刘晓, 詹秀春. 便携式锂钾分析仪现场测定热泉水中的锂[J]. 岩矿测试, 2024, 43(3): 517-523. DOI: 10.15898/j.ykcs. 202308070125.

LIU Xiao, ZHAN Xiuchun. On-site Determination of Lithium in Hot Spring Water by Portable Li-K Analyzer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(3): 517–523. DOI: 10.15898/j.ykcs.202308070125.

便携式锂钾分析仪现场测定热泉水中的锂

刘晓, 詹秀春*

(国家地质实验测试中心,北京100037)

摘要: 锂是绿色能源和轻质合金的理想原料,作为一种重要的战略性资源而备受各国重视。热泉水中富含锂, 储量可观,然而热泉水主要分布在西藏、云南等偏远地区,样品运输与实验室测试成本高、效率低,锂资 源勘查急需现场分析技术的支持。热泉水一般含有较高浓度的钠、钾等元素,基体效应显著。本文利用自 主研发的便携式锂钾分析仪,搭配负性滤光片,选择锂的分析谱线波长 670.78nm,通过优化测量条件,建 立了标准曲线法与标准加入法现场测定热泉水中锂元素的分析方法。实验结果表明,当电解质是体积分数 为 1.5% 的盐酸,工作电流为 70mA,进样流速为 3.0mL/min 时,锂检出限为 4.07µg/L,相对标准偏差 (RSD)为 1.03%。对热泉水样品进行加标测试,加标回收率为 81.6%~115.9%。当热泉水样品基体组成较简 单时,直接采用标准曲线法即可获得较准确的分析结果;当样品基体组成较复杂或者基体浓度高时,采用 标准加入法可有效地减小基体效应,获得的分析结果相对更准确。本方法适用于不同类型基体的热泉水中 锂含量的分析测试。

关键词:便携式;锂钾分析仪;热泉水;现场测定;锂;电解质酸度;工作电流;进样流速

要点:

(1)样品过滤稀释后即可上机测试,单个样品分析时间仅需1~2min。

(2) 热泉水样品基体组成较简单时,采用标准曲线法;样品基体组成较复杂或者基体浓度高时,采用标准加入法。

(3) 便携式锂钾分析仪面向现场应用,为锂钾资源勘查提供实时指导。

中图分类号: O657.39 文献标识码: B

锂是二十一世纪绿色能源 (如锂电池) 和轻质合 金的理想原料,有"能源新贵"之称,是一种重要的战 略资源而受到各国重视^[1-5]。中国液体锂资源丰富, 热泉水锂储量可观^[6-11]。然而,热泉水主要分布在 西藏、云南、福建等偏远地区,样品运输、储存与实 验室测试的成本高、效率低^[12]。开发一种热泉水 中锂元素的现场分析方法,对锂资源的勘查、开发与 利用具有重要的意义。

目前锂元素分析方法主要有电感耦合等离子体 发射光谱法 (ICP-OES)^[13]、电感耦合等离子体质谱 法 (ICP-MS)^[14]、火焰原子发射光谱法 (FAES)^[15], 因这些大型仪器设备都需要载气、燃气和助燃气等 气流条件,无法使仪器体积小型化,仅限于在实验室 内分析;而传统分析方法如重量法、容量法、离子色 谱法、电化学方法等,因操作繁琐、测定周期长,达不 到现场分析的目的。便携式能量色散 X 射线荧光光 谱法 (ED-XRF) 是野外现场分析的首选技术,但受 X 射线荧光技术本身的限制,不能测定轻元素锂。

始于 20 世纪 90 年代初发展起来的大气压液体 阴极辉光放电发射光谱仪 (SCGD-AES), 作为一种新

收稿日期: 2023-08-07; 修回日期: 2024-01-26; 接受日期: 2024-02-26

基金项目:国家重点研发计划项目 (2021YFC2903000)课题"战略性矿产现场快速分析装备、技术和应用示范"

第一作者:刘晓,硕士,工程师,主要从事无机样品分析检测工作。E-mail: lx761609253@126.com。

通信作者: 詹秀春, 硕士, 研究员, 主要从事 XRF 和 LA-ICP-MS 相关研究工作。E-mail: zhanxiuchun2012@126.com。

型的检测技术越来越受到分析学者的青睐^[16-18]。 液体阴极辉光放电光谱仪可在大气压环境下运行, 无需载气、燃气、助燃气和真空环境,不需要雾化装 置,因而作为便携装置具有极大的优越性,被应用于 环境、医学、食品安全等多个领域金属离子 (如 Li、 K、Rb、Cs等)的检测^[19-21]。Wang等^[22]利用 SCGD-AES 测定硅溶液中的杂质元素 K、Na、Mg 和 Li。郑培超等^[23]利用自制的大气压液体阴极辉 光放电-原子发射光谱装置 (ELCAD-AES) 检测水体 中的 Na、Li、Cu、Pb、Mn。目前, SCGD-AES 多为实 验室大型仪器。结合资源勘查对现场分析技术的需 求,本项目组自主研发了基于电荷耦合器件(CCD, Charge Coupled Device) 检测器的 SCGD-AES, 简称 便携式锂钾分析仪^[24-25]。该仪器体积小,质量仅 10kg,携带方便,已成功应用于钾盐资源现场勘查, 钾盐样品经超声波技术消解后,采用标准曲线法测 定水溶性钾的含量,方法技术指标满足地质调查和 资源勘查的要求^[26]。由于热泉水中一般含有较高 浓度的钠、钾等元素,基体效应显著,影响测量结果 的准确性,本文在优化改进便携式锂钾分析仪的基 础上,搭配负性滤光片以消除高浓度钠对锂元素响 应信号及背景信号的影响,建立了标准曲线法与标 准加入法现场测定热泉水中锂含量的分析方法。

1 实验部分

1.1 便携式锂钾分析仪特点

本实验采用自主研发的液体阴极辉光放电光谱 仪(简称便携式锂钾分析仪),其放电阳极为钨棒,液 体阴极为嵌入石墨锥中、内径为1.0mm的刚玉管, 石墨锥固定于聚四氟杯中并与高压电源负极相联; 高压电源额定电压1000V,额定电流100mA,使用时 在回路中串联一个电阻值为15kΩ的限流/稳流电阻, 实际极间电压 650V, 电流 70mA。采用蠕动泵进样, 进样流速 3.0mL/min。聚焦透镜为玻璃材质, φ 20, $f_1=f_2=25$ mm, 样品测量时在透镜后放置负性滤光片, φ 19, 波长范围为 550~630nm 时的透射率几乎为 0, 波长范围为 400~550nm、630~950nm 时的透射率 均大于 90%, 有效地消除了基体中高浓度 Na 对 Li 元素响应信号及背景信号的影响; CCD 检测系统是 Ocean Optics 公司生产的 HR4000 光谱系统, 波长响 应范围为 200~1100nm, 分辨率为 0.3nm。

图 1 是仪器结构原理示意图。热泉水样品经过 滤稀释后,由蠕动泵引入,在刚玉管顶端溢出后与石 墨电极接触构成液体阴极。在钨阳极和液体阴极间 施加高压并产生辉光放电区,热泉水溶液中的锂元 素进入辉光放电区后被激发并发出特征光谱,经过 聚焦透镜到达 CCD 检测系统,经过数据处理系统计 算得到锂元素的浓度^[24]。

1.2 仪器装置及工作条件

便携式锂钾分析仪工作参数为:积分时间 100ms,平均次数20次,去除暗噪声,工作电压650V, 工作电流70mA,进样流速3.0mL/min。Li元素分析 谱线波长为670.78nm。

PE8300 电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 PerkinElmer 公司):测定锂含量,与便携式锂钾分析 仪测定结果进行比对; Brand HandyStep 电动连续分 液器 [普兰德 (上海) 贸易公司]。

1.3 主要试剂

锂标准储备溶液 (1000mg/L,国家有色金属及 电子材料分析测试中心);盐酸 (优级纯,北京化工厂), 实验用水为蒸馏水 (电阻率约 18MΩ·cm)。

1.4 样品处理与测试方法

热泉水样品均采自于云南腾冲共 10 件(样品编 号为 W1 至 W10)。该地区热泉水中普遍含有 Li、



图1 便携式锂钾分析仪结构原理示意图

Fig. 1 The schematic diagram of portable Li-K analyzer.

Be、Rb、Cs 等稀有金属和 W、Sb、Tl、Mo 等微量元 素,以 Li、Rb、Cs、W 的富集最为显著^[7]。

样品测试主要步骤:准确移取待测热泉水样品 溶液 2.0mL 于 10mL 塑料瓶中,加入 300µL 50% 盐 酸 (*V/V*),用蒸馏水稀释至 10mL,此时待测样品溶液 稀释倍数为 5 倍,待测样品溶液中盐酸体积分数为 1.5%,摇匀后利用便携式锂钾分析仪进行测量。分 别采用标准曲线法与标准加入法计算待测样品中 Li 元素的含量。每测量 5 个样品溶液插入 1 个锂标准 溶液 (1.0mg/L),监控评价仪器的稳定性和分析结果 的可靠性。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件优化

2.1.1 电解质酸度

电解质中酸的种类和 pH 值对元素的谱线强度 有明显影响^[27]。本方法是面向现场应用开发的分 析方法,在前期实验^[15]的基础上,综合考虑现场用 酸安全问题,选择盐酸作为本次实验待测溶液的电 解质。为考察盐酸对 Li 元素信号强度的影响,分别 试验了体积分数为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 盐酸介质的锂标准溶液 (1.0mg/L),实验结果如图 2a 所示。可以看出,盐酸的体积分数在 0.5%~2.5% 范 围内增加时,Li 信号强度呈增大的趋势。这可能是 由于随着盐酸体积分数的增加,溶液的导电性增强, Li 信号强度也增强^[27]。但在实验过程中发现,当 盐酸体积分数为 2.0% 时,等离子体放电不稳定,且 随着盐酸体积分数越大,等离子体放电越不稳定。 因此,本实验最终选择体积分数为 1.5% 的盐酸作为 稀释剂。

2.1.2 工作电流

图 2b 显示了当溶液为 1.5% 盐酸介质的锂标准

溶液 (1.0mg/L) 时, 在不同电流下 Li 信号强度的变 化趋势。当电流低于 40mA 时, 放电等离子体微弱 且不稳定; 当电流在 40~100mA 范围内增加时, Li 信号强度呈增加的趋势。这可能主要是由于随着电 流增加, 等离子体能量密度增加, 元素激发更充分, Li 信号强度随之增强^[27]。但在实验过程中发现, 当电流为 75mA 时, 等离子体放电开始剧烈, 且随着 电流越大, 等离子体放电越剧烈, 火焰越不稳定。因 此, 本实验选择工作电流为 70mA。

2.1.3 进样流速

为考察样品进样流速对元素谱线强度的影响, 分别试验了进样流速为 1.6、2.0、2.4、2.7、3.0、 3.3mL/min 时, 1.5% 盐酸介质的锂标准溶液 (1.0mg/L), Li 信号强度,变化趋势如图 3 所示。当进样流速在 1.6~3.3mL/min 时, Li 信号强度随着样品流速的增 大而增强。这可能主要是由于随着进样流速增大, 进入辉光放电区的样品量增加, Li 信号强度随之增 强^[27]。但在实验过程中发现,当进样流速为 3.3mL/min 时,等离子体放电剧烈,火焰不稳定。因 此,本实验选择进样流速为 3.0mL/min。

2.2 方法检出限和精密度

对试剂空白 (1.5% 盐酸) 进行 11 次平行测定, 得到仪器的检出限为 4.07μg/L。

对锂标准溶液 (1.0mg/L)进行精密度试验 (n=11),方法的相对标准偏差 (RSD)为 1.03%,满足 《地质矿产实验室测试质量管理规范第6部分水样 分析》(DZ/T 0130.6—2006)的要求。

2.3 方法加标回收率

对 10 个热泉水样品进行加标测试,分别加入适量的锂标准溶液,测试结果见表 1。加标回收率为 81.6%~115.9%。





Fig. 2 The effect of volume fractions of hydrochloric acid (a) and current (b) on signal intensity of Li.



图3 样品流速对 Li 信号强度的影响

Fig. 3 The effect of sample flow rate on signal intensity of Li.

2.4 热泉水实际样品测定结果

2.4.1 标准曲线法

分别配制盐酸体积分数为 1.5%, 浓度梯度为 0、 0.01、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0mg/L 的锂标准 溶液, 所得标准曲线的方程为 *y*=14971*x*-67.98, 线性 相关系数 *R*²= 0.9998。采用标准曲线法计算的热泉 水中 Li 含量(0.36~9.26mg/L)列于表 2。热泉水中 Li 含量差异性明显, 证明方法的适用性良好。

2.4.2 标准加入法

本课题组前期对卤水中Li分析研究表明,标准加入法只需2个点即可得到准确的分析结果^[24]。取热泉水样品W1各2.0mL于2个10mL塑料瓶中,分别加入0、0.5mg/L锂标准溶液,再加入300µL50%盐酸(V/V),蒸馏水稀释至10mL,摇匀后测定。采用2个点得到工作曲线方程为y=12285x+4809.6,根据工作曲线方程计算所有热泉水样品中Li含量,

表1 热泉水样品 Li 元素加标回收率测试结果

Table 1	Spiked	recovery	of Li	in	hot	spring	water

样旦疤旦	Li 含量测定值 [*]	加标量	加标后 Li 含量	加标回收率	
作的場方	(mg/L)	(mg/L)	测定值 (mg/L)	(%)	
W1	0.40	0.50	0.90	101.0	
W2	0.32	0.30	0.61	98.1	
W3	0.07	0.10	0.15	81.6	
W4	0.90	1.00	1.96	106.6	
W5	1.85	1.50	3.59	115.9	
W6	1.51	1.00	2.60	109.0	
W7	0.18	0.20	0.39	102.6	
W8	1.38	1.00	2.48	110.1	
W9	0.32	0.30	0.61	97.6	
W10	0.43	0.50	0.95	102.4	

注: "*"表示结果为样品溶液中的 Li 含量测定值, 没有乘以稀释倍数。

相应的计算结果及 ICP-OES 测定值列于表 2。

从表 2 中可以看出,采用标准曲线法获得的热 泉水样品中 Li 的测定结果与 ICP-OES 测定值基本 吻合,除样品 W5(Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等主要元素含 量最高,与其他 9 个样品相比,基体效应较大)外,相 对偏差均小于 10%,这可能是由于这些热泉水样品 的基体组成较简单,稀释 5 倍后样品的基体效应不 显著,可以忽略不计。采用标准加入法获得的热泉 水样品中 Li 的测定结果与 ICP-OES 测定值基本吻 合,相对偏差均小于 10%,这可能是由于这些热泉水 样品的基体组成差异较小。选取一个样品为代表, 采用 2 个点制作工作曲线即可得到准确的分析结果, 与前期研究^[24]一致,大大减少了工作量,有利于野 外现场快速分析热泉水中 Li 含量。

表 2	热泉水样品中 Li 含量的锂钾分析仪测定值与 ICP-OES 测定值对比

ruore = companyon or anarynear rebards or Er content in not spring bampres of Er re anaryzer and rer or

样品编号	Li 含量 ICP-OES - 测定值	锂钾分析仪 (标准曲线法)		锂钾分析仪(标准加入法)		
		Li含量测定值 与 ICP-OES 测定值		Li 含量测定值	与 ICP-OES 测定值	
	(mg/L)	(mg/L)	相对偏差 (%)	(mg/L)	相对偏差 (%)	
W1	2.00	2.00	-0.20	1.96	-2.12	
W2	1.64	1.59	-3.21	1.55	-5.41	
W3	0.38	0.36	-4.04	0.35	-9.13	
W4	4.45	4.48	0.78	4.42	-0.66	
W5	8.40	9.26	10.3	9.16	9.03	
W6	6.97	7.55	8.38	7.47	7.15	
W7	0.94	0.92	-2.18	0.89	-5.01	
W8	6.62	6.89	4.08	6.81	2.93	
W9	1.56	1.60	2.78	1.57	0.54	
W10	2.24	2.18	-2.78	2.14	-4.61	

注:相对偏差=(锂钾分析仪测定值-ICP-OES测定值)/ICP-OES测定值×100%。

3 结论

通过优化仪器条件,采用两种校准方法——标 准曲线法和标准加入法,利用便携式锂钾分析仪建 立了热泉水中锂元素的快速分析方法,解决了锂元 素的野外现场测定问题。方法快速、准确,不需要分 离富集等特殊复杂前处理流程。当热泉水样品基体 组成较简单时,直接采用标准曲线法即可获得较准 确的分析结果;当样品基体组成较复杂或者基体浓度高时,采用标准加入法可有效地减小基体效应,获得的分析结果相对更准确。

便携式锂钾分析仪不需要燃气、助燃气等气流 条件,分析锂元素的检出限、精密度与 ICP-OES、 AAS 等技术相近^[13],测试成本低,效率高,非常适 用于现场分析,为锂资源勘查提供实时指导。

On-site Determination of Lithium in Hot Spring Water by Portable Li-K Analyzer

LIU Xiao, ZHAN Xiuchun^{*}

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- The sample test can be carried out after filtration and dilution, and the analysis time of a single sample is 1-2min.
- (2) When the matrix composition of hot spring water is relatively simple, the standard curve method is used; when the matrix composition of the sample is complex or the matrix concentration is high, the standard addition method is used.
- (3) The portable Li-K analyzer is oriented to field application and provides real-time guidance for lithium resource exploration.

ABSTRACT: Lithium is an ideal material for green energy and lightweight alloys, and has been valued by many countries as an important strategic resource. Many hot springs, are rich in Li. However, hot springs are mainly distributed in remote areas such as Xizang and Yunnan, where the cost of sample transportation and laboratory testing is high and the efficiency is low, so the exploration of lithium resources urgently needs the support of on-site analysis technology. Hot spring water generally contains high concentrations of sodium, potassium and other elements, and the matrix effect is significant. In this study, the wavelength of the characteristic Li spectral line was set at 670.78nm. The analytical method for on-site determination of Li in hot spring water samples was established by a self-developed portable Li-K analyzer with a negative filter using the standard curve and standard addition methods. The experimental results show that when the electrolyte is 1.5% hydrochloric acid, the working current is 70mA and the sample flow rate is 3.0mL/min, the detection limit of Li is 4.07µg/L, and the measured precision (RSD) is better than 2%. The hot spring water samples were tested by standard addition, and the spiked recoveries were 81.6% to 115.9%. When the matrix composition of hot spring water samples is simple, accurate analysis results can be obtained by directly using the standard curve method. When the matrix composition of the sample is complex or the matrix concentration is high, the matrix effect can be effectively reduced by the standard addition method, and the analysis results obtained are relatively more accurate, which is suitable for the analysis of lithium content in hot spring water with different matrix types.

KEY WORDS: portable; Li-K analyzer; hot spring water; field analysis; lithium; electrolyte acidity; working current; sample flow rate

参考文献

[1] 李建康,刘喜方,王登红.中国锂矿成矿规律概要[J]. 地质学报,2014,88(12):2269-2283.

Li J K, Liu X F, Wang D H. The metallogenetic regularity of lithium deposit in China[J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88(12): 2269–2283.

- [2] 刘舒飞,陈德稳,李会谦.中国锂资源产业现状及对策 建议[J].资源与产业,2016,18(2):12-15.
 Liu S F, Chen D W, Li H Q. Situation and suggestions of China's lithium resources industry[J]. Resources & Industries, 2016, 18(2): 12-15.
- [3] 宋彭生,项仁杰.盐湖锂资源开发利用及对中国锂产 业发展的建议[J].矿床地质, 2014, 33(5): 977-992.
 Song P S, Xiang R J. Utilization and exploitation of lithium resources in salt lakes and some suggestions concerning development of Li industries in China[J].
 Mineral Deposits, 2014, 33(5): 977-992.
- [4] 王秋舒, 元春华, 许虹. 全球锂矿资源分布与潜力分析
 [J]. 中国矿业, 2015, 24(2): 10-17.
 Wang Q S, Yuan C H, Xu H. Analysis of the global lithium resource distribution and potential[J]. China Mining Magazine, 2015, 24(2): 10-17.
- [5] 蔡艳龙,李建武.全球锂资源开发利用形势分析及启示[J].地球学报,2017,38(1):25-29.
 Cai Y L, Li J W. The analysis and enlightenment of exploitation situation of global lithium resources[J].
 Acta Geoscientica Sinica, 2017, 38(1): 25-29.
- [6] 王贵玲,张薇,梁继运,等.中国地热资源潜力评价[J]. 地球学报, 2017, 38(4): 449-459.
 Wang G L, Zhang W, Liang J Y, et al. Evaluation of geothermal resources potential in China[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2017, 38(4): 449-459.
- [7] 郭唯明, 马圣钞, 孙艳, 等. 云南腾冲热泉中稀有金属 矿化特征及其意义[J]. 地质学报, 2019, 93(6): 1321-1330.

Guo W M, Ma S C, Sun Y, et al. Characteristics and significance of rare metal mineralization in hot-springs of Tengchong area, Yunnan[J]. Acta Geologica Sinica, 2019, 93(6): 1321–1330.

suggestions of development and utilization of

[8] 李文, 孔祥军, 袁利娟, 等. 中国地热资源概况及开发
 利用建议[J]. 中国矿业, 2020, 29(S1): 22-26.
 Li W, Kong X J, Yuan L J, et al. General situation and

geothermal resources in China[J]. China Mining Magazine, 2020, 29(S1): 22–26.

- [9] 于沨,于扬,王登红,等. 锂同位素地球化学在地热流体水岩反应中的应用——以川西现代富锂热泉研究为例[J]. 岩石学报, 2022, 38(2): 472-482.
 Yu F, Yu Y, Wang D H, et al. Application of Li isotope in geothermal fluid-rock interaction: A case study of modern Li-rich geothermal water in Western Sichuan[J]. Acta Petrologica Sinica, 2022, 38(2): 472-482.
- [10] 刘明亮,曹耀武,王敏黛,等.腾冲热海热泉水化学组 分来源及其形成机制探讨[J].安全与环境工程,2014, 21(6):1-7.

Liu M L, Cao Y W, Wang M D, et al. Source of hydrochemical composition and formation mechanism of Rehai geothermal water in Tengchong[J]. Safety and Environmental Engineering, 2014, 21(6): 1–7.

- [11] 刘虹,张国平,金志升,等. 云南腾冲地区地热流体的 地球化学特征[J]. 矿物学报, 2009, 29(4): 496-501.
 Liu H, Zhang G P, Jin Z S, et al. Geochemical characteristics of geothermal fluid in Tengchong area, Yunnan Province, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2009, 29(4): 496-501.
- [12] 李永林, 冯源强, 周会东, 等. 样品采取和保存对地热水样水化学分析影响[J]. 广州化工, 2022, 50(2): 84-86.

Li Y L, Feng Y Q, Zhou H D, et al. Effects of sampling technique and sample preservation on thermomineral water chemistry parameters[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(2): 84–86.

[13] 张辰凌, 贾娜, 刘佳, 等. 电感耦合等离子体光谱法研究测定地热水中锂[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(12): 3876-3880.

Zhang C L, Jia N, Liu J, et al. Investigation of lithium analysis in geothermal water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(12): 3876–3880.

[14] 姜贞贞,刘高令,王祝,等.电感耦合等离子体质谱法
 测定高海拔地区地热水中的微量元素[J]. 岩矿测试,
 2016, 35(5): 475-480.

Jiang Z Z, Liu G L, Wang Z, et al. Determination of trace elements in thermomineral waters of a high altitude area by inductively coupled plasma-mass spectrometry

[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(5): 475-480.

- [15] Taddia M, Modesti P, Albertazzi A. Determination of macro-constituents in lithium zirconate for tritiumbreeding applications[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 336: 173–176.
- [16] Mezei P, Cserfalvi T. Electrolyte cathode atmospheric glow discharges for direct solution analysis[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2007, 42(6): 573–604.
- [17] Webb M R, Andrade F J, Hieftje G M. Use of electrolyte cathode glow discharge (ELCAD) for the analysis of complex mixtures[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2007, 22(7): 766–774.
- [18] Webb M R, Andrade F J, Hieftje G M. Compact glow discharge for the elemental analysis of aqueous samples[J].AnalyticalChemistry,2007,79(20):7899-7905.
- [19] Mottaleb M A, Woo Y A, Kim H J. Evaluation of openair type electrolyte-as-cathode glow discharge-atomic emission spectrometry for determination of trace heavy metals in liquid samples[J]. Microchemical Journal, 2001, 69(3): 219–230.
- Shekhar R, Karunasagar D, Dash K, et al. Determination of mercury in hepatitis-B vaccine by electrolyte cathode glow discharge atomic emission spectrometry (ELCAD-AES)[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 25(6): 875–879.
- [21] Zhang Z, Wang Z, Li Q, et al. Determination of trace heavy metals in environmental and biological samples by solution cathode glow discharge-atomic emission spectrometry and addition of ionic surfactants for improved sensitivity[J]. Talanta, 2014, 119: 613–619.
- [22] Wang Z, Schwartz A J, Ray S J, et al. Determination of trace sodium, lithium, magnesium, and potassium impurities in colloidal silica by slurry introduction into an atmospheric-pressure solution-cathode glow discharge and atomic emission spectrometry[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28(2): 234–240.

[23] 郑培超, 王鸿梅, 李建权, 等. 大气压电解液阴极辉光 放电发射光谱检测水体中的金属残留[J]. 光谱学与光 谱分析, 2010, 30(7): 1948-1951.

> Zheng P C, Wang H M, Li J Q, et al. Detection of metal residue in aqueous solutions by electrolyte cathode atmospheric glow discharge emission spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(7): 1948–1951.

 [24] 刘晓,杨啸涛,詹秀春,等.基于 CCD 检测器的便携式 液体阴极辉光放电光谱仪快速测定卤水中的锂[J].
 光谱学与光谱分析, 2017, 37(3): 971-977.

Liu X, Yang X T, Zhan X C, et al. Rapid determination of lithium in brine by a portable solution cathode glow discharge based on charge coupled device detector[J].
Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(3): 971–977.

- Zu W C, Yang Y, Wang Y, et al. Rapid determination of indium in water samples using a portable solution cathode glow discharge-atomic emission spectrometer [J].
 Microchemical Journal, 2018, 137: 266–271.
- [26] 刘晓,袁继海,孙东阳,等. 便携式锂钾分析仪在钾盐 资源现场勘查中的应用[J]. 地球学报, 2021, 42(4): 573-578.

Liu X, Yuan J H, Sun D Y, et al. On-site application of portable Li-K analyzer in the exploration of potash resources[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2021, 42(4): 573–578.

[27] 盖荣银,汪正,贺岩峰,等.液体阴极辉光放电原子发射光谱法分析硅酸钇镥中痕量杂质元素[J].分析化学,2014,42(11):1617-1622.

Gai R Y, Wang Z, He Y F, et al. Determination of trace metals in lutetium-yttrium orthosilicate by solutioncathode glow discharge-atomic emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(11): 1617–1622.