

研究简报

聚丙烯酸螯合-超滤分离富集电感耦合等离子体质谱测定近岸及河口海水中24种痕量稀土及金属元素

林继军^{1,2}, 林文博¹, 弓振斌^{1,2*}, 段华玲¹, 黄佳华¹(1. 厦门大学 近海海洋环境科学国家重点实验室, 福建 厦门 361005;
2. 厦门大学 海洋与环境学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 建立了聚丙烯酸螯合-超滤(PCP-UF)分离富集、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定海水中痕量稀土及金属元素的方法。pH值高于7.5时,海水中的稀土离子、Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Co²⁺、Ni²⁺等与聚丙烯酸(PAA)形成稳定的高分子螯合物,经超滤截留、硝酸解离后,实现了稀土及金属元素从海水中的分离、富集;采用ICP-MS的全定量数据采集模式、内标校正的标准校正曲线法对待测元素进行定量分析。在优化实验条件下,方法的相对标准偏差(RSD)为1.7%~7.3%,加标回收率为73%~96%;方法的定量下限(LOQs, 10σ)为0.23~13.9 ng/L,方法空白为0.09~8.38 ng/L。建立的方法可用于近岸及河口海水中痕量稀土及金属元素的同时测定。

关键词: 聚丙烯酸-金属螯合物;超滤;电感耦合等离子体质谱;海水;稀土及金属元素

中图分类号: O657.63; O614 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2011)12-1430-06

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2011.12.019

Determination of 24 Trace Level of Rare Earth and Metal Elements in Coastal and Estuarine Seawater by Polymer Complexation-Ultrafiltration Technique and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LIN Ji-jun^{1,2}, LIN Wen-bo¹, GONG Zhen-bin^{1,2*}, DUAN Hua-ling¹, HUANG Jia-hua¹(1. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
2. College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: A method of polyacrylic acid-complexation and ultrafiltration for matrix modification and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was developed for the determination of 24 trace level of rare earth elements (REEs) and metal elements in coastal and estuarine seawater. REEs ions, Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ could reacted with polyacrylic acid (PAA) to form stable complexes when the pH value was above 7.5, which could be separated and enriched absolutely after trapped and eluted from the ultrafilter. Full quantitative data collection mode and internal standard calibration curve were used for the ICP-MS determination. Under the optimized conditions, the relative standard deviations (RSDs) were in the range of 1.7% - 7.3%, and the spiked recoveries were between 73% and 96%. The limits of quantitation (LOQs, 10σ) ranged from 0.23 ng/L to 13.9 ng/L. The method blank ranged from 0.09 ng/L to 8.38 ng/L. The developed method could be applied in the simultaneous determination of REEs and metal elements in coastal and estuarine seawater.

Key words: poly(acrylic acid)-metal complex; ultrafiltration; inductively coupled plasma mass spectrometry; seawater; rare earth and metal elements

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)具有灵敏度高、检出限低、线性范围宽、分析速度快以及可实现多元素同时测定等优点,已广泛应用于海水中痕量/超痕量元素的测定^[1-8]。由于海水中K、Na、

收稿日期: 2011-06-27; 修回日期: 2011-08-17

基金项目: 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室自主创新项目(MELRI0703)

* 通讯作者: 弓振斌, 博士, 教授, 研究方向: 海洋分析化学、海洋地球化学, Tel: 0592-2086222, E-mail: zbgong@xmu.edu.cn

Ca、Mg 等易电离元素的浓度较高,而待测元素的浓度在痕量、超痕量水平,使用 ICP-MS 测定海水中痕量元素时存在基体效应、锥口堵塞及质谱干扰等问题^[9]。解决这些问题的样品前处理手段主要有共沉淀、液液萃取、螯合吸附等^[2-8],但易引入污染^[10]。

水溶性高分子聚合物如聚丙烯酸(Polyacrylic acid, PAA)等对水溶液中的稀土离子及 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 等具有较强的螯合能力,通过超滤可将形成螯合物的元素截留在滤膜上,达到与基体分离的目的,此过程称作螯合-超滤(Complexation-ultrafiltration, CP-UF)^[11-14],该技术目前主要应用于工业废水中重金属的去除与回收^[11-16],对海水介质的研究较少涉及^[17]。

本研究拟利用 PAA 与海水中的 24 种痕量稀土及金属元素形成螯合物,经超滤截留、酸解离等步骤实现与海水基体中 K、Na、Ca、Mg 等浓度高、易电离元素的分离,降低基体对 ICP 稳定性的影响,建立 ICP-MS 准确测定海水中 24 种痕量稀土与金属元素的新方法,为海洋化学、海洋环境化学研究提供技术手段。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

7700x ICP-MS(Agilent Technologies, USA),工作参数为:射频功率 1 550 W,载气流速 0.8 L/min,冷却气流速 15.0 L/min,补偿气流速 0.3 L/min,辅助气流速 1.0 L/min;AR35-FM04EX 雾化器(0.4 mL/min, Australia Glass Expansion Company),进样速度 0.4 mL/min;采样锥深度 8.0 mm;碰撞/反应池采用 He 模式,He 气流速 4.5 mL/min,主要用于消除 $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ / ^{63}Cu 、 $^{27}\text{AlO}_2\text{H}^+$ / ^{60}Ni 、 $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$ / ^{157}Gd 、 $^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}$ / ^{163}Dy 、 $^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}$ / ^{166}Er 、 $^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}$ / ^{173}Yb 、 $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}$ / ^{175}Lu 等的干扰。测定结果为 3 次重复测定的平均值。

1.2 试剂

10 mg/L 多元素混合标准储备溶液、100 mg/L 多元素混合内标储备液均购于安捷伦公司(Agilent Technologies, USA);聚丙烯酸($M_w = 4\ 000\ \text{K}$)为粉末状固体(Sigma-Aldrich, USA),用超纯水配制成 10 g/L 的溶液。硝酸(Merck, Germany)以及氨水、氯化铵(西安西陇化工厂)为优级纯。实验所用试剂均由 Milli-Q 水机制备的超纯水(阻抗 18.2 M Ω)配制。50 mL 超滤离心管(Scientific Industries Inc. USA),其核苷酸截留点为 100 K。

0.45 μm 醋酸纤维滤膜(Millipore, USA)先经 10% 硝酸溶液浸泡 24 h,水浸泡 1 h 后使用。低密度聚乙烯瓶、聚可溶性四氟乙烯瓶(Nalgene 公司, USA)、超滤离心管以及实验用器皿的洗涤步骤:先用 1% 洗洁液浸泡 1 d,超纯水清洗 3 次;然后用 30% 硝酸浸泡 7 d,超纯水淋洗 3 次;最后用 10% 硝酸浸泡 7 d,超声 3 次,超纯水淋洗 3 次,于洁净台风干备用^[18]。

实验中所用的海水样品基体为采集于东太平洋某站位 2 500 m 深的海水,盐度 35.0, pH 值 8.4,冷藏保存。

1.3 实验方法

用塑料器皿采集海水表层样品,转移至 500 mL 聚乙烯瓶中,双层自封袋封装,冷冻保存;运回实验室后立即用酸泡后的 0.45 μm 醋酸纤维膜过滤,于聚乙烯瓶中冷藏保存^[19]。

取 15 mL 海水样品,加入 60 μL 10 g/L 的 PAA 溶液,混匀后室温放置 30 min,转移至 20 mL 离心超滤管,以 6 000 r/min 离心 15 min,弃去滤液;取下过滤装置,用 3 mL 3% 硝酸溶液淋洗超滤管内壁使待测元素与 PAA 形成的螯合物解离,更换新的离心管并以 6 000 r/min 离心 15 min,收集硝酸淋洗液,加入 Rh 内标元素后用超纯水定容至 3 mL,进行 ICP-MS 测定。

以上步骤除离心超滤操作外均在超净实验台上进行。

2 结果与讨论

实验中,稀土及金属离子从海水中分离、富集的效果取决于 PAA 和待测元素形成螯合物的稳定性、在超滤膜上的截留效率以及用酸进行解离的效果;而高分子螯合物的形成与海水样品的 pH 值、样品中 PAA 的添加量、海水样品盐度、螯合反应时间及温度等因素有关;高分子螯合物在超滤膜上的

截留效率与所用的超滤膜孔径有关；使用酸解离高分子螯合物时，酸的浓度、用量等影响解离的效果。因此在实验中对这些参数进行了研究。

2.1 海水样品 pH 值对分离效果的影响

pH 值为 1.8~9.0 时，海水样品添加稀土及金属元素后经整合、超滤分离、酸解离等过程的回收率见图 1。实验结果表明，随样品 pH 值增大，PAA 与稀土及金属元素的整合效率呈升高、降低、再升高、最后平稳的变化趋势。pH 2.0 时，PAA 与稀土及金属元素形成高分子螯合物的稳定性较差；pH 3.0~3.8 时，PAA 与稀土及金属元素开始形成高分子螯合物，经超滤后稀土及金属元素固定于 PAA 上，与海水中 K、Na、Ca、Mg 等基体达到分离；pH 4.5 时，稀土及金属元素整合、超滤后的回收率变差，原因可能是溶液中的氢氧根离子与待测元素形成分子量较低的氢氧配合物，影响这些元素与 PAA 螯合物的形成，超滤时无法截留在滤膜上；当 pH >7.4 时，稀土及金属元素与氢氧根离子可能形成胶体，甚至出现沉淀，与 PAA 形成的高分子螯合物经超滤后共同截留在滤膜上，使稀土及金属元素完全与海水中的易电离基体元素分离，得到稳定的回收率。

天然海水的 pH 值一般在 7.5~8.3 之间，根据图 1 结果，可直接在海水样品中加入 PAA，通过使用超滤技术达到对海水中待测元素与基体分离的目的；近岸、河口等淡咸水样品，其 pH 值变化范围较大，当样品 pH 值小于 7.5 时，可用氨性缓冲溶液调节，进而实现整合-超滤技术对海水样品中稀土及金属元素的分离富集。

2.2 样品中 PAA 添加浓度对分离效果的影响

PAA 的质量浓度在 0~50.0 mg/L 时，对海水中添加稀土及金属元素的分离富集效果如图 2 所示。实验结果表明，添加 PAA 的质量浓度在 1.0~30.0 mg/L 时，随着 PAA 加入量的增加，稀土及金属元素经整合-超滤后的回收率逐渐升高，大于 30.0 mg/L 后回收率基本稳定，说明样品中的稀土及金属元素与 PAA 完全整合，并达到稳定的平衡状态。实验中选择 PAA 的质量浓度为 30.0 mg/L。

2.3 PAA 与待测组分反应时间对分离效果的影响

室温条件(25 °C)下，整合反应时间在 0~60 min 时对海水样品中添加待测元素回收率的影响如图 3 所示。结果表明，在 0~30 min 时，随着反应时间延长，各元素经整合-超滤后的回收率逐渐增加，30 min 后趋于稳定。说明添加的金属元素在 30 min 内即能完全与 PAA 形成高分子螯合物，并达到稳定的平衡状态。实验中选择反应时间为 30 min。适当提高整合反应的温度，可加

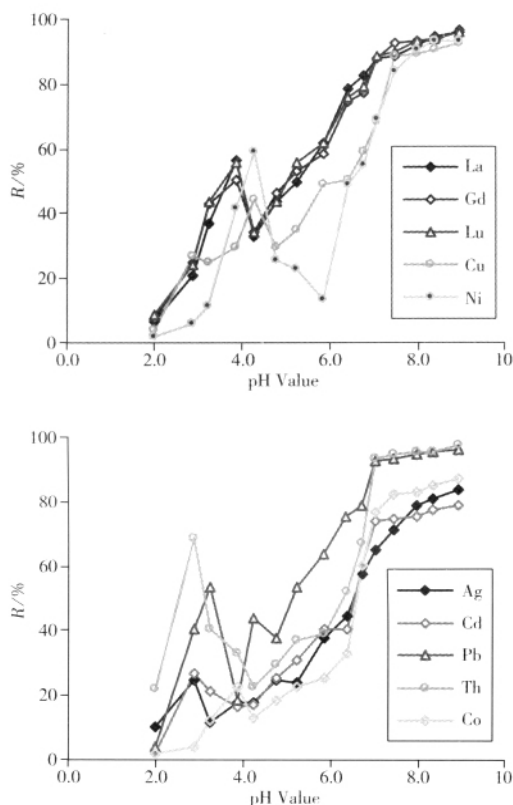


图 1 pH 值对加标回收率的影响
Fig. 1 Effect of pH value on spiked recoveries

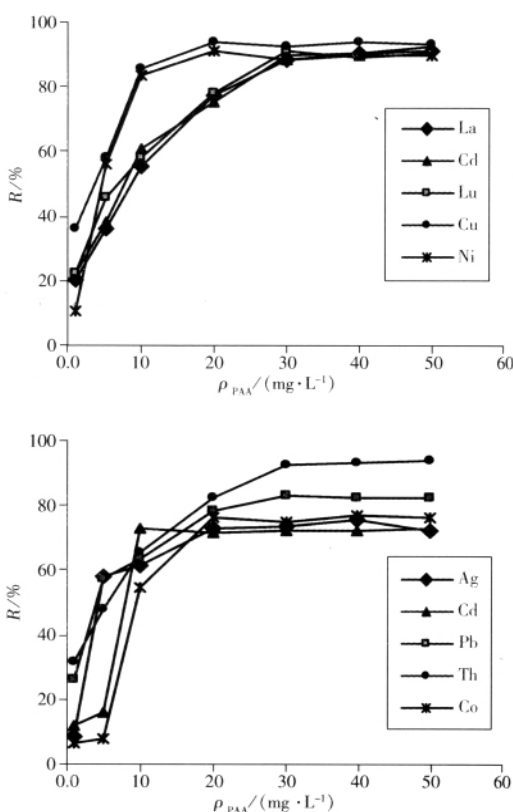


图 2 PAA 的质量浓度对元素加标回收率的影响
Fig. 2 Effect of PAA concentration on spiked recoveries

快反应速率，缩短反应时间^[12]。

2.4 海水样品盐度对分离效果的影响

考察了不同盐度海水样品基质中添加待测元素标准溶液的回收率，其中，稀土元素的加标水平为 0.1 μg/L，其余金属元素的加标水平为 0.5 μg/L。实验结果表明，海水样品的盐度在 0~35 之间时，待测元素的加标回收率在 (73 ± 3.8)% ~ (95 ± 5.0)% 之间，表明盐度对 PAA 与痕量金属离子螯合过程的影响较小，对不同盐度海水样品中金属元素的测定可使用标准校正曲线进行定量。

盐度在 0.0~35 之间变化时，Ag、Cd、Co 的回收率分别为 (73 ± 3.8)%、(73 ± 2.8)%、(79 ± 4.1)%，低于其它待测元素的回收率。这是由于上述 3 个元素与 PAA 的螯合过程可能受其它配体形成小分子螯合物的影响，如海水样品中大量存在的氯离子；且这 3 个元素与 PAA 形成螯合物的稳定性差于其它元素尤其是稀土元素。

2.5 超滤膜孔径对分离效果的影响

对聚丙烯酸与稀土及金属元素形成的聚合物而言，超滤膜的孔径越小，其截留效率越高，有利于待测元素的高效分离和准确测定；但超滤膜孔径越小，过滤速率越慢耗时越长。实验中使用的 PAA 为 4 000 kDa，分别使用 100 kDa 和 30 kDa 的超滤膜进行加标回收实验，结果表明 100 kDa 超滤膜的加标回收率在 75%~93%，而 30 kDa 超滤膜的加标回收率在 74%~95% 之间，两者之间无明显差别。考虑到 30 kDa 滤膜超滤时耗时更长，实验选择 100 kDa 的超滤膜。

2.6 超滤膜截留的高分子螯合物的解离过程

稀土及金属元素与 PAA 形成的高分子螯合物，可使用一定浓度的酸溶液进行解离，使稀土及金属元素重新以简单的离子或水合物形式存在。ICP-MS 测定中，由于硝酸的背景质谱与 H₂O 接近而最为常用，实验中选择硝酸对所形成的高分子螯合物进行解离。

考察了不同浓度、体积的硝酸对超滤膜上待测元素回收率的影响。结果表明，随硝酸浓度、体积的增加，元素的回收率逐渐增加，当硝酸浓度高于 3.0%、体积大于 3 mL 后，其加标回收率趋于稳定，说明在此条件下形成螯合物的待测元素已全部解离为简单离子。

因此，实验选择 3.0 mL 3.0% 的硝酸对待测元素与 PAA 形成的螯合物进行解离，此时各待测元素均能得到较高的回收率。在此解离条件下，对 15 mL 海水样品中的稀土及金属元素进行分离富集，得到方法的富集倍数为 5。

2.7 方法的精密度与准确度

取 5 份大洋海水作样品基体，添加稀土及金属元素，添加后的待测元素含量分别为稀土元素 0.02 μg/L、其它元素 0.1 μg/L，依照“1.3”方法进行分离富集及测定，计算各元素测定结果的相对标准偏差(RSD)。结果表明，在海水基体中添加较低浓度水平的待测元素，各元素的相对标准偏差在 1.7%~7.3% 之间。

以多点加标回收实验的回收率验证方法的准确度。取 5 份大洋海水作样品基体，添加系列浓度的稀土及金属元素标准溶液，按“1.3”方法进行各元素的分离富集及 ICP-MS 测定。以各元素的加入浓度为横坐标、测得信号强度为纵坐标进行线性回归，结果见表 1。结果表明，在添加的质量浓度范围内，添加浓度与测得信号强度呈良好的线性关系，相关系数 $r^2 \geq 0.9847$ 。在实验浓度范围内，所建立方法的回收率稳定，可满足近岸及河口不同盐度的实际海水样品中稀土及金属元素测定的要求。

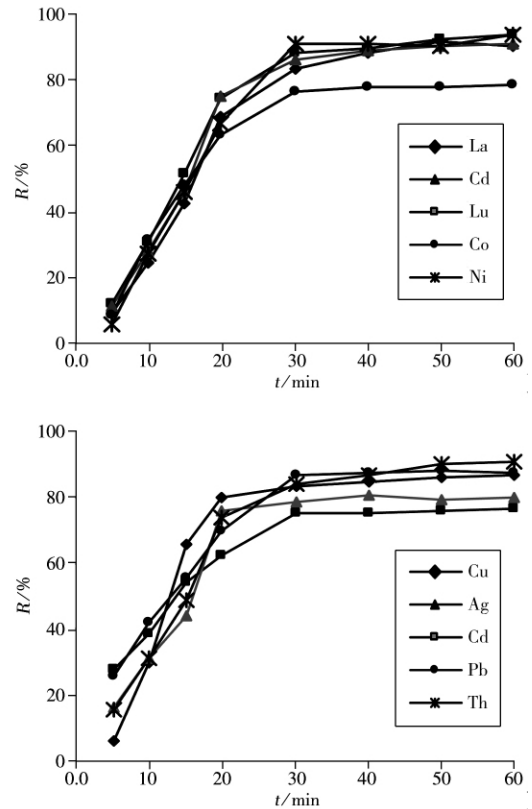


图 3 反应时间对元素加标回收率的影响
Fig. 3 Effect of binding time on spiked recoveries

2.8 方法的流程空白与检出限

以超纯水为样品基质, 依照“1.3”方法进行待测元素的分离富集及测定, 所得结果定义为各待测元素的流程空白。表1列出了各待测元素的空白值, 其中所列值为多次测定结果的最大值($n > 5$)。

以大洋海水为样品基质, 在10份海水样品中添加稀土及金属元素, 各待测元素添加后的含量分别为稀土元素 $0.02 \mu\text{g/L}$ 、其它金属元素 $0.1 \mu\text{g/L}$, 依照“1.3”方法进行分离富集及测定, 定义10倍标准偏差相当的质量浓度为方法的定量下限(LOQ, 10σ), 结果如表1所示, 方法的回收率为73%~96%, 定量下限为 $0.23 \sim 13.9 \text{ ng/L}$, 方法的灵敏度可以满足近岸及河口海水中金属元素的测定要求。

表1 待测元素的线性关系、加标回收率、空白及定量下限

Table 1 Linear relationships, spiked recoveries, method blanks and limits of quantitation of 24 elements

Element	Linear equation	r^2	Added $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Recovery $R/\%$	Blank $\rho/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	LOQ $\rho/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$
Ag	$Y = 69\ 112X - 627.1$	0.984 7	0.10, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00	73	1.66	2.86
Co	$Y = 363\ 954X + 306.6$	0.998 4		79	0.59	0.89
Ni	$Y = 11\ 779X - 198.4$	0.994 8		84	3.34	5.13
Cu	$Y = 30\ 216X + 372.8$	0.988 9		87	3.16	2.96
Cd	$Y = 8\ 974.3X + 101.6$	0.987 3		73	1.09	9.37
Pb	$Y = 168\ 886X + 914.8$	0.992 8		85	8.38	13.9
Sc	$Y = 5\ 561X + 342.5$	0.996 5	0.02, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00	92	0.58	0.87
Y	$Y = 37\ 322X + 15.4$	0.999 1		90	0.63	0.88
La	$Y = 95\ 049X + 59.6$	0.996 1		89	0.95	1.09
Ce	$Y = 114\ 101X + 189.4$	0.998 3		90	0.36	0.38
Pr	$Y = 115\ 934X + 14.6$	0.999 6		92	0.39	0.46
Nd	$Y = 21\ 466X + 14.8$	0.998 4		94	0.28	1.11
Pm	$Y = 18\ 963X + 11.2$	0.991 1		93	0.73	0.81
Sm	$Y = 28\ 735X + 5.1$	0.999 2		96	0.36	0.26
Eu	$Y = 73\ 747X + 4.4$	0.998 9		95	0.51	0.74
Gd	$Y = 30\ 981X + 7.7$	0.993 3		89	0.15	1.11
Tb	$Y = 200\ 675X + 6.8$	0.994 0		94	0.21	0.23
Dy	$Y = 41\ 195X + 8.4$	0.999 1		93	0.13	0.55
Ho	$Y = 203\ 234X + 8.9$	0.993 8		93	0.09	0.23
Er	$Y = 59\ 297X + 6.9$	0.998 7		93	0.17	1.24
Tm	$Y = 232\ 772X + 8.9$	0.993 4		92	0.09	0.49
Yb	$Y = 43\ 989X + 14.9$	0.998 4		94	0.12	0.30
Lu	$Y = 106\ 336X + 4.9$	0.997 2		91	0.10	0.40
Th	$Y = 131\ 129X + 249.4$	0.996 4		93	0.86	1.98

2.9 实际样品测定

用建立的方法对采自厦门九龙江河口区的实际样品进行测定, 结果如表2所示。为验证方法的可靠性, 表中还列出了同一样品使用标准加入法测定的结果。结果表明, 两种方法的测定结果较为一致。

表2 海水样品的测定结果*
表2 Analytical results of seawater samples*

$\rho/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$

Element	1#	2#	3#
Ag	$125.6 \pm 11.3(128.8)$	$186.1 \pm 10.7(169.5)$	$144.8 \pm 12.6(123.2)$
Co	$132.7 \pm 8.6(-)$	$-(-)$	$-(-)$
Ni	$3\ 874.4 \pm 41.6(3\ 569)$	$2\ 004.9 \pm 36.8(1\ 827.6)$	$3\ 345.5 \pm 46.9(2\ 931.6)$
Cu	$1\ 456.3 \pm 56.4(1\ 848)$	$306.6 \pm 20.4(303.3)$	$561.5 \pm 21.3(582.0)$
Cd	$714.8 \pm 32.8(731.9)$	$729.9 \pm 23.4(715.0)$	$686.4 \pm 21.7(605.4)$
Pb	$249.8 \pm 17.6(214.8)$	$470.7 \pm 26.8(441.9)$	$650.9 \pm 22.7(578.6)$
Sc	$660.4 \pm 11.3(556.3)$	$650.7 \pm 12.6(591.2)$	$443.3 \pm 10.9(484.6)$
Y	$413.4 \pm 12.6(384.1)$	$517.6 \pm 16.8(470.0)$	$365.4 \pm 26.1(322.1)$
La	$23.2 \pm 2.7(30.3)$	$27.9 \pm 3.1(22.5)$	$29.0 \pm 2.8(25.7)$
Ce	$9.3 \pm 0.6(10.4)$	$19.3 \pm 0.9(18.2)$	$10.3 \pm 0.8(7.1)$
Pr	$15.7 \pm 0.7(13.8)$	$6.6 \pm 0.3(7.4)$	$-(3.3)$
Pm	$6.0 \pm 0.5(4.9)$	$7.4 \pm 0.4(5.9)$	$6.5 \pm 0.2(5.9)$
Nd	$10.8 \pm 0.6(10.4)$	$13.9 \pm 0.6(13.6)$	$12.4 \pm 0.4(12.9)$
Sm	$8.5 \pm 0.3(8.3)$	$10.6 \pm 0.2(9.2)$	$8.6 \pm 0.5(7.3)$

(续表 2)

Element	1#	2#	3#
Eu	6.3 ± 0.2 (4.8)	8.0 ± 0.3 (7.3)	6.3 ± 0.4 (8.5)
Gd	6.6 ± 0.5 (5.9)	9.4 ± 0.4 (9.6)	8.8 ± 0.6 (7.1)
Tb	1.4 ± 0.3 (0.9)	2.7 ± 0.4 (3.3)	2.5 ± 0.3 (2.8)
Dy	9.8 ± 1.1 (8.7)	8.6 ± 0.9 (8.8)	8.7 ± 0.3 (7.5)
Ho	3.3 ± 0.1 (2.7)	4.1 ± 0.5 (4.8)	3.8 ± 0.1 (3.3)
Er	9.9 ± 0.7 (9.3)	10.2 ± 0.7 (11.5)	9.7 ± 0.7 (6.6)
Tm	2.6 ± 0.3 (1.9)	3.7 ± 0.4 (2.6)	3.7 ± 0.4 (4.5)
Yb	7.5 ± 0.2 (7.3)	9.0 ± 0.3 (8.2)	8.3 ± 0.6 (6.9)
Lu	1.4 ± 0.2 (2.0)	4.0 ± 0.2 (4.4)	4.3 ± 0.2 (3.8)
Th	– (3.0)	9.1 ± 0.4 (9.6)	3.7 ± 0.3 (3.2)

* mean value and uncertainty range of 3-measurement, results in the bracket were achieved by the standard added method; – : no detected; salinity of 1#, 2# and 3# were 20.8, 22.6 and 24.4, respectively

3 结 论

本文建立了聚丙烯酸螯合-超滤(PAA-CP-UF)分离富集、电感耦合等离子体质谱测定近岸及河口海水中 24 个痕量稀土及金属元素的方法。与传统的共沉淀等方法相比,所建立的方法具有操作简单、快速、污染少、方法空白低等特点,适用于河口及近岸海水中痕量稀土及金属元素的同时测定。

参考文献:

- [1] Li B, Yang H X. *Earth Sci. Front.* (李冰, 杨红霞. 地学前沿), **2003**, 10(2): 367–378.
- [2] Li Y C, Gong Z B, Li J, Wen Y Y, Wang T. *J. Instrum. Anal.* (李云春, 弓振斌, 李俊, 温裕云, 汪霆. 分析测试学报), **2005**, 24(1): 12–16.
- [3] Yabutani T, Ji S, Mouri F, Akihida I, Chibaand K, Haraguchi H. *Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, 73(4): 895–901.
- [4] Shabani M B, Akagi T, Shimizu H, Masuda A. *Anal. Chem.*, **1990**, 62(24): 2709–2714.
- [5] Nicolai M, Rosin C, Tousset N, Nicolai Y. *Talanta*, **1999**, 50(3): 433–444.
- [6] Nicole G B, Robert P F, Kenneth W B. *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 455(1): 11–22.
- [7] Sun Y L, Sun M. *Anal. Lett.*, **2007**, 40(23): 2391–2404.
- [8] Fu Q, Yang L M, Wang Q Q. *Talanta*, **2007**, 72(1): 1248–1254.
- [9] Grasshoff K, Kremling K, Ehrhardt M. *Methods of sea-water analysis*. Weinheim: Wiley-VCH, **1999**.
- [10] Tao G H, Ryuji Y, Yoko F, Kudo A, Zheng J, Fisher D A, Koerner R M. *Talanta*, **2001**, 55(7): 765–772.
- [11] Masse P, Choe T B, Verdier A. *Anal. Chim.*, **1987**, 77: 925–943.
- [12] Juang R S, Chiou C H. *Membr. Sci.*, **2000**, 177(10): 207–214.
- [13] Molinari R, Argurio P, Poeiro T, Gullone G. *Desalination*, **2006**, 200(5): 728–730.
- [14] Molinari R, Gallo S, Argurio P. *Water Res.*, **2004**, 38(23): 593–600.
- [15] Tabatabai S, Scamehorn J F, Christian S D. *J. Membr. Sci.*, **1995**, 100(8): 193–207.
- [16] Sawatsuk T, Shiowatana J, Siripinyanon A. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2006**, 21(9): 1331–1335.
- [17] Lin J J, Duan H L, Gong Z B. *Chin. J. Anal. Chem.* (林继军, 段华玲, 弓振斌. 分析化学), **2011**, 39(6): 906–910.
- [18] Howard A G, Statham P J. *Inorganic trace analysis philosophy and practice*. New York: John Wiley and Sons Inc., **1993**.
- [19] States Oceanic Administration of China. *Criterion of oceanic monitoring*. Beijing: Ocean Press(国家海洋局. 海洋监测规范. 北京: 海洋出版社), **2007**.