

有机溶剂稀释-电感耦合等离子体 发射质谱法测定原油砷含量

张文媚¹, 吕玉平¹, 闻环¹, 林志生¹, 林维敏²

(1. 国家石油石化产品质量检验检测中心(广东), 广东 惠州 516003; 2. 惠州学院, 广东 惠州 516007)

[摘要] 原油样品经航空煤油稀释后, 在雾化室温度为 0 °C 条件和氦气碰撞模式下, 直接进入电感耦合等离子体发射质谱仪(ICP-MS)中测定砷含量。砷在 0.1~50 μg/kg 砷浓度范围内呈良好线性, 线性相关系数达 0.9991, 砷的检出限为 0.082 μg/kg, 回收率在 91.8 %~112.1 %之间, 本方法具有样品处理简单, 结果准确等优点, 适用于批量原油砷的快速检测。

[关键词] 砷; 电感耦合等离子体质谱; 原油; 有机溶剂稀释; 碰撞

[中图分类号] TQ

[文献标识码] A

[文章编号] 1007-1865(2022)03-0179-03

Determination of Arsenic in Crude Oil by Organic Phase Sampling-ICP-MS

Zhang Wenmei¹, Lv Yuping¹, Wen Huan¹, Lin Zhisheng¹, Lin Weimin²

(1. National Quality Inspection and Testing Center for Petroleum and Petrochemical Products (Guangdong), Huizhou 516003;

2. Huizhou University, Huizhou 516007, China)

Abstract: After being diluted with aviation kerosene, the crude oils directly enters the inductively coupled plasma emission mass spectrometer (ICP-MS) to determine the arsenic content under the condition that the atomization chamber temperature is 0 °C and helium collision mode. Detection limit was 0.082 μg/kg for arsenic. The results of recovery were 91.8 %~112.1 % for arsenic. This method has the advantages of simple sample processing and accurate results. It is suitable for the rapid detection of arsenic in batch crude oil.

Keywords: arsenic; ICP-MS; crude oil; organic phase sampling; collision

砷是石油加工中重点关注的痕量元素, 原油中砷元素主要以有机砷化物的形式存在, 过高会导致石油加工过程中催化剂中毒或失活而造成较大经济损失, 其次砷毒性很大, 需要严格监测其含量。因而准确测定并严格控制原料中的砷含量对于延长催化剂的使用寿命、确保产品质量更具有重要意义^[1-2]。

通常原油中砷含量一般在 1~500 μg/kg。由于砷元素易挥发, 因此试样处理时要尽量防止损失。近年来, 国内外文献越来越多报道应用电感耦合等离子体质谱测定原油的痕量元素, 但多数是采用微波消解预处理^[3-6]。经查阅国内外检测标准, 测定原油元素的标准主要有 GB/T 37160-2019《重质馏分油、渣油及原油中痕量金属元素的测定(铝、钙、铁、钾、镁、锰、钼、钠、镍、铅、钒和锌)电感耦合等离子体发射光谱法》、GB/T 18608-2001《原油中铁、镍、钠、钒含量的测定 原子吸收光谱法》、SH/T 0715-2002《原油和残渣燃料油中镍、钒、铁含量测定法(电感耦合等离子体发射光谱法)》、ASTM D 5708-15 感应耦合等离子体原子发射光谱法测定原油和残留燃油中的镍、钒和铁的标准试验方法》、ASTM D5863-00a(2016)《原子吸收光谱测量法测定原油和油渣中镍、钒、铁和钠的方法》、SH/T0706-2001《燃料油中铝和硅含量测定法(电感耦合等离子体发射光谱及原子吸收光谱法)》。国内原油砷含量的检测是采用石油行业 SY/T 0528-2008《原油中砷含量的测定(原子荧光光谱法)》^[7], 采用加酸微波消解预处理将有机相转化为水相溶液, 将不同形态的砷转化为砷酸, 再进行预还原, 将砷酸转化为亚砷酸才能检测。其砷含量适用检测范围大于

0.05 mg/kg, 且方法重复性为 0.1 mg/kg, 该法预处理过程繁琐、容易引入污染、耗时长、大量使用有毒试剂, 且容易造成砷元素损失, 稀释倍数大造成灵敏度不够高、测量结果不能正确反映样品的真实情况, 由此会造成很大的测量误差。

本工作主要采用航空煤油稀释原油后直接进样, 避免了复杂前处理方法带来的砷挥发损失和有毒试剂的使用。应用电感耦合等离子体质谱碰撞模式, 氦气为碰撞气, 消除了大部分多原子离子如 ⁴⁰Ar³⁵Cl、⁴⁰Ca³⁵Cl、⁴⁰Ar³⁴SH 等对砷元素的干扰, 能快速、准确的测定原油砷含量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

杭州谱育公司 SUPEC 7000 型电感耦合等离子体质谱仪, 配有碰撞池和有机进样系统, 梅特勒托利多公司 ML204T/02 型电子天平, 意大利 VELP 公司 ZX3 样品混匀器。

100 mg/kg 砷标准溶液(美国 conostan 公司)、10 μg/L 调谐液(7Li、59Co、115In、138Ba、140Ce、238U)(杭州谱育公司), 航空煤油(砷含量<0.1 μg/kg)。

氦气纯度: 99.99 %; 氮气纯度: 99.99 %; 氧气纯度: 99.99 %

1.2 原油有机进样测试砷含量的工作参数

使用 10 μg/kg 砷元素标准油对仪器工作条件进行优化, 使仪器谱线、灵敏度、信号强度等指标达到最优测试要求。仪器的工作参数见表 1。

表 1 ICP-MS 工作参数
Tab.1 Operating parameter of ICP-MS

工作参数		工作参数	
射频功率	1600 W	雾化室温度	0 °C
雾化器	同心雾化器	炬管	1.5 mm 内径石英炬管
采样锥/截取锥	Ni 锥	重复次数	3
蠕动泵采样速度	15 r/min	进样管内径	0.65 mm
分析室真空度	9×10 ⁻⁵ Pa	样品进样模式	碰撞模式

[收稿日期] 2021-10-19

[基金项目] 广东省市场监督管理局科技项目(2020ZZ11)资助

[作者简介] 张文媚(1984-), 女, 广东惠州人, 高级工程师, 主要从事石油化工检测和管理工作的。

续表 1

工作参数		工作参数	
冷却气氦气流速	14 L/min	质谱计数模式	脉冲/模拟
载气氦气流速	0.55 L/min	元素砷质荷比	75
附加气(氧气)流速	65 mL/min	氧化物	<3.0 %
碰撞气(He)流速	1.2 mL/min	双电荷	<3.0 %
辅助气流速	1.3 L/min	分辨率	0.60~0.85 amu

1.3 试验方法

将原油样品充分混合均匀,对于高凝点或高粘度原油样品,应把样品加热至流动状态(50~60℃),混匀后取1~2 g,用航空煤油稀释10~20倍,置于样品混匀器振荡5分钟,静置5分钟,按表1中的仪器工作参数测定0~50 ug/kg砷元素标准溶液,绘制标准工作曲线和进行样品分析。

2 结果与讨论

2.1 稀释溶剂的选择

2.1.1 信背比的考察

选取了航空煤油、邻二甲苯、白油、基础油和200#溶剂油共5种稀释溶剂,加入适量砷标准溶液,配制成10 ug/kg的砷标准溶液。采用ICPMS碰撞模式条件下,分别测定这5种溶剂空白和对应的10 ug/kg砷标准溶液的信号强度,计算信背比。由图1结果可知,基础油和航空煤油作为稀释溶剂时砷的信背比高达130,溶剂油和邻二甲苯次之,白油的信背比最低。然而,基础油20℃运动黏度24.52 mm²/s,作为稀释溶剂时,易造成蠕动泵进样压力过大导致进样管脱落。而20℃航空煤油运动黏度2.243 mm²/s,黏度远低于基础油,更适合作为稀释溶剂使用。因此,本实验选用航空煤油作为稀释溶剂。

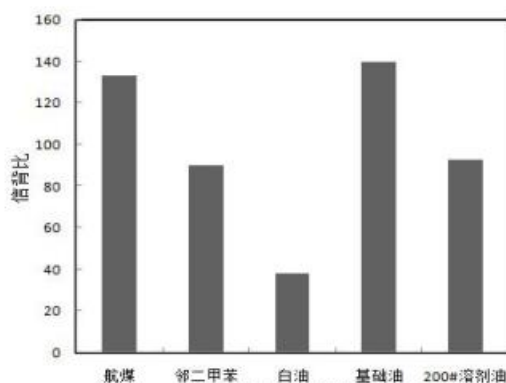


图1 不同稀释溶剂的信背比
Fig.1 The signal to background noise ratio of different dilute solution

2.1.2 背景等效浓度的考察(BEC)

表2 稀释溶剂的背景等效浓度
Tab.2 BEC of different dilute solution

稀释溶剂	空白溶液, RSD	10 ug/kg 砷标, SD	线性公式	B BEC/(ug/kg)	R ²
邻二甲苯	3.95 %	0.432	$y=0.01422x-0.02844$	0.02844	0.9921
200#溶剂油	3.58 %	0.5867	$y=0.0358x-0.2307$	0.2307	0.9965
航空煤油	0.3806	1.95 %	$y=0.04116x-0.08233$	0.08233	0.9990

选用200#溶剂油、邻二甲苯和航空煤油稀释砷标准液,用对应的溶剂稀释配制成1 ug/kg、2 ug/kg、5 ug/kg、10 ug/kg和25 ug/kg的As标准溶液。在同一进样条件下,用碰撞模式测定以上配制的溶液,将3种稀释溶剂的空白和10 ug/kg砷标准液平行测定11次,求得标准偏差,计算BEC,所得数据见表2所示。由数据得出,邻二甲苯的BEC最小,但是对橡胶管有溶胀效应,航煤BEC较低, R²与各浓度点反标效果较好。

2.2 稀释倍数的选择

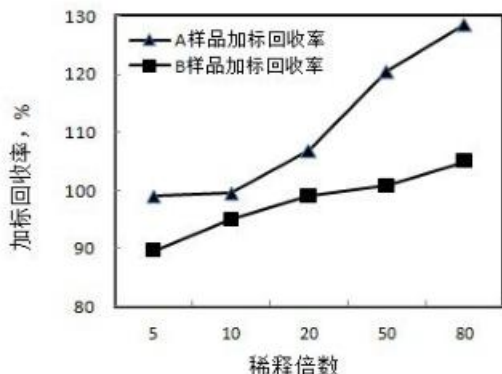


图2 不同稀释倍数对砷结果的影响

Fig.2 Influence of different dilution multiples to arsenic content

选取原油样品A和B,分别加入50 ug/kg砷有机标准物质,然后用航空煤油稀释至5、10、20、50和80倍,比较不同稀释倍数下砷加标回收率,以考察稀释倍数对原油砷含量结果的影

响。如图2所示,随着稀释倍数增大,砷含量加标回收率随之增加。同时考察了原油本身运动黏度对砷含量结果的影响。20℃时航空煤油运动黏度为2.243 mm²/s,原油A样品20℃运动黏度为7.37 mm²/s, B样品运动黏度为35.56 mm²/s。原油样品稀释倍数越大,试样溶液的运动黏度也随之降低。A样品受稀释倍数影响显著,稀释倍数为10倍时砷加标回收率最高。而B样品受稀释倍数影响趋势较为平缓,最佳稀释倍数为20倍。综合考虑样品稀释后的均匀性和雾化效率,样品进样黏度应尽可能与航空煤油黏度接近。因此,本实验对于原油样品黏度大(运动黏度超过20 mm²/s)的样品,溶剂稀释倍数选择20倍,对于原油样品黏度小的干扰考察。

2.3 有机氯化物的干扰考察

原油来源和基体复杂,在采油过程中可能引入有机氯化物,导致原油样品氯含量异常。采用ICPMS常规模式进行砷含量分析时,可能会存在⁴⁰Ar³⁵Cl等多离子干扰。实验选取不含有机氯化物的原油样品A,先加入50 ug/kg砷标准物质,然后再分别加入约10000 mg/kg的二氯甲烷、氯苯、四氯乙烯、1,2-二氯丙烷和氯丙烯,比较常规模式和碰撞模式条件下对砷结果的影响,结果如图3所示。结果表明,有机氯化物形态不同,对砷结果的干扰影响不同。部分有机氯化物如二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯丙烷和氯丙烯存在时,采用ICPMS常规模式分析原油砷结果增加了近一倍,砷加标回收率高达257%,而氯苯和四氯乙烯两种有机氯化物存在时,砷加标回收率无明显变化。而采用ICPMS碰撞模式时,即使在高浓度有机氯共存条件下,砷的加标回收率在94.1%~100.8%,表明氯的干扰已消除。因此为了避免有机氯化物干扰,本实验选择ICPMS碰撞模式进行砷含量测定。

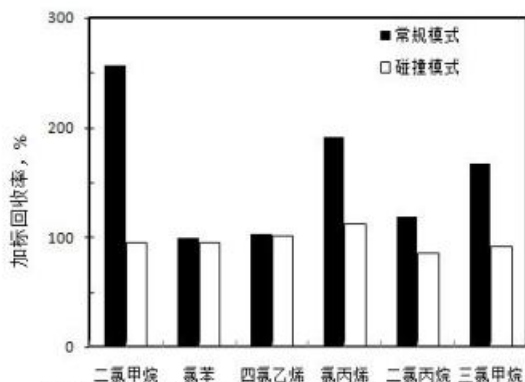


图 3 有机氯化物对砷含量测定的干扰影响

Fig.3 Influence of different Organic chlorides to arsenic content

表 3 加入氯化钙的砷测试结果

Tab.3 CaCl₂ added of Arsenic results

模式	B 样品	B 样品(加入 4795 mg/kg 氯化钙)	E 样品	E 样品(加入 3000 mg/kg 氯化钙)
碰撞	404ug/kg	404 ug/kg	131 ug/kg	119 ug/kg
常规	416 ug/kg	426 ug/kg	148 ug/kg	136 ug/kg

表 4 加入有机氯化物的砷测试结果

Tab.4 Organic chloride added of Arsenic results

模式	未加剂(ug/kg)	加入氯丙烯(ug/kg)	加入二氯甲烷(ug/kg)	加标回收率/%
常规	36.7	67.5	90.2	59.1
碰撞	35.3	37.3	37.3	100.9

2.6 标准工作曲线和检测限

配制 1 ug/kg、2 ug/kg、5 ug/kg、10 ug/kg 和 50 ug/kg 的砷系列标准工作溶液, 按表 1 仪器工作条件测定砷的信号强度, 并绘制标准曲线。砷元素在 0~50 ug/kg 浓度范围内呈良好线性, 线性回归方程为 $y=0.04116x-0.08233$, 其中 y 为砷浓度 (ug/kg), x 为信号强度 (cps), 相关系数达 0.9991。连续测定航空煤油空白溶剂 11 次, 以其 3 倍标准偏差计算检测限, 得到砷

2.4 盐含量的干扰考察

选取测试已知盐含量 (10~350) mg NaCl/L 的 4 个原油样品, 开碰撞模式与常规模式测试砷含量结果相近, 样品里本身的盐的干扰对砷的结果影响不大。向已知 A 原油水含量为 1.26 % 的样品, 分别加入 2 %, 5 % 的 10 % 水分和少量异丙醇, 用航煤稀释 20 倍, 静置后出现分层, 微量水在底部, 取上层油样, 用常规模式与碰撞模式, 砷含量结果没有显著差异。

2.5 质谱干扰的考察

多原子离子干扰是 ICP-MS 测试中最常见且最严重的质谱干扰, 通常是多个原子在等离子体高能状态下结合形成短寿命复合离子对待测元素产生质量干扰, 主要以氯化物、氢氧化物等形式出现^[8-9]。多原子离子主要由 Ar、H、O、N、Cl 等干扰元素加合形成。ICP-MS 测试砷元素时主要存在 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{40}\text{Ar}^{34}\text{SH}$ 等质量数为 75 的多原子离子干扰。本实验向两个典型样品中加入上千 mg/kg 的氯化钙和上万 mg/kg 的有机氯化物, 如表 3 和表 4 数据所示, 加入适量氯化钙并未使砷的结果发生显著变化。加入适量有机氯化物会使某些产地的原油砷结果成倍增长, 采用碰撞模式, 干扰消除。

的检测限为 0.082 ug/kg。

2.7 方法精密度分析

选取 4 个原油样品重复 6 次测定, 同时进行加标回收试验, 样品 A、B 和 D 用航空煤油稀释 10 倍, C 样品用航空煤油稀释 20 倍。以验证方法精密度, 如表 5 所示。砷含量范围在 10~500 ug/kg 之间, 加标回收率为 91.8 %~112.1 %, 相对标准偏差小于 3.0 %, 表明该方法具有良好的精密度。

表 5 原油砷含量精密度分析结果

Tab.5 Precision analysis of arsenic content in crude oils

编号	砷含量(加标前)/(ug/kg)	加标量/(ug/kg)	测定值/(ug/kg)	加标回收率/%	RSD/%
A 样品	32.8	30.2	6.05	91.8	2.96
B 样品	126	101.2	22.5	97.5	2.83
C 样品	457	401.3	42.8	103.2	2.71
D 样品	212	201.1	43.7	112.1	2.94

2.8 方法比对分析

表 6 不同方法测定砷含量的结果对比

Tab.6 Arsenic content result of different analytical method

样品名称	ICP-MS 法/(ug/kg)	SY/T0528/(ug/kg)
A 样品	32.8	<50
B 样品	126	85.7
C 样品	457	328
D 样品	212	121
E 样品	36.2	<50
F 样品	356	154

选取 6 个原油样品, 分别采用 ICP-MS-碰撞模式有机直接稀释法和 SY/T 0528-2008 微波消解原子荧光法测定样品砷含量, 结果见表 6。从表 6 可以看出, ICP-MS 有机进样法的测定结果均高于 SY/T 0528 方法, 主要原因在于 SY/T 0528 方法的预处理过程可能造成砷元素挥发损失, 其加标回收率仅 60.7 %~72.4 %。ICP-MS 可测低至 10 ug/kg 的含量, 方法准确度和灵敏度优于

SY/T 0528。此外, ICP-MS 有机溶剂稀释直接进样, 无需复杂的前处理, 测定时间短, 操作步骤和分析速率远优于 SY/T 0528 方法。

ICP-MS 法有机溶剂稀释直接进样法效率高、精密度高、准确性良好且操作简便, 因此可以满足科研生产快速检测的需求, 可以用来进行原油及其馏分油砷含量的快速检测。

参考文献

- [1]徐伟池, 倪术荣, 方磊. 临氢脱砷技术机理及进展[J]. 炼油与化工, 2017, 28(5): 4-6.
- [2]孟祥祺, 赵晓龙, 苏国平, 等. Cu-(2+) 对分馏段大庆顶油不同砷形态的选择性吸附性能研究[J]. 现代化工, 2019, 39(06): 130-134.
- [3]杨春茹, 陈发荣, 李景喜, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定原油中微量元素[J]. 理化检验-化学分册, 2011, 47(8): 946-948.
- [4]杨雯懿, 郝婧, 黄建华, 等. 基于 ICP-MS/MS 分析微量金属元素的原油产地溯源[J]. 石油学报(石油加工), 2020, 36(4): 839-847.

(下转第 175 页)

参考文献

- [1] Drug standards of the Ministry of Health. Chinese Herbal Medicine Volume 1[S]. 1992: 99.
- [2] XU SJ, WAN N, WU ZF, et al. Herbal textual research and modern research progress of *Succus Bambusae*[J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2021, 27(4): 196-204.
- [3] WANG P F, XU R C, LI J W, et al. Antitussive and expectorant effects of Bamboo Juice prepared by different methods[J]. *Asia-Pacific Trad Med*, 2015, 11(13): 10-11.
- [4] MA J, XIAO F, LI XL. Clinical study on Compound Xianzhuli Solution combined with terbutaline in treatment of asthmatic bronchitis in children[J]. *Modern Drugs Clin*, 2019, 34(9): 2636-2639.
- [5] FANG L, XU L Y, XIAO X H. Experimental studies on toxicity of Fufang Xianzhuli Solution[J]. *Lishizhen Med Mater Med Res*, 2004, 15(5): 259-261.
- [6] LIU Y, FAN R R, LIU Y G, et al. Asthma and anaphylactic rash induced by Fufang Xianzhuli Ye: a case analysis[J]. *Clinic Med J*, 2019, 17(10): 90-92.
- [7] Chinese Society for Integrated Chinese and Western Medicine First Aid Medicine Specialized Committee. Expert consensus of Chinese and Western medicine emergency treatment for acute ischemic stroke in China[J]. *Chin Crit Care Med*, 2018, 30(3): 193-197.
- [8] YUAN J X, SHAO Y N, HU Y C, et al. 华东地区竹沥的生产情况及其原植物考察[J]. *China J Chin Mater Med*, 1983, 8(2): 10-12.
- [9] LIU M J, WEI L, WEI A N, et al. Identification and quality evaluation of medicinal raw materials of *succus bambusae* in Sichuan province[J]. *West China J Pharm Sci*, 2018, 33(1): 63-65.
- [10] GUO Q R, YANG G Y, DU T Z, et al. A debate about Moso Bamboo's latin formal name duration a century[J]. *World Bam Rat*, 2006, 4(1): 18-20.
- [11] WU Z M. Study on plant diversity of Moso Bamboo stands and its protection strategies[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2012.
- [12] CHEN C Y, YANG D S, XIE J, et al. Application of sugar-solid rate as an index for quality control of Xianzhuli and bamboo water extract[J]. *Drug Stand China*, 2021, 22(6): 503-509.
- [13] ZHAO W, HONG T, YOU Y, et al. Simultaneous quantification of monosaccharides and disaccharides in Xianzhuli by HPLC-ELSD[J]. *Mod Chin Med*, 2020, 22(3): 423-431.
- [14] GAO Q, WANG D, SHAO S, et al. Identification and quantitation of the actual active components in bamboo juice and its oral liquid by NMR and UPLC-Q-TOF-MS[J]. *Sci Rep*, 2020, 10(1): 19664.
- [15] HONG T, ZHAO W, ZHOU Z J, et al. Determination of amino acids in fresh Bamboo Sap by post-column derivatization cation-exchange chromatography[J]. *Pharm Today*, 2020, 30(9): 620-625.
- [16] SUGIYAMA M, KIKUCHI M. Phenolic glycosides from *Osmanthus asiaticus*[J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(9): 3147-3149.
- [17] HAN B C, LI N, LI X. Isolation and identification of chemical constituents from *Cirsium setosum* (Willd.) MB[J]. *J Shenyang Pharm Univ*, 2008, 25(10): 793-795.
- [18] LI L, LUO D Y, LIU Y. Studies on antibiotic active constituents of Yunnan *Balaps japonensis yunnanensis*[J]. *Chin Trad Herbal Drugs*, 2001, 32(3): 197-199.
- [19] YUAN Q Y, LIU X Q. Chemical Constituents from *Pleione bulbocodioides*[J]. *Zhong Yao Cai*, 2012, 35(10): 1602-1604.
- [20] CHENG M, LO W, HUANG L, et al. Isolation of a 2-oxetanone from the fruits of *Synsepalum dulcificum*[J]. *Nat Prod Res*, 2010, 24(19): 1850-1853.
- [21] NIU C, ZHANG Z, YANG L, et al. Chemical constituents of *Curculigo orchoides*[J]. *Chem Nat Comp*, 2020, 56(5): 1-3.
- [22] SU X, THOMAS G, GALLOWAY W, et al. Synthesis of biaryl-containing medium-ring systems by organocuprate oxidation: applications in the total synthesis of ellagitannin natural products[J]. *Synthesis*, 2009, (22): 3880-3896.
- [23] LI G, XIAN Y X, WANG X, et al. Chemical constituents of *Gleditsiae Spina* and their antitumor activity[J]. *Chin Trad Herbal Drugs*, 2015, 46(19): 2846-2850.
- [24] LEE S, KIM B, CHO S, et al. Phytochemical constituents from the fruits of *Acanthopanax sessiliflorus*[J]. *Arch Pharm Res*, 2002, 25(3): 280.
- [25] ALAN R, NOVIRUZ G, JACEK D, et al. Structural elucidation of nitro-substituted five-membered aromatic heterocycles utilizing GIAO DFT calculations. *Magn Reson Chem*, 2010, 45: 5-23.
- [26] SASAKI M, TAKAHASHI K, HANEDA Y, et al. Thermochemical transformation of glucose to 1, 6-anhydroglucose in high-temperature steam[J]. *Carbohydr Res*, 2008, 343(5): 848-854.
- [27] LUO H H, JIANG M L, JIN X F, et al. Antitussive and expectorant effects of different carbonization time preparing *Succus Bambusae* in mice[J]. *Guiding J Trad Chin Med Pharm*, 2015, 21(19): 37-39.
- [28] HE S, WANG X, ZHANG Y, et al. Isolation and prebiotic activity of water-soluble polysaccharides fractions from the bamboo shoots (*Phyllostachys praecox*)[J]. *Carbohydr Polym*, 2016: 295-304.
- (本文文献格式: 陈承瑜, 杨东生, 谭涛, 等. 鲜竹沥的化学成分[J]. 广东化工, 2022, 49(3): 173-175)

(上接第 181 页)

- [5] Georgia Sanabria Ortega, Christophe Pecheyran, Gernot Hudin, et al. Different approaches of crude oil mineralisation for trace metal analysis by ICPMS[J]. *Microchemical Journal*, 2013, 106: 250-254.
- [6] 孙传甫, 杨德凤. 用于测定原油及重油中含量的直接进样石墨炉原子吸收法[J]. *石油炼制与化工*, 2013, 44(02): 88-93.
- [7] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. SY/T 0528-2008 原油中砷含量的测定 原子荧光光谱法[S]. 北京: 石油工业出版社, 2008: 1-6.
- [8] 洪光辉, 王晴晴, 崔喜平, 等. ICP-MS 分析中的干扰及其消除研究进展[J]. *实验科学与技术*, 2021, (03): 14-21.

[9] 李冰, 胡静宇, 赵摩田, 等. 碰撞/反应池 ICP-MS 性能及应用研究[J]. *质谱学报*, 2010, 31(1): 1-11.

(本文文献格式: 张文媚, 吕玉平, 闻环, 等. 有机溶剂稀释-电感耦合等离子体发射质谱法测定原油砷含量[J]. 广东化工, 2022, 49(3): 179-181)

(上接第 183 页)

- [5] 卢红霞, 邵刚, 周颖, 等. 材料工程专业学位研究生案例教学创新与实践[J]. *教育教学论坛*, 2020(37): 2.
- [6] 张曙. 将实践融入教学与研究: 案例教学方法在我国社会工作专业教育中的应用[J]. *中国社会工作研究*, 2019(1): 29.
- [7] 王志超. 发动机舱灭火剂浓度测试设备的设计[J]. *测控技术*, 2018,

37(7): 5.

(本文文献格式: 刘全义, 智茂永, 贾旭宏, 等. 基于燃烧化学反应原理的民机防火工程技术课程建设[J]. 广东化工, 2022, 49(3): 182-183)