

阴离子、阳离子检测方法研究进展

韩 勛¹, 靳朝东^{2*}

1. 天津中医药大学, 天津 300193

2. 天津药物研究院 分析测试中心, 天津 300193

摘要: 近几十年来, 阴、阳离子检测方法的发展非常迅速, 检测方法有了较大的改进, 同时离子种类得到很大的丰富。根据不同的药物分析目的可选择不同的检测方法, 以取得最好的检测精度和灵敏度。简要地介绍了用于检测药物中常用的阴、阳离子的比浊法、比色法、滴定法、离子选择电极法、可见-紫外分光光度法、原子吸收分光光度法与色谱法等分析方法, 并对今后的研究方向进行了展望。

关键词: 阴离子; 阳离子; 离子选择电极; 高效液相色谱; 离子色谱; 毛细管电泳

中图分类号: R927 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674 - 5515(2012)02 - 0162 - 05

Progress in detection methods of negative and positive ion

HAN Xu¹, JIN Chao-dong²

1. Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

2. Center for Instrumentation Analysis, Tianjin Institute of Pharmaceutical Research, Tianjin 300193, China

Abstract: Detection methods of negative and positive ion were rapidly developed for several decades. The kind of ion was plenty and the detection methods were improved. In order to obtain satisfied accuracy and sensitivity, we should choose a suitable method according to difference analysis objective. This article briefly summarized the application of detection methods to negative and positive ion in drugs, such as turbidimetry, colorimetry, titration, ion-selective electrode, ultraviolet-visible spectrophotometry, atomic absorption spectrophotometry, and chromatography, and so on. Finally, the development trends of the technology have been prospected.

Key words: negative ion; positive ion; ion-selective electrode; HPLC; ion chromatography (IC); capillary electrophoresis (CE)

在药品、保健品、食品和环境科学等领域, 均广泛地涉及到阴、阳离子的检测。尤其在药品分析中, 阴、阳离子的检测不仅作为药物中的杂质或助溶剂的检查和测定方法, 还可以直接或间接地作为药品中主成分的测定方法和手段。首先, 药物在生产 and 贮藏过程中常常会引入或水解产生某些含阴、阳离子的杂质, 这些本身具有毒性或对药品稳定性产生影响的阴、阳离子可直接或间接地影响药品的质量, 是药品检验的重要组成部分; 其次, 某些药品的主成分本身含有阴、阳离子或经过预处理后形成阴、阳离子。这些类型的杂质或药品可以通过检测阴、阳离子而被测定。所以阴离子、阳离子的检测方法受到越来越多的关注。随着分析技术的发展, 近年来药品中阴、阳离子的检测方法也日趋多样化。

目前, 多采用比浊法、比色法、滴定法、离子选择电极法、可见 - 紫外分光光度法、高效液相色谱 (HPLC) 法、离子色谱 (IC) 法和毛细管电泳 (CE) 法分析药物中的阴、阳离子, 将对这些检测方法进行综述。

1 比浊法

比浊法具有操作简便、现象明显、应用广泛、成本低廉等优势, 属于半定量分析法, 可用于现场快速检验。

《中国药典》2010 年版规定氯化物、硫酸盐的检测方法用比浊法, 二部附录 VIII A 氯化物的检测方法是运用在酸性条件下, 被测样品中的氯离子与硝酸银反应生成氯化银胶体微粒而显白色浑浊的原理, 与标准氯化钠在相同条件下产生的氯化银浑浊

收稿日期: 2011-11-09

作者简介: 韩 勛 (1987—), 女, 硕士研究生, 从事药品的质量控制研究。E-mail: 05123jenny@163.com

*通讯作者 靳朝东, 研究员。Tel: (022)23006877 E-mail: jincd@tjipr.com

程度比较,进而判断样品中的氯化物是否超出限度。《中国药典》2010 年版中规定丙磺舒中氯化物的限度为 0.018%, 富马酸亚铁中硫酸盐的限度为 0.2%^[1]。

2 比色法

比色法具有操作简便、设备简单等优点,属于半定量分析法,可用于现场快速检验。

《中国药典》2010 年版中规定铁盐及铵盐的检测方法用比色法。铁盐的检查方法是利用铁离子在盐酸酸性溶液中与硫氰酸盐作用生成红色硫氰酸铁的原理,与用同法处理的标准铁溶液进行比色,来判断样品中铁盐是否超出限度。《中国药典》2010 年版规定苯丙氨酸中铁盐的限度为 0.001%,依地酸钙钠中铁盐的限度为 0.04%,酪氨酸中铵盐的限度为 0.02%^[1]。

3 滴定法

滴定法是一种对仪器要求低、快速省时、应用广泛的定量分析方法。采用电位滴定时,仪器可根据电位突跃自动指示滴定终点,所以对滴定终点的判断更加客观,减少了误差。

Archer 等^[2]以双硫脲(dithizone)为指示剂,用银量法测定了 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- ,并且这一方法也可用于有机化合物中卤素的测定。

因卡磷酸二钠在生产中使用了亚磷酸二乙酯作为起始原料,其水解生成亚磷酸盐。为控制亚磷酸盐的含量,何拥军等^[3]根据亚磷酸盐具有还原性的原理,在中性条件下,冰浴中用过碘与亚磷酸盐充分反应,再用硫代硫酸钠滴定液返滴定过量的碘,以淀粉指示液确定滴定终点。该测定方法已列入因卡磷酸二钠新药质量试行标准。

李敬伟等^[4]用瑞士产 Mettler Toledol50 自动电位滴定仪,以 0.1 mol/L 硝酸银为滴定液,无需指示剂,快速、准确地滴定了氯离子,进而计算氯化钠注射液的数量。

4 离子选择电极法

离子选择电极是一种对溶液中特定离子(阴、阳离子)有选择响应能力的电极,其电极电位与响应离子活度(浓度)满足 Nernst 关系,离子选择电极电位不是来源于交换离子的电极反应,而是来源于响应离子在电极膜上的交换和扩散作用^[7]。此法操作简便、省时省力、无需特殊的仪器和试剂、易于推广,属于定量分析。离子选择性电极能直接测定液体试样,溶液的颜色和浊度一般不影响测试结

果,对复杂的样品无需预处理,只要调节溶液的 pH 值和离子强度就可进行测定。

刘英等^[5]采用 Mettler Toledo MA235/pH 离子计及 Nernst 钠离子选择电极,根据 Nernst 方程,钠离子的电位与其活度(浓度)的对数成线性关系,通过简单的电位测量,由钠离子标准工作曲线直接测得注射用头孢他啶中钠离子的浓度。

王剑^[6]采用氧瓶燃烧法对药物进行有机破坏,使药物中的氟游离于吸收液中,然后对吸收液进行适当处理,用 PF-IC(201)型氟离子选择电极测其电位值,最后根据标准曲线测定氟的量。

吴华等^[7]采用 pHs-2 型酸度计,以 Pcs-1 型钙离子选择电极作指示电极测定保健钙糖片中钙离子的量。

5 可见 - 紫外分光光度法

尽管可见 - 紫外分光光度法测定离子时,通常要对样品进行预处理,但此法操作简便、仪器相对便宜,是适合广泛应用的定量分析方法。

方梅等^[8]将丙吡胺用 Feigl 氏法转化为酸和 NH_4^+ ,用改良的 Nessel 法(K_2HgI_4 与 NaOH 溶液分别配制;加入非离子表面活性剂阿拉伯胶)对 NH_4^+ 进行测定。得到淡黄色至棕色的悬浊液,同时以空白溶液作为参比,于 480 nm 处测定吸光度值,从而计算丙吡胺的量。

方杭君^[9]用氧瓶燃烧法将氨肽碘滴眼剂中的有机碘转化为游离 I,采用碘 - 淀粉显色法在 585 nm 波长处测定吸光度值,与对照品比较计算氨肽碘滴眼剂中总碘的量。

赵云等^[10]建立了以可见 - 紫外分光光度法测定右旋糖酐铁制剂中铁含量的方法。该方法是在酸性条件下,加热右旋糖酐铁溶液使 Fe^{3+} 游离后,用盐酸羟胺还原成 Fe^{2+} ,再与邻二氮菲形成红色络合物,用可见 - 紫外分光光度法,在 510 nm 波长处测定铁的量。

6 原子吸收分光光度法

原子吸收分光光度法是基于蒸气中的基态原子对特征锐线光线的吸收来测定样品中该元素量的方法,可以准确地定量分析样品。虽然此法并非直接测定阴、阳离子,但是可以通过测定元素来间接测定阴、阳离子。而且原子吸收分光光度法不仅可以测定金属元素,也可以间接测定非金属元素。

魏嘉陵等^[11]采用原子吸收分光光度法测定复方利血平氢氯噻嗪片中氯化钾的量。测定条件:波

长 766.5 nm、狭缝 0.5 nm, 灯电流 6 mA、钾空心阴极灯、氙灯背景校正, 空气 - 乙炔火焰原子化器。用水制备供试品溶液并加入氯化钠消除电离干扰。本法操作简单、快速、准确、重现性好, 适用于测定复方利血平氢氯噻嗪片中氯化钾的量。

阎立荣^[12]根据 IO_3^- 与 Hg^{2+} 在 2,2'-邻联吡啶 (bipy) 存在下发生定量反应, 形成 $[\text{Hg}(\text{bipy})_2]^{2+}(\text{IO}_3^-)_2$ 络合物, 此络合物可被萃取到甲基异丁酮中, 通过无火焰原子吸收分光光度法测定 Hg 而达到间接测定 IO_3^- 的目的。原子吸收测定条件是: 汞空心阴极, 灯电流 6 mA, 波长 253.7 nm, 带宽 0.38 nm。用本法可以测定高纯度化学药品中 IO_3^- 的量。

张冬等^[13]建立了用原子吸收分光光度法测定注射用头孢他啶中助溶剂碳酸钠含量的方法。原子吸收测定条件: 钠空心阴极灯, 原子化器, 空气 - 乙炔火焰原子化器, 波长 330.3 nm。该法灵敏度高、结果准确。

7 色谱分析法

7.1 HPLC 法

HPLC 法具有灵敏度与分离性能较高、分析速度快等特点, 属于定量分析方法。HPLC 的检测器种类很多, 如紫外 (UV) 检测器、二极管阵列 (DAD) 检测器、荧光 (FD) 检测器、蒸发光散射 (ELSD) 检测器及质谱 (MS) 检测器等, 所以其应用范围也十分广泛。

UV 检测器是 HPLC 法中最常用的检测器。黄宇平^[14]利用 HPLC 分别测定了盐酸胺碘酮、泛影酸与安妥碘中有机碘含量。先采用氧瓶燃烧法, 将样品中的有机碘转化为无机碘, 用新制的亚硫酸钠溶液作为吸收液, 将无机碘吸收完全后进样测定。色谱条件为: YWG-NH₂ 色谱柱, 流动相 1% 磷酸二氢钾 (pH 4) 溶液 - 甲醇 (80:20), 体积流量 0.7 mL/min, SPD-2AS 紫外检测器、检测波长 220 nm。

DAD 检测器最大的特点是能同时给出组分的吸收光谱, 即获得三维光谱 - 色谱图。在分析过程中, 先根据保留时间的一致性初步判断, 然后与谱库中的紫外光谱进行一致性比较, 提高了检测的准确性。胡家炽等^[15]向聚维酮碘溶液中滴加亚硫酸氢钠溶液, 把活性碘还原为 I^- , 采用 HPLC-DAD 检测器测定聚维酮碘中总碘含量。色谱条件: 流动相 0.09 mol/L 磷酸二氢钾 (用磷酸调 pH 3.3) - 甲醇 (9:1), 体积流量 1.0 mL/min, 检测波长 223 nm。

此方法简便、准确, 可用于聚维酮碘的质量控制。

由于许多离子并没有紫外吸收, 不能使用 UV、DAD 检测器, 而 ELSD 检测器解决了这一难题。乐健等^[16]用 HPLC-ELSD 检测法测定注射用头孢曲松钠中 Na^+ 的量。色谱条件 Hypersil SCX (250 mm × 4.0 mm, 5 μm) 柱, 流动相乙腈 - 0.03 mol/L 醋酸铵溶液 (用冰醋酸调节 pH 4.8) (20:80), 体积流量 1.0 mL/min, 柱温 30°C, ELSD 检测器, 温度 40 °C, 雾化气体 (空气) 压力 0.35 MPa, 进样体积 20 μL。

张劲松等^[17]采用 HPLC-ELSD 法测定 1,4-丁二磺酸腺苷蛋氨酸中 1,4-丁二磺酸阴离子的量。色谱条件为: 色谱柱 Supelcosil LC-SCX (250 mm × 4 mm, 5 μm), 流动相 0.5 mol/L 甲酸铵溶液 (pH 2.8), 体积流量 0.4 mL/min, 柱温 35°C, ELSD 漂移管温度 105 °C, 载气体积流量 3.5 L/min, 进样体积 20 μL。

7.2 IC 法

IC 问世初期主要用于无机阴离子的分析, 而随着 IC 的迅猛发展, IC 已在无机和有机阴、阳离子的检测中发挥重要的作用, 也日趋成为检测阴、阳离子的主要定量方法。在药品检测中, IC 法主要用于无机阴、阳离子、有机酸、有机胺、抗生素等物质的检测。IC 法具有操作简便、快速灵敏、抗干扰能力强、分析结果准确可靠、污染小等优点。其检测器也有很多种, 最常用的是电导检测器, 此外还有紫外 - 可见光检测器、FD 检测器、MS 检测器等。

冯金元等^[18]建立了用 IC 法检查氯磷酸来测定氯磷酸二钠注射液的方法。采用阴离子交换柱 DIONEX IonPac AS7 分离柱 (250 mm × 4 mm, 10 μm; DIONEX IonPac AG7 预柱) 分离, 以 40 mmol/L 硝酸溶液为淋洗液, 体积流量 0.5 mL/min; 柱后衍生溶液为含有高氯酸的硝酸铁溶液, 体积流量 0.25 mL/min; UV 检测器检测, 检测波长 300 nm。该法简捷、快速、准确度高, 可用于氯磷酸的质量控制。

由于布洛芬是一种弱有机酸, 在碱性条件下可离解成离子。傅厚墩等^[19]用 IC 法分析布洛芬片剂中的布洛芬的量。采用 HPLC-AS4 分离柱, 用 1.5 mmol/L 碳酸钠 - 1.5 mmol/L 碳酸氢钠溶液作为淋洗液, 并以此淋洗液作为提取液, 提取布洛芬片剂中的布洛芬, UV 检测器, 检测波长 215 nm。

吴介达等^[20]用 IC 法对施尔康片中微量的 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 进行了测定, 结果令人满意。色谱条件: 阳离子分离柱 HPIC-CS5 (3 mm × 250 mm), 以 0.5

mmol/L 草酸 (pH 5.24) 为淋洗液, 体积流量 1.0 mL/min, 显色剂是 0.4 mmol/L PAR (3 mol/L 氨水和 1 mol/L 醋酸, pH 10.0), 体积流量 0.5 mL/min, 紫外-可见光度检测器、检测波长 520 nm, 进样体积 50 μ L。此方法快速、简便、准确。

晏菊姣等^[21]用 IC 法测定注射用头孢他啶中 Na^+ 的量, 进而计算出碳酸钠的量。以 Ionpac CS12A (250 mm \times 4 mm) 为阳离子色谱柱; 以 18 mmol/L 甲烷磺酸为淋洗液; 体积流量 1.0 mL/min; 采用电导检测器, 抑制电流 60 mA, 检测池温度 35 $^{\circ}\text{C}$; 进样量 25 μ L。由钠离子标准工作曲线直接算出注射用头孢他啶中钠离子的浓度。

N-甲基吡咯烷 (NMP) 在酸性介质中可以转变为有机胺离子, 刘京生等^[22]利用 NMP 的这一特性, 在盐酸头孢吡肟中加入稀硫酸, 用阳离子交换柱 IonPac CS12A 作分析柱, 以 20 mmol 甲烷磺酸-10%乙腈为淋洗液, 体积流量 1.0 mL/min, 电导检测器, 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$, 进样量 25 μ L, 在 10 min 内完成了盐酸头孢吡肟中 NMP 的分析。

宋周虎等^[23]利用诺氟沙星、环丙沙星和恩诺沙星这 3 种喹诺酮类药物的母核上具有阴离子羧基团的特性, 用离子色谱-荧光检测器同时测定了这 3 种喹诺酮类药物。色谱条件: Dionex OmniPac PAX 500 色谱柱; 淋洗液为 15 mmol/L H_2SO_4 , 其中甲醇的体积分数为 35%; 体积流量 1 mL/min; 荧光检测激发波长和发射波长分别为 347、420 nm。

李骥超等^[24]采用离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用 (IC-ICP-MS) 测定中成药中的 BrO_3^- 和 Br^- 。使用 Hamilton PRP X-100 (150 mm \times 4.1 mm, 10 μ m) 阴离子交换柱、On-guard II RP (4 mm \times 50 mm) 保护柱, 采用 10 mmol/L 硝酸铵作为淋洗液, 体积流量 2.0 mL/min, 测定了 BrO_3^- 和 Br^- 。

在国外, 离子色谱-电导检测器法也广泛应用于阴、阳离子的检测。如第 33 版《美国药典》中规定用此法检测非诺多泮中的碘化物、托吡酯中的氨基磺酸盐和硫酸盐、盐酸头孢吡肟中的 N-甲基吡咯烷等^[25]。

目前国内、国外药典中常用离子色谱法作为检测阴、阳离子的方法, 此法可以通过选择色谱柱、改变淋洗液等条件而分离多种离子, 所以该法还有很大的发展空间, 将会得到更广泛的应用。

7.3 CE 法

CE 是一种以毛细管为分离通道、以高压直流

电为驱动力、依据样品中各组分之间淌度和分配行为上的差异而实现分离的高效、高选择性的定量分析色谱技术, 具有操作简单、分离效率高、样品用量少、运行成本低等优点。

展学强等^[26]建立了以硝酸钾为背景电解质测定阿霉素脂质体药物中微量硫酸根离子的 CE 分析法。毛细管长度为 60 cm (有效长度 51.5 cm)、分离电压为 -15 kV、缓冲溶液采用 20 mmol/L 硝酸钾 (pH 7.0)、电渗流改性剂为 0.4 mmol/L 十六烷基三甲基氯化铵、检测波长为 202 nm。阿霉素脂质体破乳液中硫酸根离子和氯离子在 3 min 内得到基线分离。

杨忠菊等^[27]采用自行研制的 CE-电导检测系统, 在含 15 mmol/L 三羟甲基氨基甲烷、8 mmol/L 2-环己胺-1-乙磺酸和 2 mmol/L 醋酸 (pH 8.64) 的缓冲溶液中分离了 K^+ 、 Na^+ 和 NH_4^+ 。

虽然近几十年来 CE 法发展迅速, 但由于其重现性稍差, 《中国药典》2010 年版中未将此法作为阴、阳离子的检测方法。

8 结语

虽然目前用于检测药品中的阴、阳离子的方法已经很多, 但是笔者认为在此方向上仍有很大的研究空间。一些常用的、先进的检测方法与仪器并未用于药物中的阴、阳离子的检测。如具有操作简便、快速灵敏、抗干扰能力强、分析结果准确可靠等特点的 IC-MS/MS 在检测药物中的阴、阳离子方面未得到广泛应用; 但在其他方面, 如牛奶中阴离子的检测已有报道^[28]。再如, 具有高灵敏性、专属性强、样品用量少、且分析速度快等优势 GC-MS 法在检测药品中的阴离子尚未见报道, 然而 GC-MS 法已经用于水中的 NO_3^- 和 SCN^- 的检测^[29]。所以, 在今后的工作中, 药学工作者可以根据被分析药品的特性, 尝试更多的检测方法。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 二部. 2010: 103, 1052, 434, 469, 1069.
- [2] Archer E E. The argentimetric titration of halide and cyanide ions with dithizone as indicator [J]. *Analyst*, 1958, 83: 571-579.
- [3] 何拥军, 谢敏浩, 罗世能, 等. 碘量法测定因卡磷酸二钠中的亚磷酸盐 [J]. *理化检验: 化学分册*, 2007, 43(5): 413-415.
- [4] 李敬伟, 边力. 电位滴定法测定氯化钠注射液含量

- [J]. 中国民族民间医药杂志, 2006, 82: 301-302.
- [5] 刘英, 戴红, 王巨才, 等. 离子选择电极测定注射用头孢他啶中碳酸钠的含量 [J]. 中国抗生素杂志, 2001, 26(5): 342-344.
- [6] 王剑. 氧瓶燃烧法-氟离子选择电极法测定司氟沙星片的含氟量 [J]. 中国药师, 2006, 9(12): 1167-1168.
- [7] 吴华, 郑荣庆. 用钙离子选择性电极测定保健钙中钙含量 [J]. 首都医药, 1999, 6(6): 26-27.
- [8] 方梅, 黄巧容, 王佳, 等. 丙吡胺的分光光度法测定 [J]. 中国医药工业杂志, 2007, 38(4): 297-298.
- [9] 方杭君. 分光光度法测定氨肽碘滴眼剂中的总碘的含量 [J]. 江苏药学与临床研究, 1999, 7(2): 17-18.
- [10] 赵云, 叶红. 紫外-可见分光光度法测定右旋糖酐铁制剂中铁的含量 [J]. 中国药房, 2009, 20(10): 788-789.
- [11] 魏嘉陵, 苏茜, 林畅伟. 火焰原子吸收分光光度法测定复方利血平氢氯噻嗪片中氯化钾含量 [J]. 中国药事, 2005, 19(1): 33-34.
- [12] 阎立荣. 无火焰原子吸收分光光度法间接测定碘酸盐 [J]. 国外医学: 卫生学分册, 1990, 3: 178-179.
- [13] 张冬, 赫晓军, 苑华, 等. 原子吸收分光光度法测定注射用头孢他啶中助溶剂碳酸钠的含量 [J]. 中国药房, 2011, 22(5): 447-448.
- [14] 黄宇平. 氧瓶燃烧-高效液相色谱法测定药物中有机碘含量 [J]. 天津药学, 2001, 13(3): 71-72.
- [15] 胡家焱, 慕容敬章. 高效液相色谱法测定聚维酮碘中的总碘含量 [J]. 广东药学报, 2006, 22(1): 48-50.
- [16] 乐健, 陈桂良. HPLC-蒸发光散射器检测注射用头孢曲松钠中钠离子的含量 [J]. 中国新药杂志, 2004, 13(7): 632-634.
- [17] 张劲松, 吴薇, 俞建生, 等. HPLC-ELSD 法测定 1,4-丁二磺酸腺苷蛋氨酸中 1,4-丁二磺酸阴离子的含量 [J]. 药物分析杂志, 2008, 28(4): 616-617.
- [18] 冯金元, 何燕. 柱后衍生离子色谱法测定氯膦酸二钠注射液的含量 [J]. 广东药学报, 2006, 22(5): 516-523.
- [19] 傅厚墩, 周姣. 离子色谱法分析布洛芬片剂中的布洛芬含量 [J]. 分析化学, 2001, 29(7): 788-789.
- [20] 吴介达, 吕伟. 离子色谱法快速同时测定营养药物中微量铜、锰、锌 [J]. 色谱, 1994, 12(2): 132-133.
- [21] 晏菊姣, 付丽娟. 离子色谱法测定注射用头孢他啶中碳酸钠的含量 [J]. 药物分析杂志, 2010, 30(7): 1268-1270.
- [22] 刘京生, 蔡亚岐. 离子色谱法检测盐酸头孢吡肟中的 *N*-甲基吡咯烷 [J]. 分析实验室, 2007, 26(3): 103-105.
- [23] 宋周虎, 胡晓敏, 张培敏, 等. 离子色谱-荧光检测同时测 3 种喹诺酮类药物 [J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(1): 14-15.
- [24] 李骥超, 王小燕, 欧阳荔, 等. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定中成药、水体及饮料中痕量 BrO_3^- 及 Br^- [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(11): 3136-3139.
- [25] USP 33-NF 28 [S]. 2010.
- [26] 展学强, 朱智甲, 康经武. 毛细管电泳法测定阿霉素脂质体药物中的微量硫酸根离子 [J]. 色谱, 2011, 29(4): 362-364.
- [27] 杨忠菊, 秦卫东. 毛细管电泳电导法快速高灵敏检测阳离子 [J]. 北京师范大学学报, 2007, 43(6): 634-637.
- [28] 张萍, 史亚利, 蔡亚岐, 等. 离子色谱-质谱联用测定牛奶中的高氯酸盐、溴酸盐和碘离子 [J]. 分析测试学报, 2007, 26(5): 690-693.
- [29] 周红. GC/MS-衍生化法分析无机阴离子 [J]. 理化检验: 化学分册, 2003, 39(8): 467-470.