



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103901149 B

(45) 授权公告日 2015.07.29

(21) 申请号 201410155575.0

(22) 申请日 2014.04.18

(73) 专利权人 中国海洋石油总公司

地址 100010 北京市东城区朝阳门北大街  
25号

专利权人 中海石油(中国)有限公司天津分  
公司  
中海油能源发展股份有限公司  
天津城建大学

(72) 发明人 孟祥海 陈维余 山金城 高建崇  
刘长龙 刘义刚 邱春生 温守国  
孟科全 张岑 邹剑 王春林  
郑举 王跃宽

(74) 专利代理机构 天津三元专利商标代理有限  
责任公司 12203

代理人 胡婉明

(51) Int. Cl.

G01N 30/88(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1566991 A, 2005.01.19, 全文.

WO 2006047478 A2, 2006.05.04, 全文.

US 20070215385 A1, 2007.09.20, 全文.

CN 102718649 A, 2012.10.10, 全文.

C. Serres-Piole 等. Direct sensitive  
simultaneous determination of fluorinated  
benzoic acids in oil reservoir waters  
by ultra high-performance liquid

chromatography - tandem mass spectrometry.

《Journal of Chromatography A》. 2011, 第 1218  
卷(第 34 期), 5872-5877.

Qinhong Hu 等. Field tracer-transport  
tests in unsaturated fractured tuff.  
《Journal of Contaminant Hydrology》. 2001, 第  
51 卷(第 1-2 期), 1-12.

Claus Ulrich Galdiga 等. Ultra-trace  
determination of fluorinated aromatic  
carboxylic acids in aqueous reservoir  
fluids using solid-phase extraction in  
combination with gas chromatography - mass  
spectrometry. 《Journal of Chromatography  
A》. 1998, 第 793 卷(第 2 期), 297-306.

René K. Juhler 等. Analysing  
fluorobenzoate tracers in groundwater  
samples using liquid chromatography -  
tandem mass spectrometry: A tool for  
leaching studies and hydrology. 《Journal  
of Chromatography A》. 2002, 第 957 卷(第 1  
期), 11-16.

隋艳颖 等. 油田水中新型水驱示踪剂氟苯  
甲酸的气相色谱 - 质谱分析. 《质谱学报》. 2004,  
第 25 卷(第 3 期), 155-159.

邱春生 等. 环境友好型氟苯甲酸示踪剂检  
(续)

审查员 王宁

权利要求书2页 说明书5页 附图1页

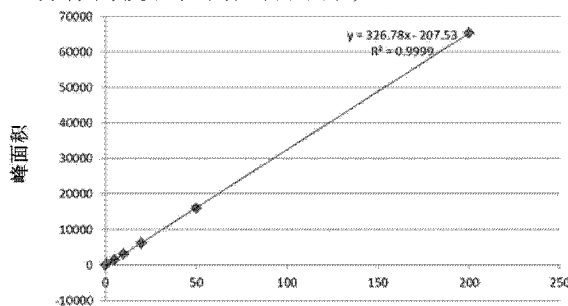
(54) 发明名称

油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂  
的检测方法

(57) 摘要

本发明提供一种油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四  
氟苯甲酸示踪剂的检测方法, 其包括样品预处理  
步骤以及采用液相色谱 - 三重串联四级杆质谱联  
用仪检测经预处理步骤处理后的待测样品; 该方  
法同时具备色谱分析对样品的高分离效果和质谱  
分析具有高选择性、高灵敏度以及能够提供目标  
物质相对分子量的特点, 与现有检测方法相比具

有分离能力强、检测限低、分析周期短和自动化程  
度高等优点, 还具有检测结果准确可靠、检测周期  
短、操作简便和检测限低的功效。



2, 3, 4, 5-四氟苯甲酸浓度 (µg/L)

[ 转续页 ]

CN 103901149 B

[ 接上页 ]

**(56) 对比文件**

- 测方法研究进展.《科技创新导报》.2014,(第9期),7-8.
- 马小利.四氟苯甲酸反相高效液相色谱法分离条件的探索.《广州化工》.2010,第38卷(第7期),149-150.
- 刘怡君等.超高压液相色谱法分析12种氟苯甲酸示踪剂.《分析实验室》.2010,第29卷(第9期),61-64.

1. 一种油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂的检测方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 样品预处理步骤:

①将含微量 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸的油田采出水水样 220-550mL 通过微孔滤膜过滤, 除去不溶物和油分, 准确量取水样 200-500mL;

②将过滤后水样的 pH 值调至 1.5-3.0;

③用乙腈浸渍固相萃取柱, 再用乙腈淋洗经过乙腈浸渍后的固相萃取柱, 然后用盐酸平衡固相萃取柱;

④将步骤②获得的水样通过步骤③预平衡的固相萃取柱, 并抽真空干燥该固相萃取柱;

⑤以乙腈为淋洗剂, 将步骤④水样中吸附在固相萃取柱上的 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸洗脱至氮吹仪专用瓶, 收集的洗脱后淋洗剂为淋洗液, 备用;

⑥将氮吹仪专用瓶置于氮吹装置中, 通过氮吹蒸发烘干步骤④收集的淋洗液, 然后向氮吹仪专用瓶中加入乙腈溶解淋洗液烘干后的残留固体物, 作为待测样品, 进行液质联用检测;

(2) 采用液质联用方法对经预处理步骤处理后的待测样品进行检测: 所用仪器为液相色谱-三重串联四级杆质谱联用仪, 根据质谱仪的响应信号的峰面积结合标准曲线计算样品浓度;

所用仪器为 Agilent G6410 液相色谱-三重串联四级杆质谱联用仪, 其中: 色谱柱型号为 ZORBAX SB-C18, 规格为 2.1mm\*50mm; 液相色谱条件是, 流动相为乙腈与甲酸水溶液的混合液, 该混合液中乙腈与甲酸水溶液的体积比为 30:70, 该甲酸水溶液的浓度为 0.1%, 柱温 30℃, 进样量为 10  $\mu$ L; 质谱条件为负离子方式, 电喷雾离子源检测 (ESI); 质量分析器为四级杆, 干燥气为氮气 ( $N_2$ ), 雾化气压力为 275.8kPa, 干燥气温度为 300 至 350℃, 干燥气流速为 10L/min, 母离子  $m/z = 193$ , 子离子  $m/z$  为 149.1 或者 129.1, 碎裂电压 60 至 80V, 碰撞能量为 4 至 10V。

2. 根据权利要求 1 所述的油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂的检测方法, 其特征在于: 所述固相萃取柱的固相吸附物质为聚苯乙烯-二乙烯基苯的混合物, 该混合物的重量份数比是 1:1。

3. 根据权利要求 1 所述的油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂的检测方法, 其特征在于: 所述样品预处理步骤③中, 用 10-20mL 的乙腈浸渍固相萃取柱 10-20min, 再用乙腈淋洗经过乙腈浸渍后的固相萃取柱, 然后用 10ml-25mL 盐酸平衡固相萃取柱, 该盐酸的浓度为 0.1mol/L。

4. 根据权利要求 1 所述的油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂的检测方法, 其特征在于: 所述样品预处理步骤④中, 将步骤②获得的水样以 5-10ml/min 流速通过步骤③预平衡的固相萃取柱, 并抽真空干燥该固相萃取柱 3min。

5. 根据权利要求 1 所述的油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂的检测方法, 其特征在于: 所述样品预处理步骤⑤中, 用 10-20mL 的乙腈为淋洗剂, 将步骤④水样中吸附在固相萃取柱上的 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸洗脱至氮吹仪专用瓶, 收集的洗脱后淋洗剂为淋洗液, 备用。

6. 根据权利要求1所述的油田采出水中2,3,4,5-四氟苯甲酸示踪剂的检测方法,其特征在于:所述样品预处理步骤⑥中,将氮吹仪专用瓶置于氮吹装置中,在30-55℃下氮吹蒸发烘干步骤④收集的淋洗液,然后向氮吹仪专用瓶中加入1mL乙腈溶解淋洗液烘干后的残留固体物,作为待测样品,进行液质联用检测。

## 油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂的检测方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂的检测方法。

### 背景技术

[0002] 目前大多数油田均采用注水开发方式。水驱井间示踪测试是向注水井中加入特定的示踪剂, 在周围生产井中采样分析示踪剂的浓度, 根据生产井检测到的示踪剂浓度曲线, 反馈井组油层特性及开采状况的信息。通过观察示踪剂在生产井中的动态产出变化情况, 如示踪剂在生产井的突破时间, 峰值大小及个数等, 进一步研究和认识注入流体的波及参数及其运动规律, 以及油藏的非均质性。示踪剂监测结果可为油田开发方案的调整以及增产措施的制定提供有力的依据。

[0003] 氟苯甲酸是一类良好的水溶性示踪剂, 它具有适合中高温油藏、稳定性好、无污染、无放射性等技术优点, 且氟苯甲酸在地层中无本底, 可避免地层干扰。其中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸具有良好的热力学和化学稳定性, 同时具有良好的吸附稳定性, 具备用作油田示踪剂的潜力, 因此研究开发四氟苯甲酸简便、高灵敏度的低成本检测方法是非常必要。

[0004] 目前四氟苯甲酸检测方法有气相色谱-质谱法、液相色谱法等。四氟苯甲酸极性很强, 在气相色谱柱上的吸附也极强, 气相色谱分析时无法出峰, 或呈山形杂峰, 直接进样对色谱柱损坏很大, 影响柱子的使用寿命, 通常采用衍生化方法对其衍生处理后进行气相色谱-质谱检测。但是衍生化反应过程会产生副产物, 使得色谱分离过程需程序升温, 耗时较长且不易控制, 造成衍生检测过程不易定量反应而影响定量含量的准确性, 同时由于需严格控制衍生化反应条件, 需对水样进行预处理排除杂质对衍生化过程的干扰, 造成此方法检测周期长、不易操作、成本高等问题。而液相色谱方法虽可实现对氟苯甲酸的分离, 但灵敏度较差, 不能满足注水油井开采过程对微量氟苯甲酸示踪剂的检测要求。因此有待进一步开发研究四氟苯甲酸示踪剂的检测方法。发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于克服现有产品存在的上述缺点, 而提供一种油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂的检测方法, 其采用液质联用检测方式, 该方法同时具备色谱分析对样品的高分离效果和质谱分析具有高选择性、高灵敏度以及能够提供目标物质相对分子量的特点, 与现有检测方法相比具有分离能力强、检测限低、分析周期短和自动化程度高等优点, 还具有检测结果准确可靠、检测周期短、操作简便和检测限低的功效。

[0006] 本发明的目的是由以下技术方案实现的。

[0007] 本发明油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂的检测方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

[0008] (1) 样品预处理步骤:

[0009] ①将含微量 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸的油田采出水水样 220-550mL 通过微孔滤膜过滤, 除去不溶物和油分, 准确量取水样 200-500mL;

[0010] ②将过滤后水样的 pH 值调至 1.5-3.0;

[0011] ③用乙腈浸渍固相萃取柱, 再用乙腈淋洗经过乙腈浸渍后的固相萃取柱, 然后用

盐酸平衡固相萃取柱；

[0012] ④将步骤②获得的水样通过步骤③预平衡的固相萃取柱，并抽真空干燥该固相萃取柱；

[0013] ⑤以乙腈为淋洗剂，将步骤④水样中吸附在固相萃取柱上的 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸洗脱至氮吹仪专用瓶，收集的洗脱后淋洗剂为淋洗液，备用；

[0014] ⑥将氮吹仪专用瓶置于氮吹装置中，通过氮吹蒸发烘干步骤④收集的淋洗液，然后向氮吹仪专用瓶中加入乙腈溶解淋洗液烘干后的残留固体物，作为待测样品，进行液质联用检测；

[0015] (2) 采用液质联用方法对经预处理步骤处理后的待测样品进行检测：所用仪器为液相色谱 - 三重串联四级杆质谱联用仪，根据质谱仪的响应信号的峰面积结合标准曲线计算样品浓度。

[0016] 前述油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂的检测方法，其中，所用仪器为 Agilent G6410 液相色谱 - 三重串联四级杆质谱联用仪，其中：色谱柱型号为 ZORBAX SB-C18，规格为 2.1mm\*50mm；液相色谱条件是，流动相为乙腈与甲酸水溶液的混合液，该混合液中乙腈与甲酸水溶液的体积比为 30:70，该甲酸水溶液的浓度为 0.1%，柱温 30℃，进样量为 10 μL；质谱条件为负离子方式，电喷雾离子源检测 (ESI)；质量分析器为四级杆，干燥气为氮气 (N<sub>2</sub>)，雾化气压力为 275.8kPa，干燥气温度为 300 至 350℃，干燥气流速为 10L/min，母离子 m/z=193，子离子 m/z 为 149.1 或者 129.1，碎裂电压 60 至 80V，碰撞能量为 4 至 10V。

[0017] 前述的油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂的检测方法，其中：所述固相萃取柱的固相吸附物质为聚苯乙烯 - 二乙烯基苯的混合物，该混合物的重量份数比是 1:1。

[0018] 前述的油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂的检测方法，其中：所述样品预处理步骤③中，用 10-20mL 的乙腈浸渍固相萃取柱 10-20min，再用乙腈淋洗经过乙腈浸渍后的固相萃取柱，然后用 10ml-25mL 盐酸平衡固相萃取柱，该盐酸的浓度为 0.1mol/L。

[0019] 前述的油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂的检测方法，其中：所述样品预处理步骤④中，将步骤②获得的水样以 5-10ml/min 流速通过步骤③预平衡的固相萃取柱，并抽真空干燥该固相萃取柱 3min。

[0020] 前述的油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂的检测方法，其中：所述样品预处理步骤⑤中，用 10-20mL 的乙腈为淋洗剂，将步骤④水样中吸附在固相萃取柱上的 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸洗脱至氮吹仪专用瓶，收集的洗脱后淋洗剂为淋洗液，备用。

[0021] 前述的油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂的检测方法，其中：所述样品预处理步骤⑥中，将氮吹仪专用瓶置于氮吹装置中，在 30-55℃ 下氮吹蒸发烘干步骤④收集的淋洗液，然后向氮吹仪专用瓶中加入 1mL 乙腈溶解淋洗液烘干后的残留固体物，作为待测样品，进行液质联用检测。

[0022] 本发明油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂的检测方法的有益效果，其通过膜过滤、固相萃取对水样进行前处理，再利用高压液相色谱 - 质谱联用技术对油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂进行定量分析。该方法同时具备色谱分析对样品的高分离效果和质谱分析具有高选择性、高灵敏度以及能够提供目标物质相对分子量的特点，与现有检测方法相比具有分离能力强、检测限低、分析周期短和自动化程度高等优点，还具有

检测结果准确可靠、检测周期短、操作简便和检测限低的功效,检测限度可达到 0.004  $\mu\text{g/L}$ 。附图说明

[0023] 图 1 为本发明油田采出水中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸示踪剂浓度检测标准曲线图。

[0024] 图中主要标号说明:  $R^2$  指标准曲线的相关系数,  $y$  为质谱仪相应信号的峰面积,  $x$  为样品中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸的浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )。

### 具体实施方式

[0025] 实施例 1:

[0026] 将 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸投入注水井, 投加量为 100-200kg, 并从周围生产井取水样, 经前处理和液质联用分析测量得到结果。

[0027] 1. 生产井取水样样品的前处理步骤:

[0028] (1) 采用 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤水样 550mL, 去除水样中不溶物及油分, 准确量取水样 300mL。

[0029] (2) 在过滤后的水样中加入 10% 盐酸, 调节水样的 pH 值至 2.0。

[0030] (3) 乙腈浸渍固相萃取柱 20min, 再用 15mL 乙腈淋洗过柱, 然后再采用 25mL 盐酸 (0.1mol/L) 平衡固相萃取柱。

[0031] (4) 将准确量取的 500mL 水样以 10mL/min 的流速通过预平衡的固相萃取柱, 并抽真空干燥该固相萃取柱 3min。

[0032] (5) 采用 20mL 乙腈为淋洗剂, 洗脱吸附于固相萃取柱的 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸至氮吹仪专用瓶。

[0033] (6) 将氮吹仪专用瓶置于氮吹装置中, 在 55 $^{\circ}\text{C}$  下氮吹蒸发烘干洗脱液, 然后向氮吹仪专用瓶中加入 1mL 乙腈溶解淋洗液烘干后的残留固体物, 作为待测样品。

[0034] 2. 待测样品进行液质联用检测:

[0035] (1) 所用仪器为 Agilent G6410 液相色谱 - 三重串联四级杆质谱联用仪, ZORBAX SB-C18 色谱柱, 规格为 2.1mm\*50mm, 1.8  $\mu\text{m}$ ; 液相色谱条件为: 流动相为体积比为 30:70 的乙腈与 0.1% 甲酸水溶液, 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$ , 进样量为 10  $\mu\text{L}$ ; 质谱条件为负离子方式, 电喷雾离子源检测 (ESI), 质量分析器为四级杆, 干燥气  $\text{N}_2$ , 雾化气压力 275.8kPa, 干燥气温度 300 $^{\circ}\text{C}$ , 干燥气流速 10L/min, 母离子  $m/z=193$ , 子离子  $m/z$  为 149.1, 碎裂电压 60V, 碰撞能量为 8V。

[0036] (2) 首先配置 1.0  $\mu\text{g/L}$ 、5.0  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\mu\text{g/L}$ 、20  $\mu\text{g/L}$ 、50  $\mu\text{g/L}$ 、200  $\mu\text{g/L}$  的 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸标准溶液, 在所述的色谱和质谱条件下测定, 记录峰面积, 绘制峰面积 - 浓度标准曲线, 回归分析得到线性方程。

[0037] (3) 将生产井取水样样品的前处理步骤中第 6 步获得的待测样品进样, 平行测量三次, 记录峰面积, 取平均值, 通过线性方程与浓缩倍数计算四氟苯甲酸水样原始浓度。

[0038] 采用本发明方法测定的 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸标准曲线如图 1 所示, 结合水样前处理浓缩方法, 最低检测限达到 0.004  $\mu\text{g/L}$ , 标准曲线跨度范围为 0.02  $\mu\text{g/L}$ -50  $\mu\text{g/L}$ , 标准曲线为  $y=326.78x-207.53$ ,  $R^2$  达到 0.9999。本发明方法对水样中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸检测结果相对标准偏差  $< 5\%$  (5 次平行), 满足油田水样微量氟苯甲酸示踪剂检测灵敏度、准确性的要求, 为氟苯甲酸示踪剂应用于实际采油过程提供了稳定、精确、灵敏的检测技术。

[0039] 实施例 2:

[0040] 将 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸投入注水井, 投加量为 200-300kg, 并从周围生产井取水样, 经前处理和液质联用分析测量得到结果。

[0041] 1. 生产井取水样样品的前处理步骤:

[0042] (1) 采用 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤水样 320mL, 去除水样中不溶物及油分, 准确量取水样 300mL。

[0043] (2) 在过滤后的水样中加入 10% 盐酸, 调节水样的 pH 值至 2.0。

[0044] (3) 乙腈浸渍固相萃取柱 15min, 再用 15mL 乙腈淋洗过柱, 然后再采用 20mL 盐酸 (0.1mol/L) 平衡固相萃取柱。

[0045] (4) 将准确量取的 300mL 水样以 8mL/min 的流速通过预平衡的固相萃取柱, 并抽真空干燥该固相萃取柱 3min。

[0046] (5) 采用 20mL 乙腈为淋洗剂, 洗脱吸附于固相萃取柱的 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸至氮吹仪专用瓶。

[0047] (6) 将氮吹仪专用瓶置于氮吹装置中, 在 45 $^{\circ}\text{C}$  下氮吹蒸发烘干洗脱液, 然后向氮吹仪专用瓶中加入 1mL 乙腈溶解淋洗液烘干后的残留固体物, 作为待测样品。

[0048] 2. 待测样品进行液质联用检测: 检测方法同实施例 1。

[0049] 采用本发明方法测定的 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸最低检测限达到 0.007  $\mu\text{g/L}$ , 标准曲线跨度范围为 0.04  $\mu\text{g/L}$ -50  $\mu\text{g/L}$ ,  $R^2$  达到 0.9998。本发明方法对水样中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸检测结果相对标准偏差  $< 5\%$  (5 次平行), 满足油田水样微量氟苯甲酸示踪剂检测灵敏度、准确性的要求, 为氟苯甲酸示踪剂应用于实际采油过程提供了稳定、精确、灵敏的检测技术。

[0050] 实施例 3:

[0051] 将 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸投入注水井, 投加量为 300-400kg, 并从周围生产井取水样, 经前处理和液质联用分析测量得到结果。

[0052] 1. 生产井取水样样品的前处理步骤:

[0053] (1) 采用 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤水样 220mL, 去除水样中不溶物及油分, 准确量取水样 200mL。

[0054] (2) 在过滤后的水样中加入 10% 盐酸, 调节水样的 pH 值至 2.0。

[0055] (3) 乙腈浸渍固相萃取柱 10min, 再用 10mL 乙腈淋洗过柱, 然后再采用 15mL 盐酸 (0.1mol/L) 平衡固相萃取柱。

[0056] (4) 将准确量取的 200mL 水样以 5mL/min 的流速通过预平衡的固相萃取柱, 并抽真空干燥柱子 3min。

[0057] (5) 采用 20mL 乙腈为淋洗剂, 洗脱吸附于固相萃取柱的 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸至氮吹仪专用瓶。

[0058] (6) 将氮吹仪专用瓶置于氮吹装置中, 在 55 $^{\circ}\text{C}$  下氮吹蒸发烘干洗脱液, 然后向氮吹仪专用瓶中加入 1mL 乙腈溶解淋洗液烘干后的残留固体, 作为待测样品。

[0059] 2. 待测样品进行液质联用检测: 检测方法同实施例 1。

[0060] 采用本发明方法测定的 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸最低检测限达到 0.009  $\mu\text{g/L}$ , 标准曲线跨度范围为 0.05  $\mu\text{g/L}$ -50  $\mu\text{g/L}$ ,  $R^2$  达到 0.9998。本发明方法对水样中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸检测结果相对标准偏差  $< 5\%$  (5 次平行), 满足油田水样微量氟苯甲酸示踪剂检测灵



敏度、准确性的要求,为氟苯甲酸示踪剂应用于实际采油过程提供了稳定、精确、灵敏的检测技术。

[0061] 最低检测限指本发明的敏感程度,即指水样中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸低于这个最低检测限时,本发明方法无法检测到, $R^2$ 指标准曲线的相关系数。 $y$  为质谱仪相应信号的峰面积,  $x$  为样品中 2, 3, 4, 5- 四氟苯甲酸的浓度( $\mu\text{g/L}$ )。

[0062] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。

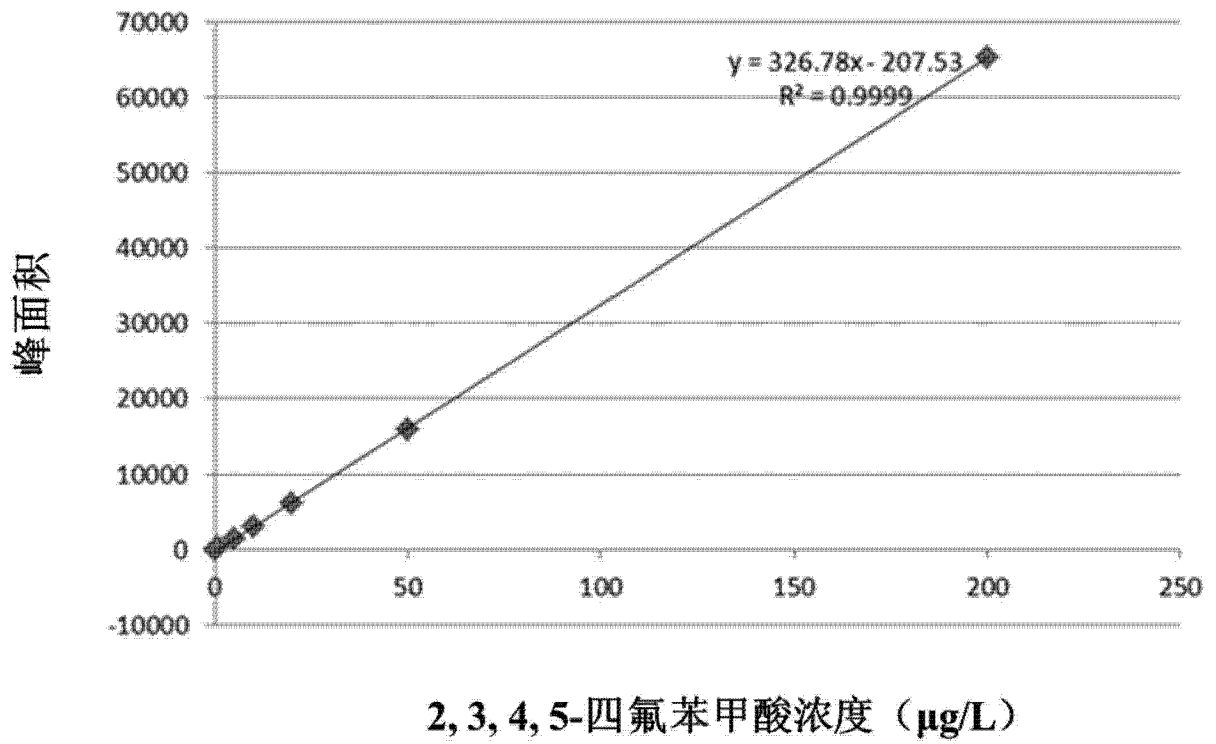


图 1