稳定时,其临近海域各采样点的保守性强元素将基本保持浓度不变。所以利用上述两种方法中发现的 Mn, Ba, Ni, As 这四种保守性较强的元素可以做出各水样的指纹图谱(见图 4)。从图 4 中看出东营养殖区的两个平行海水样品(YZA1, YZB1),两次测定挑河下游河水样品(THXY1, THXY 2),龙口造纸厂附近的两个平行海水样品(ZZC1, ZZB2)分别相似,可以各归为一类。挑河入海口海水样品(THRHK2),海泊河上游河水样品(HBSY2)与它们都不相似。通过这种方法,可以在不借助数学软件的情况下,简单、直观的判别水样来源。

2.3 分担率的测定

未知水样的成功识别是用于计算各污染源对污染海域分担率的前提条件,在通过以上方法成功识别水样后,按照表 5 设计了一个计算分担率的模型实验,样品测定结果见表 4。操作如下:将 3 个海水样品及 1 个河水样品按照表 5 中预测值的比例混合后,使用 ICP-MS 分别测定原始及混合后各样品中元素的浓度,使用软件计算分担率,结果见表 5。从表中看出,4 个样品混合后的实际分担率与预测大致相符,只有 HH9 混合样品误差较大,可能是由于混合时样品被污染造成的,12 个混合样品的误差平均值 $1/n \cdot \text{abs}(E) = 1.169\%$,误差平方和: $E^2 = 2.668\%$

表 4 样品分担率的测定结果

Tab 4 Results of samples' contribution rate

样品	分担率 / (%)												
	Be	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sb	Ba
Y1	0.0248	3.555	194.6	182.4	3.092	24.26	8.616	8.667	27.64	0.0262	0.0423	34.45	191.8
Y2	0.0156	3.801	10.71	266.6	2.911	13.22	18.71	29.64	23.45	0.0508	0.1765	35.37	83.5
Y3	0.0166	3.664	4.2	95.33	2.936	19.9	13.25	10.22	23.58	0.0269	0.0533	32.99	78.89
Y4	0.0221	5.039	36.08	268.9	3.201	17.6	15.48	15.99	28.14	0.0688	0.2441	30.03	54.15
HH - 1	0.0138	3.594	11.54	132.8	2.377	15.66	18.99	24.28	20.65	0.0402	0.0741	23.67	69.65
HH - 2	0.0166	3.977	17.89	180.4	2.546	28.39	30.93	38.51	51.38	0.0555	0.1391	22.6	64.77
HH - 3	0.0248	3.787	22.33	203.4	2.604	16.98	16.14	23.62	25.6	0.0621	0.1493	27.63	60.1
HH - 4	0.0129	3.956	29.38	251	2.635	23.44	34.7	47.54	48.89	0.0588	0.1744	23.25	54.31
HH - 5	0.0193	3.704	20.78	193.8	2.728	18.82	15.32	10.01	25.28	0.0495	0.1608	28.45	60.24

续表

样品	分担率 / (%)												
	Be	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sb	Ba
HH - 6	0.0129	3.809	120	188.2	2.648	19.36	14.64	11.46	24.26	0.0322	0.0754	29.21	134.8
HH - 7	0.0101	4.146	52.14	191.9	2.546	16.87	16.3	17.72	25.14	0.0448	0.123	26.19	86.4
HH - 8	0.0147	3.68	54.1	181.8	2.77	18.15	17.06	16.38	25.65	0.0402	0.1128	29.49	89.2
HH - 9	0.0166	3.473	82.11	167	2.278	17.31	22.39	33.99	23.17	0.0335	0.0843	22.28	110.3
HH - 10	0.0166	3.535	98.01	157.6	2.697	17.78	33.89	79.61	23.42	0.0296	0.061	26.84	126.9
HH - 11	0.0147	3.673	56.45	229.5	3.15	18.49	18.82	16.14	28.32	0.0462	0.143	33.04	96.17
HH - 12	0.0138	3.761	57.42	247.1	2.908	26.77	22.87	20.17	40.19	0.0502	0.157	30.14	87.67

注: Y1- Y 4为混合前样品, HH1- HH 12为混合比例

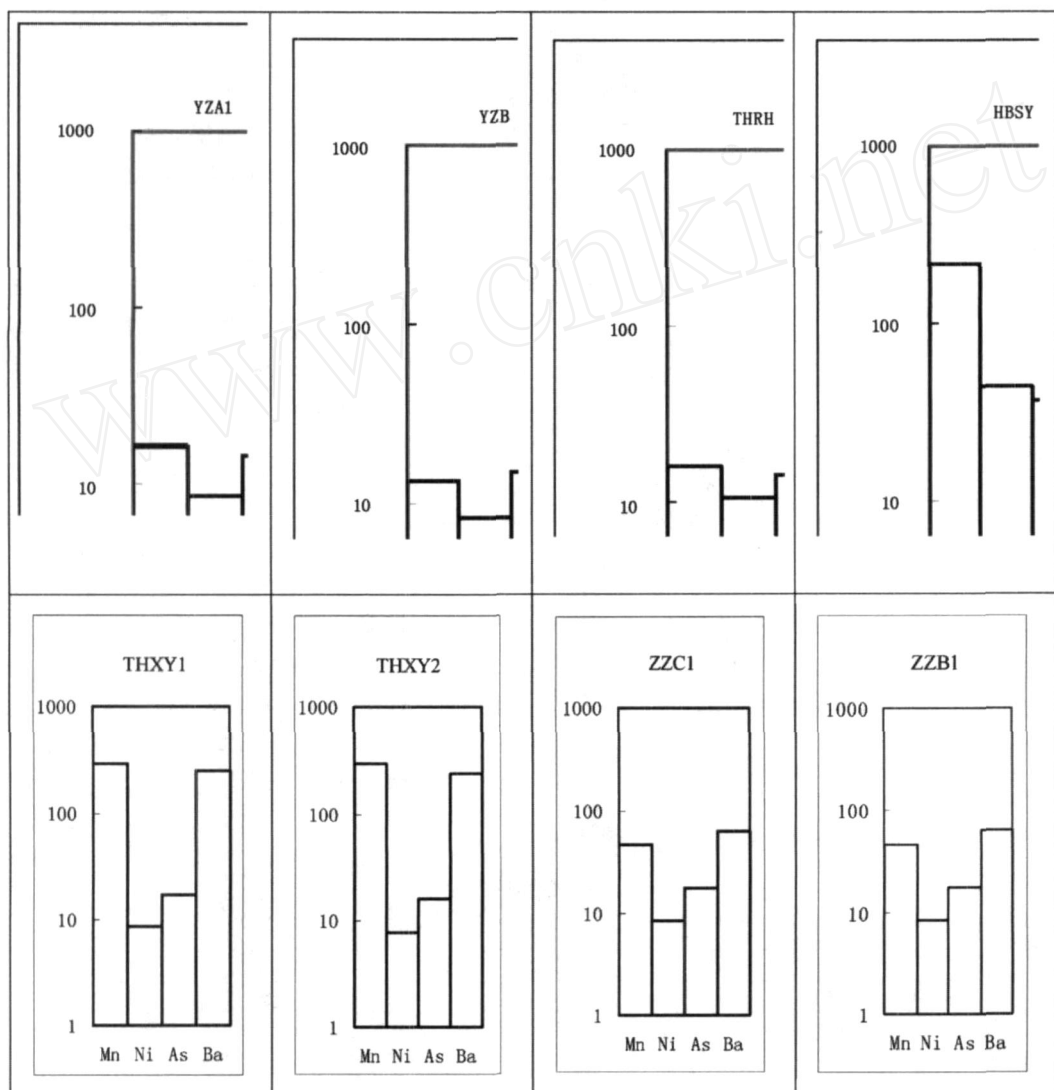


图 4 8个样品的元素指纹图谱

Fig 4 Fingerprints of eight samples

表 5 软件计算分担率结果

Tab 5 Results of prediction

样品	河水样品 1/(%)		海水样品 1/(%)		海水样品 2/(%)		海水样品 3/(%)	
	预测值	软件计算值	预测值	软件计算值	预测值	软件计算值	预测值	软件计算值
Y1	1.000	0.997	0.000	0.002	0.000	-0.001	0.000	0.001
Y2	0.000	0.001	1.000	0.999	0.000	0.000	0.000	-0.000
Y3	0.000	-0.007	0.000	0.006	1.000	0.998	0.000	0.003
Y4	0.000	0.009	0.000	-0.008	0.000	0.002	1.000	0.996
HH1	0.200	0.197	0.800	0.802	0.000	-0.001	0.000	0.001
HH2	0.400	0.402	0.600	0.598	0.000	0.001	0.000	-0.001
HH3	0.600	0.604	0.400	0.397	0.000	0.001	0.000	-0.002
HH4	0.800	0.784	0.200	0.213	0.000	-0.004	0.000	0.008
HH5	0.556	0.506	0.444	0.485	0.000	-0.012	0.000	0.023
HH6	0.200	0.170	0.200	0.224	0.600	0.593	0.000	0.014
HH7	0.400	0.388	0.400	0.410	0.200	0.197	0.000	0.006
HH8	0.333	0.426	0.444	0.369	0.222	0.244	0.000	-0.043
HH9	0.200	0.221	0.400	0.383	0.400	0.405	0.000	-0.010
HH10	0.100	0.092	0.400	0.407	0.500	0.498	0.000	0.004
HH11	0.250	0.231	0.125	0.140	0.250	0.246	0.375	0.384
HH12	0.444	0.464	0.111	0.096	0.222	0.227	0.222	0.213

注: Y1- Y4为混合前样品, HH1- HH12为混合比例

3 结 论

用 ICPMS测定海水环境中痕量元素的浓度,并将其作成元素指纹库,发现 Mn, Ni, Ba, As等元素的保守性较强可以作为被动示踪元素。通过这些元素的指纹库和使用聚类分析、主成分分析软件,可以较为容易的判别海水样品的来源,其判别率可达 95%左右。将 3个海水样品及 1个河水样品混合后的模拟分担率实验中,选取测定 Mn, Co, Ba, As等元素的浓度,从实验结果来看,用 ICPMS测定海水中元素浓度,再估计其是几种可能来源的分担率是完全可行的,模拟实验误差平均值仅有 1.17%。

参考文献:

- [1] SCOTT M K, MORAN S B. Ground water input to coastal salt ponds of southern Rhode Island estimated using ^{226}Ra as a tracer [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2001, 54: 163-174.
- [2] KREST J M, MOREW S, GARDNER I R. ^{226}Ra and ^{228}Ra in the mixing zones of the Mississippi and Atchafalaya Rivers: Indicators of groundwater input[J]. Marine Chemistry, 1999, 64: 129-152.
- [3] 郎赞超,刘丛强,赵志琦. 硼及其同位素对水体污染物的示踪研究[J]. 地学前缘, 2002, 9: 409-415.
- [4] 王琳,齐孟文. 环境同位素示踪在环境学研究中的应用[J]. 环境与可持续发展, 2006, 1: 48-53.
- [5] 黄奕普,姜德盛,徐茂泉,等. 南海东北部表层水体涡动扩散的 ^{228}Ra 示踪研究[J]. 热带海洋, 1997, 16: 67-74.
- [6] 尹慧,尹观. 铅稳定同位素在环境污染示踪中的应用和进展[J]. 广东微量元素科学, 2007, 5: 1-5.
- [7] VALERA P, PABLOS F, GONZA A G. Classification of tea samples by their chemical composition using discriminant analysis [J]. Talanta, 1996, 43: 415-419.
- [8] COOMANS D, MASSART D L, KAUFMAN L. Optimization by statistical linear discriminant analysis in analytical chemistry [J]. Anal Chim Acta, 1979, 112: 97-122.