

韩梅, 张威, 贾娜, 等. 生物炭富集-电感耦合等离子体质谱法测定海水中的痕量铅铜[J]. 岩矿测试, 2024, 43(2): 281-288. DOI: [10.15898/j.ykcs.202308170138](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202308170138).

HAN Mei, ZHANG Wei, JIA Na, et al. Determination of Trace Lead and Copper in Seawater by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Coconut Shell Biochar Enrichment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(2): 281-288. DOI: [10.15898/j.ykcs.202308170138](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202308170138).

生物炭富集-电感耦合等离子体质谱法测定海水中的痕量铅铜

韩梅¹, 张威^{1,2*}, 贾娜¹, 张辰凌¹, 孔祥科¹

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061;

2. 中国地质调查局/河北省地下水污染机理与修复重点实验室, 河北 石家庄 050061)

摘要: 海洋环境中的重金属污染备受关注, 准确测定海水中的痕量重金属, 对保护海洋环境和人类健康具有重要意义。海水样品的高盐和重金属痕量浓度等特点给仪器分析带来巨大挑战, 直接准确测定高盐基质中的低含量重金属元素是非常困难的, 须经前处理去除海水中的大量盐分, 并对待测元素进行富集, 从而消除基体干扰, 降低检出限。为实现海水中的痕量铅和铜的绿色分离与快速检测, 本文采用吸附脱附的方式, 将海水中铅和铜富集在椰壳生物炭上, 再用超纯水反复冲洗生物炭, 除去盐分基质, 经硝酸溶解脱附, 脱附液用 0.45 μm 滤膜过滤后利用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定, 建立了生物炭富集 ICP-MS 测定海水中铅和铜含量的方法。两种金属元素在 0.10~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 线性相关系数均大于 0.9995。海水中铅和铜, 方法检出限分别为 0.005 $\mu\text{g/L}$ 和 0.006 $\mu\text{g/L}$, 测定下限分别为 0.020 $\mu\text{g/L}$ 和 0.024 $\mu\text{g/L}$, 满足《海水、海洋沉积物和海洋生物质量评价技术规范》(HJ 1300—2023) 规定的海水质量评价要求。海水样品加标回收率在 96.1%~102.3% 范围内, 相对标准偏差小于 5%。本方法操作简便、分析成本低、绿色环保, 更适用于基层海洋监测应用, 也可用于高矿化度基体样品的水质监测。

关键词: 椰壳生物炭; 富集; 电感耦合等离子体质谱法; 海水; 重金属

要点:

- (1) 采用椰壳生物炭富集海水中的痕量铅和铜, 成本低, 绿色环保。
- (2) 将生物炭富集与 ICP-MS 测试技术联用, 海水中盐分基质去除率达 99.6% 以上, 消除了基体干扰, 分析速度快, 精度高。
- (3) 海水中铅和铜的方法检出限分别为 0.005 $\mu\text{g/L}$ 和 0.006 $\mu\text{g/L}$, 可满足海水质量评价要求。

中图分类号: O657.6

文献标识码: A

随着沿海工业的快速发展, 海洋环境受到较大破坏, 海水中的重金属 (Pb 和 Cu) 污染逐渐加剧^[1]。这些重金属污染物难以降解, 在生物体内不断积累, 并随食物链传递、富集, 最终经海产品食用富集到食物链顶端的人体内, 给人类健康造成较大危害^[2-4]。因此, 海洋重金属污染备受关注, 准确测定海水中的痕量重金属, 对保护海洋环境和人类健康具有重要

意义^[5]。

目前海水中重金属的检测方法主要有分光光度法^[6]、原子吸收光谱法 (AAS)^[7]、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)^[8] 和电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)^[9] 等。其中 ICP-MS 因其具有线性范围宽、检出限低、分析速度快、分析精度高、可多元素同时测定的优点, 被广泛应用于环境、生物、

收稿日期: 2023-08-17; 修回日期: 2024-01-15; 接受日期: 2024-02-07

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (42077179); 河北省自然科学基金项目 (D2020504003)

第一作者: 韩梅, 硕士, 高级工程师, 主要从事无机化学分析。E-mail: hanmei0209@163.com。

通信作者: 张威, 硕士, 工程师, 主要从事材料化学研究及污染修复。E-mail: ihegzhangwei@163.com。

地质等样品中的痕量元素分析^[10-13],是测定海水中痕量重金属元素的首选方法^[14-15]。然而,海水样品的高盐和重金属痕量浓度等特点又给仪器分析带来巨大挑战,一方面高盐使基体效应和多原子离子(ArNa⁺、ArCl⁺、ArO⁺、ArMg⁺、ClO⁺等)质谱干扰严重^[16-18],同时会造成盐分在进样系统析出,使得雾化器和样品锥堵塞,仪器的灵敏度降低,稳定性下降^[19-20];另一方面海水中的重金属元素含量极低,仅在ng/L至μg/L之间^[21-23]。在高盐基质中直接准确测定低含量的重金属元素是非常困难的,必须经前处理去除海水中的大量盐分,并对待测元素进行富集,从而消除基体干扰,降低检出限^[24]。目前常用的富集方法主要有共沉淀^[25-26]、有机溶剂萃取^[27]和固相萃取^[28-30]等。生物炭(Biochars)是生物质材料通过高温热解方法在缺氧或限氧条件下形成的富碳产物,具有巨大的比表面积和微孔结构,可以作为重金属的吸附剂,是一种来源广泛、廉价高效、绿色环保的新型材料^[31-33],在污染水体修复领域具有巨大潜力,将其用于海水重金属测试的前处理中有很广泛的应用前景^[34-35]。

本文采用自制的椰壳生物炭对海水中的痕量重金属(Pb和Cu)进行吸附富集,通过纯水冲洗生物炭去除海水中盐分,然后经硝酸洗脱后,利用ICP-MS进行分析测定,建立了一种海水中重金属(Pb和Cu)的测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器和装置

Agilent 7850 电感耦合等离子体质谱仪(美国Agilent公司);PB-10 酸度计[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司];MS105DU 电子分析天平(瑞士Mettlertoledo公司, $d=0.0001g$);KS 振荡器(常州荣华仪器制造有限公司);FW1000 小型粉碎机(江阴市保利科研器械有限公司);3K15 离心机(德国Sigma公司);KBF1100 马弗炉(南京大学仪器厂);JCTR-YM2L 行星式球磨机(山东精诚仪器有限公司);FD5-5 冷冻干燥机(美国金西盟公司);3H-2000PM2 比表面积分析仪[贝士德仪器科技(北京)有限公司]。

1.2 标准溶液和主要试剂

铅、铜标准储备溶液:GBW08615、GBW(E)080129,浓度1000mg/L,购自中国计量科学研究院。内标元素锆、铋标准储备溶液:GSB G 62073-90(3201)、GSB G 62072-90(8301),浓度1000mg/L,购自钢铁研究总院国家钢铁材料测试中心。

硝酸:MOS级,购自北京化工厂;氨水:优级纯,购自国药集团化学试剂有限公司;超纯水:电阻率 $\geq 18.2M\Omega\cdot cm$;海水和椰壳样品:取自广西北海涠洲岛;人工海水:按海水中K、Na、Ca、Mg浓度配制。

1.3 质控样品和实际样品

质控样品:海水中金属元素有证质控样品BWQ7001-2016(北京北方伟业计量技术研究院研制)和TMQC0129(坛墨质检标准物质中心研制)。

实际样品:广西壮族自治区北海市涠洲岛附近海域采集的海水样品。

1.4 实验方法

1.4.1 样品采集

按照《海洋监测规范》(GB 17378.3—2007)的要求采集样品,采集后用0.45μm滤膜过滤,加硝酸酸化至pH值小于2,密封保存。运回实验室后于冰箱4℃冷藏储存。

1.4.2 椰壳生物炭制备

收集废弃椰壳用中药粉碎机粉碎,用纯水冲洗干净,自然晾干后备用。采用限氧热解法制备椰壳生物炭:将粉碎后的椰壳装填于100mL石英坩埚中,压实密封,放置于马弗炉中热解,设置热解温度为500℃,升温速率为5℃/min,达到终温后继续炭化2h,自然冷却至室温后取出,在行星式球磨粉碎机中磨碎后过筛得到2μm椰壳生物炭。

1.4.3 吸附脱附实验

取50.00mL待测样品(pH=8.0±0.1)至离心管中,分别加入0.05~0.08g椰壳生物炭,室温条件下于振荡器上充分振荡2min,将样品在8000r/min条件下离心10min,弃去上层清液后在冷冻离心机中冷冻干燥,然后将生物炭用50mL纯水反复冲洗三次,去除表面盐分。再置于离心管中,加入10mL 7.5%的硝酸,充分摇匀使重金属脱附,取一定溶液经0.45μm滤膜过滤后,按仪器最佳工作条件测定。

1.4.4 ICP-MS 工作条件

等离子体模式HMI;射频功率1600W;冷却气流速15.0L/min;雾化气流速0.56L/min;辅助器气体流速0.90L/min;RF匹配电压1.80V;蠕动泵泵速0.10r/s;采样深度10.0mm;碰撞池He流速5.0mL/min;八极杆射频电压200V;八极杆偏转电压-18.0V;雾化器为玻璃同心雾化器。

2 结果与讨论

500℃裂解条件下制备的椰壳生物炭的理化性质为:CEC 402.31cmol+/kg,产率18.67%,灰分

14.78%, pH值 7.87, 平均孔径 2.07 μm , 微孔容 0.52 m^3/g , BET 比表面积 839 m^2/g 。由此可见制备的椰壳生物炭有着大的比表面积, 应具有较大的吸附能力。按照实验方法进行生物炭空白试验, Pb 和 Cu 的结果均为未检出。

2.1 回收率影响因素分析

2.1.1 溶液 pH 值对回收率的影响

为考察样品酸度对测定结果的影响, 本研究将人工海水样品(按天然海水配制, 离子浓度分别为 K^+ : 390.12 mg/L , Na^+ : 10280 mg/L , Ca^{2+} : 403.54 mg/L , Mg^{2+} : 1278.2 mg/L) pH 值控制在 2.0 ~ 10.0 范围内进行实验, 样品加铅和铜的标液后经椰壳生物炭吸附、脱附后的回收率见图 1。回收率(η)计算方法见公式 (1)。

$$\eta = \frac{C_1}{C_0} \times \frac{1}{5} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为人工海水样品中 Pb 或 Cu 的加标量 ($\mu\text{g/L}$); C_1 为富集后脱附液中 Pb 或 Cu 的含量 ($\mu\text{g/L}$); 5 为富集倍数。

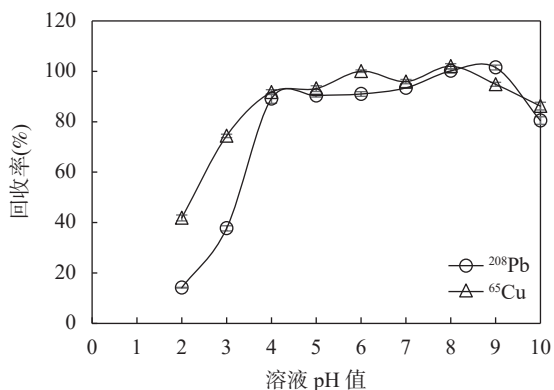


图1 溶液 pH 值对重金属元素回收率的影响

Fig. 1 Effect of pH value on spiked recovery of heavy metal elements.

从图 1 可以看出, 当溶液 $\text{pH} \leq 8.0$ 时, 随着 pH 值升高, Pb 和 Cu 的回收率呈上升趋势; 当溶液 $\text{pH} = 8.0$ 时, 两种重金属元素的回收率均达到最大值; 当溶液 $\text{pH} > 8.0$ 时, 回收率随着 pH 值的增大呈下降趋势; 当溶液 pH 值在 8.0 ~ 9.0 范围时, 两种重金属元素的回收率均能达到 95% 以上。因此, 在进行吸附脱附实验时, 样品 pH 值控制在 8.0 ~ 9.0 范围内。

在采集天然海水样品时, 为了进行重金属分析, 会进行酸化处理后保存。因此, 样品用生物炭吸附前, 首先用氨水调节 pH 值, 使样品呈弱碱性, 以实现

生物炭对样品中重金属元素更好地富集, 达到待测元素与基体分离的目的。

2.1.2 椰壳生物炭用量对回收率的影响

配制 Pb 和 Cu 浓度均为 20 $\mu\text{g/L}$ 的人工海水, 为了确定生物炭的最佳用量, 分别向 50 mL 人工海水溶液中加入 0.01 ~ 0.3 g 生物炭进行富集实验, 经 7.5% 硝酸脱附后, Pb 和 Cu 的回收率见图 2。结果表明, 当生物炭用量为 0.05 g 时, 待测元素回收率可达 100%。由于实际海水中的待测元素含量较低, 故实际生物炭的用量控制在 0.05 ~ 0.08 g 即可。

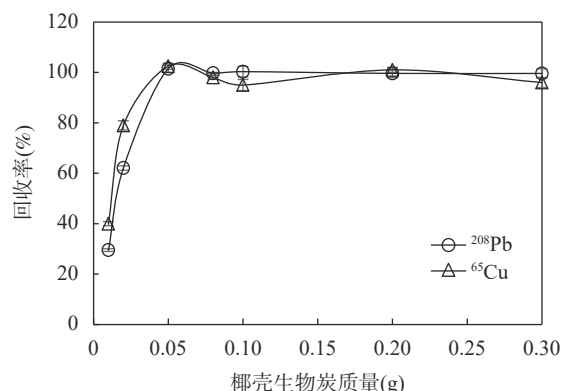


图2 椰壳生物炭用量对重金属元素回收率的影响

Fig. 2 Effect of the amount of biochar on spiked recovery of heavy metal elements.

2.1.3 吸附时间对回收率的影响

生物炭主要通过离子交换和配位络合两种作用方式吸附重金属, 与其发生络合作用的是生物炭表面的含氧官能团和含氮官能团^[36]。本研究经 0.05 g 活性炭吸附, 分别设定吸附时间为 2、5、10、20、30、45 min , 后用 7.5% 硝酸脱附。结果表明 Pb 和 Cu 的回收率均在 97.8 ~ 102.5% 之间, 因此选定吸附时间为 2 min , 可见 Pb 和 Cu 在很短时间迅速吸附在生物炭上, 说明椰壳生物炭对重金属的吸附能力极强, 吸附速率快。这一优点非常有利于将其应用于海水重金属检测时的样品前处理, 可显著减少操作时间, 提高工作效率。

2.1.4 脱附液浓度对回收率的影响

采用 ICP-MS 测定样品时, 溶液介质通常为硝酸, 因此本研究采用硝酸作脱附剂, 考察硝酸浓度对 Pb 和 Cu 的脱附效果, 配制硝酸的浓度 (V/V, 下同) 分别为 1%、2%、5%、7.5%、10% 和 20%, 样品经 0.05 g 活性炭吸附 2 min 后, 分别加入 10 mL 上述硝酸进行脱附实验, 测定 Pb 和 Cu 回收率。如图 3 所

示,随着硝酸浓度的升高,Pb和Cu的回收率呈先上升后趋于平缓的趋势。当硝酸浓度为7.5%时,两种重金属的回收率均达到99%以上且保持稳定。为了保证重金属从生物炭上脱附完全,又尽量节约试剂,本研究最终选择将生物炭用50mL纯水反复冲洗三次后,用浓度为7.5%的硝酸进行洗脱。当进行大批量测试时,考虑到采样锥会因酸度过大而影响使用寿命,可将硝酸酸度控制在2%~5%,此时,Pb的回收率大于99%,而Cu的回收率也在90%以上;或采用7.5%的硝酸脱附重金属后用超纯水适当稀释再进行测定。

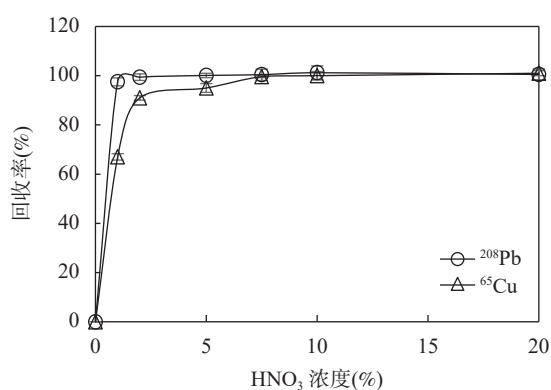


图3 硝酸浓度对Pb和Cu回收率的影响

Fig. 3 Effect of the concentration of nitric acid on spiked recoveries of Pb and Cu.

2.2 海水经生物炭吸附脱附后去除基体的效果

采用ICP-MS测定海水中的重金属时,样品盐分高、基体复杂、干扰严重等问题是检测困难的关键所在。对取自广西北海涠洲岛的海水样品进行测定,其离子浓度分别为 K^+ : 390.12mg/L, Na^+ : 10280mg/L, Ca^{2+} : 403.54mg/L, Mg^{2+} : 1278.2mg/L。按上述天然海水常量离子浓度配制的人工海水经吸附再脱附后,溶液离子浓度分别为: K^+ 1.40mg/L, Na^+ 2.73mg/L, Ca^{2+} 1.19mg/L, Mg^{2+} 1.29mg/L。即 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的去除率分别可达99.66%、99.97%、99.71%和99.90%。样品的溶解性总固体含量足以满足ICP-MS的测定条件。

2.3 方法检出限、测定下限和精密度

按照样品分析的步骤流程,以纯水为基体空白,重复7次空白实验,计算7次平行测定的标准偏差(s),按公式 $MDL=t(n-1, 0.99) \times s$ 计算方法检出限 [$t(6, 0.99)=3.143$],以4倍检出限作为测定下限。实验可得该方法标准曲线在0.10~100 μ g/L范围内线

性关系良好,线性相关系数均大于0.9995。海水样品经处理后富集5倍,海水中Pb和Cu的检出限分别为0.005 μ g/L和0.006 μ g/L,测定下限分别为0.020 μ g/L和0.024 μ g/L。若样品浓度过高或者过低时,可以适当减少或增加富集倍数。取海水样品分别加标(1.0 μ g/L、10.0 μ g/L)后,按实验方法处理,重复测定6次,计算精密度,Pb和Cu测定结果的相对标准偏差(RSD)均小于3%。

2.4 方法准确度

使用实验方法测定有证质控样品,测定次数 $n=6$,取平均值,实验结果如表1所示。实际测定值在误差允许范围内,表明本方法准确度高,可以用于实际样品测定。

表1 海水中重金属元素质控样品的测定结果

Table 1 Analytical results of quality control samples for heavy metal elements in seawater.

重金属元素	BWQ7001-2016(北方伟业)		TMQC0129(坛墨质检)	
	标准值(μ g/L)	实际测定值(μ g/L)	标准值(μ g/L)	实际测定值(μ g/L)
Pb	10.0 \pm 0.6	9.92	10.2 \pm 0.6	10.23
Cu	5.0 \pm 0.4	5.05	5.6 \pm 0.5	5.57

取自广西北海的海水样品和上述两种海水水质控样品分别进行不同浓度的Pb和Cu加标(5.0 μ g/L、10.0 μ g/L)后,按实验方法处理,计算回收率。Pb和Cu的回收率在96.1%~102.3%范围内。

3 结论

建立了生物炭富集ICP-MS测定海水中铅和铜含量的分析方法。通过研究溶液pH值、椰壳生物炭用量、吸附时间、脱附液浓度等因素对回收率的影响,优化了实验条件,减少了基体干扰。对有证质控样品和实际样品的分析表明,方法的精密度和准确度高,可用于实际样品测定。方法检出限可满足《海水、海洋沉积物和海洋生物质量评价技术规范》(HJ 1300—2023)规定的海水质量评价要求。

本方法操作简单、运行成本低、绿色环保,且数据可靠、灵敏度高,更适用于基层海洋监测应用,也可用于高矿化度基体样品的水质监测,对拓宽ICP-MS技术的应用范围具有现实意义。但是值得考虑的是,对于镉、铬、汞、砷等其他重金属元素的准确测定仍需深入开展研究。

Determination of Trace Lead and Copper in Seawater by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Coconut Shell Biochar Enrichment

HAN Mei¹, ZHANG Wei^{1,2*}, JIA Na¹, ZHANG Chenling¹, KONG Xiangke¹

(1. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China;

2. Key Laboratory of Groundwater Remediation of Hebei Province and China Geological Survey, Shijiazhuang 050061, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Using coconut shell biochar to enrich trace amounts of lead and copper in seawater is cost-effective and environmental friendly.
- (2) By combining biochar enrichment with ICP-MS testing technology, the removal rate of salt matrix in seawater reached over 99.6% and eliminated matrix interference, resulting in fast analysis speed and high accuracy.
- (3) The detection limits for Pb and Cu in seawater were 0.005 $\mu\text{g/L}$ and 0.006 $\mu\text{g/L}$, respectively, meeting the requirements of seawater quality evaluation.

ABSTRACT: The high salt in seawater samples brings great challenges for analyzing trace heavy metals. To achieve the green separation and rapid detection of trace lead and copper in seawater, a method of coconut shell biochar enrichment was established. By using the method of adsorption and desorption, lead and copper elements in seawater were enriched on coconut shell biochar, and the coconut shell biochar powder was repeatedly washed with pure water to remove the salt matrix in seawater. The desorption was dissolved with 7.5% HNO_3 , and the desorption solution was filtered with 0.45 μm filter membranes and analyzed by ICP-MS. Two metal elements showed good linear relationships within the range of 0.10–100 $\mu\text{g/L}$, and the linear correlation coefficients were greater than 0.9995. The method had a detection limit of 0.005 $\mu\text{g/L}$ for Pb and 0.006 $\mu\text{g/L}$ for Cu, meeting the evaluation requirements of seawater quality assessment stipulated in *Technical Specification for Assessment of Sea Water, Marine Sediment and Marine Biological Quality* (HJ1300—2023). The spiked recovery rates for seawater samples were between 96.1% and 102.3%, with the relative standard deviation less than 5%. This method had the advantages of simple operation, low costs, environmental protection, and high reliability and sensitivity.

KEY WORDS: coconut shell biochar; enrichment; ICP-MS; seawater; heavy metals

参考文献

- [1] 周雷, 罗勇, 黄朝耿, 等. 超声辅助酸提取-ICP-MS 快速测定水产品中多种重金属[J]. 食品安全与检测, 2020, 45(8): 292-297.
Zhou L, Luo Y, Huang C G, et al. Rapid detection of multi-elements in aquatic products using ultrasonic-assisted acid extraction by ICP-MS method[J]. Food Science and Technology, 2020, 45(8): 292-297.
- [2] 肖玉芳, 陆丽君, 李明. SPE-ICP-MS 联用测定地下水中的 Pb, Cu, Cd 和 Cr[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(S2): 358-361.
Xiao Y F, Lu L J, Li M. Solid-phase extraction of Pb, Cu, Cd and Cr in groundwater on multi-walled carbon nanotubes with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Environment Science & Technology, 2016, 39(S2): 358-361.
- [3] 谭赛章, 张昊飞, 吴康康, 等. 自动化树脂分离富集装置与 ICP-MS 联用在海水痕量金属元素分析中的应用[J]. 上海海洋大学学报, 2019, 28(5): 662-670.
Tan S Z, Zhang H F, Wu K K, et al. Determination of trace metals in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after pre-concentration using an automated system[J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2019, 28(5): 662-670.
- [4] 赵明杰, 孙志佳, 闫兴国, 等. 广东吴川近岸海域表层海水重金属含量及生态风险分析[J]. 海洋地质前沿, 2023, 39(1): 70-76.
Zhao M J, Sun Z J, Yan X G, et al. Analysis of heavy metal content and ecological risk in surface seawater of Wuchuan coastal area, Guangdong Province[J]. Marine Geology Frontiers, 2023, 39(1): 70-76.
- [5] 公金文, 陈发荣, 郑立, 等. 红海湾表层海水重金属含量与污染评价[J]. 海洋科学进展, 2021, 39(4): 570-580.
Gong J W, Chen F R, Zheng L, et al. The concentrations and pollution assessment of heavy metal in surface seawater in Honghai Bay[J]. Advances in Marine Science, 2021, 39(4): 570-580.
- [6] Chen J G, Bi W H. Monitoring technology of trace heavy metals in seawater based on spectrophotometry[J]. Chemical Engineering Transactions (CET Journal), 2016, 55: 313-318.
- [7] 王增焕, 王许诺, 谷阳光, 等. 疏水性螯合物固相萃取-原子吸收光谱法测定海水中 5 种重金属[J]. 岩矿测试, 2017, 36(4): 360-366.
Wang Z H, Wang X N, Gu Y G, et al. Determination of 5 heavy metals in seawater by atomic absorption spectrometry with solid-phase extraction of hydrophobic chelate[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(4): 360-366.
- [8] 陈晓琴, 黄晶, 张蕾. 固相萃取-电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 法测定地下水中三种重金属[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(5): 7-12.
Chen X Q, Huang J, Zhang L. Determination of three heavy metals in groundwater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) with solid phase extraction[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(5): 7-12.
- [9] 贾亮亮, 范培栋, 张永辉, 等. 固相萃取-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定海水中 6 种金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(2): 117-122.
Jia L L, Fan P D, Zhang Y H, et al. Determination of six metal elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with solid phase extraction[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(2): 117-122.
- [10] 殷俊, 陈贝贝, 何蔓, 等. 聚合物整体柱微萃取与氟化电热蒸发电感耦合等离子体质谱法联用测定海水中的痕量钒和铬[J]. 分析科学学报, 2021, 37(4): 547-552.
Yin J, Chen B B, He M, et al. Determination of trace V and Cr in seawater by polymer monolithic column microextraction-fluorination electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2021, 37(4): 547-552.
- [11] 王静, 王鑫, 耿哲, 等. 碰撞池-电感耦合等离子体质谱测定海水重金属[J]. 环境工程学报, 2016, 10(4): 2139-2143.
Wang J, Wang X, Geng Z, et al. Determination of heavy metal in marine waters by collision cell inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(4): 2139-2143.
- [12] 刘瑶, 宋金明, 孙玲玲, 等. 氢氧化镁共沉淀富集分离 ICP-MS 测定海水中的稀土元素[J]. 海洋环境科学, 2019, 38(2): 303-309.
Liu Y, Song J M, Sun L L, et al. Determination of trace

- rare earth elements in seawater by ICP-MS with Mg(OH)₂ co-precipitation treatment[J]. *Marine Environmental Science*, 2019, 38(2): 303–309.
- [13] 李丽君, 薛静. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定高岭土中10种微量元素[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(1): 22–31.
- Li L J, Xue J. Determination of 10 trace elements in kaolin by ICP-MS with microwave digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(1): 22–31.
- [14] 胡建坤, 韩双来, 卢水森, 等. 海水痕量金属元素分析中前处理技术的研究进展[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2022, 58(10): 1232–1240.
- Hu J K, Han S L, Lu S M, et al. Research progress of pretreatment technology for analysis of trace metal elements in seawater[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2022, 58(10): 1232–1240.
- [15] Ge Y C, Zhang R F, Jiang Z Y, et al. Determination of Fe, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater by isotope dilution automatic solid-phase extraction-ICP-MS[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2022, 41(8): 129–136.
- [16] 张俊, 姜伟, 宁志铭, 等. 直接稀释-电感耦合等离子体质谱法测定海水中4种溶解态金属[J]. *海洋环境科学*, 2023, 42(3): 466–470.
- Zhang J, Jiang W, Ning Z M, et al. Determination of 4 dissolved metals in seawater by direct dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry method[J]. *Marine Environmental Science*, 2023, 42(3): 466–470.
- [17] Li H T, Tong R, Guo W, et al. Development of a fully automatic separation system coupled with online ICP-MS for measuring rare earth elements in seawater[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(37): 24003–24013.
- [18] 刘伟, 宋金明, 袁华茂, 等. Mg(OH)₂共沉淀和直接稀释联用ICP-MS法准确测定海水中的多种常量-微量元素[J]. *分析测试学报*, 2017, 36(4): 471–477.
- Liu W, Song J M, Yuan H M, et al. Simultaneous determination of multiple macro-trace elements in seawater by ICP-MS combined with Mg(OH)₂ co-precipitation and direct dilution pretreatment[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2017, 36(4): 471–477.
- [19] 王丹红, 林建杰, 蔡春平, 等. 在线分离富集ICP-MS法直接测定海水中痕量稀土元素[J]. *分析试验室*, 2016, 35(7): 773–776.
- Wang D H, Lin J J, Cai C P, et al. Determination of trace rare earth element in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with online separation and enrichment technique[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2016, 35(7): 773–776.
- [20] 林梵宇, 曾怡杭, 尹希杰, 等. 共沉淀富集法测定海水中稀土元素含量方法研究[J]. *应用海洋学学报*, 2020, 39(4): 582–589.
- Lin F Y, Zeng Y H, Yin X J, et al. Experimental conditions for determination of rare earth elements in seawater by coprecipitation enrichment method[J]. *Journal of Applied Oceanography*, 2020, 39(4): 582–589.
- [21] 许星鸿, 姚海洋, 孟霄, 等. 连云港附近海域海水、表层沉积物和水产品的重金属污染及生态风险评估[J]. *海洋湖沼通报*, 2019(5): 110–116.
- Xu X H, Yao H Y, Meng X, et al. Evaluation on heavy metals pollution and potential ecological risk in seawater, surface sediment and marine organisms in Lianyungang sea areas[J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2019(5): 110–116.
- [22] 闫琨, 庞国涛, 邢新丽, 等. 广西企沙半岛近岸表层海水重金属分布、来源及生态风险评估[J]. *海洋环境科学*, 2023, 42(1): 89–96.
- Yan K, Pang G T, Xing X L, et al. Distribution, source analysis and ecological risk assessment of heavy metals in surface seawater near Qisha Peninsula, Guangxi[J]. *Marine Environmental Science*, 2023, 42(1): 89–96.
- [23] 刘宪斌, 朱浩然, 郭夏青, 等. 河北黄骅近岸海域表层海水重金属污染特征及生态风险评估[J]. *安全与环境学报*, 2020, 20(2): 747–755.
- Liu X B, Zhu H R, Guo X Q, et al. On situation of heavy metal contaminant residents in seawater along Huanghua coast area and potential ecological risk assessment, Cangzhou, Hebei[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2020, 20(2): 747–755.
- [24] Wang G L, Zhou Y G, Bian J, et al. Determination of trace heavy metals in seawater with 8-hydroxyquinoline solid phase extraction by ICP-OES[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, 344(1): 012127.
- [25] Raso M, Censi P, Saiano F. Simultaneous determinations of zirconium, hafnium, yttrium and lanthanides in seawater according to a co-precipitation technique onto iron-hydroxide[J]. *Talanta*, 2013, 116(3): 1085–1090.

- [26] 杨武琳, 陈火荣, 李荣茂. In(OH)₃ 共沉淀-电感耦合等离子体质谱法测定海水中的稀土元素[J]. *中国测试*, 2018, 44(11): 36–39.
Yang W L, Chen H R, Li R M. Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma-mass spectrometry with pre-concentration of In(OH)₃ co-precipitation[J]. *China Measurement & Test*, 2018, 44(11): 36–39.
- [27] Chu J, Huang Q G, Gao R Q, et al. Determining the concentration of trace vanadium in natural saline lake brines[J]. *Nuclear Physics Review*, 2022, 39(2): 238–244.
- [28] 朱兆洲, 杨鑫鑫, 李军, 等. 固相萃取-电感耦合等离子体质谱法测定地表高盐水体中的痕量稀土元素[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(6): 1862–1866.
Zhu Z Z, Yang X X, Li J, et al. Determination of rare earth elements in high-salt water by ICP-MS after pre-concentration using a chelating resin[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(6): 1862–1866.
- [29] 王小静, 刘洪娜, 任艺君, 等. 海洋沉积物孔隙水中痕量金属元素的测试分析方法[J]. *海洋与湖沼*, 2022, 53(5): 1079–1088.
Wang X J, Liu H N, Ren Y J, et al. Determination of trace metals in porewater samples of marine sediments[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2022, 53(5): 1079–1088.
- [30] Rapp I, Schlosser C, Rusieck A D, et al. Automated preconcentration of Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Co and Mn in seawater with analysis using high resolution sector field inductively-coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 976: 1–13.
- [31] Zhang X Y, Gao B, Creamer A E, et al. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338: 102–123.
- [32] 于长江, 石云龙, 杨孟威, 等. 椰壳生物碳磁性复合材料对 Pb(II) 的吸附性能研究[J]. *广州化工*, 2022, 50(22): 96–99.
Yu C J, Shi Y L, Yang M W, et al. Pb(II) adsorption on prepared coconut shell derived biochar magnetic composites[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2022, 50(22): 96–99.
- [33] 杨梦楠, 孙晗, 曹海龙, 等. 生物炭-壳聚糖磁性复合吸附剂的制备及去除地下水中铅和铜[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(3): 563–575.
Yang M N, Sun H, Cao H L, et al. Preparation and application of biochar-chitosan magnetic composite adsorbent for removal of lead and copper from groundwater[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(3): 563–575.
- [34] 董丽华, 杨晓红, 陈志颖, 等. BAC 工艺中活性炭去除重金属机理研究——以 Pb(II) 为例[J]. *中国环境科学*, 2023, 43(5): 2228–2238.
Dong L H, Yang X H, Chen Z Y, et al. Mechanism of heavy metal removal by spent activated carbon in BAC process—Pb(II) example[J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(5): 2228–2238.
- [35] 陈淇, 程婷, 肖更生, 等. 榴莲壳和龙眼壳活性炭的制备、表征及其吸附性能研究[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(15): 46–54.
Chen Q, Cheng T, Xiao G S, et al. Preparation, characterization and adsorption performance of activated carbon from durian shell and longan shell[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(15): 46–54.
- [36] 范明霞, 童仕唐. 活性炭上吸附态重金属稳定性[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(1): 312–316.
Fan M X, Tong S T. Stability of heavy metals by adsorption on activated carbons[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(1): 312–316.