

doi:10. 3969/j. issn. 2095-1035. 2020. 02. 009

# 一体化碰撞反应(iCRC)-电感耦合等离子体质谱( ICP-MS) 法测定地质样品中痕量稀土元素

巩海娟 王玉 韩健 李琳 王亚楠

(吉林省地质科学研究所,长春 130021)

**摘要** 钡以及轻稀土元素氧化物对中、重稀土元素的干扰一直是质谱测试中存在的问题。建立了石墨粉垫底碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融前处理样品,以<sup>103</sup>Rh 为内标校正,一体化碰撞反应-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地质样品中稀土元素含量的方法。探讨了碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融前处理样品注意事项、碰撞模式下碰撞气流量和离子透镜的参数优化、干扰校正实验等问题,采用国家标准物质 GBW07403、GBW07405、GBW07427、GBW07429 验证,实验结果表明,各元素线性关系良好,相关系数均大于 0.999,方法检出限在 0.01~0.03 mg/kg,相对误差为 0.13%~7.1%,相对标准偏差为 0.79%~6.6%,测定结果与标准值相吻合。对实际样品分析,得到平滑的球粒陨石归一化的稀土元素配分曲线,证明测定结果是合理可信的。方法熔剂用量少,过程空白低,对器皿的侵蚀小,直接加热浸取,简化了操作过程,适用于大批量地质样品中稀土元素的测定。

**关键词** 碰撞反应;电感耦合等离子体质谱法;地质样品;稀土元素

中图分类号:O657.63;TH843

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)02-0042-06

## Determination of Trace Rare Earth Elements in Geological Samples by Integrated Collision Reaction(iCRC)-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

GONG Haijuan, WANG Yu, HAN Jian, LI Lin, WANG Yanan

(Jilin Institute of Geological Sciences, Changchun, Jilin 130021, China)

**Abstract** The interference of barium and light rare earth oxides on medium and heavy rare earth elements has always been a problem in mass spectrometry. A method for the determination of rare earth elements (REEs) in geological samples by ICP-MS with <sup>103</sup>Rh as internal standard calibration was established. The precautions for sample pretreatment with sodium carbonate-boric acid mixed flux, optimization of collision gas flow rate and parameters of ion lens under collision mode, interference correction test and so on were discussed. National standard substances GBW07403, GBW07405, GBW07427 and GBW07429 were used for verification. The experimental results show that the linear relationship of each element is good, and the correlation coefficient is greater than 0.999. The detection limit of the method is between 0.01—0.03 mg/kg, the relative error

收稿日期:2019-07-24 修回日期:2019-08-06

作者简介:巩海娟,女,高级工程师,主要从事电感耦合等离子体质谱仪分析测试和质量控制研究。E-mail:jldksghj@163.com

本文引用格式:巩海娟,王玉,韩健,等.一体化碰撞反应(iCRC)-电感耦合等离子体质谱( ICP-MS) 法测定地质样品中痕量稀土元素[J].中国无机分析化学,2020,10(2):42-47.

GONG Haijuan, WANG Yu, HAN Jian, et al. Determination of Trace Rare Earth Elements in Geological Samples by Integrated Collision Reaction(iCRC)-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(2):42-47.

is 0.13%—7.1%, and the relative standard deviation is 0.79%—6.6%. The test results are in good agreement with the standard values. A smooth normalized REE partition curve of chondrites was obtained by analyzing actual samples, which proved that the results were reasonable and credible. The method has the advantages of less flux, low blank, less erosion to vessels, direct heating and leaching, simplifying the operation process, and being suitable for the determination of rare earth elements in large quantities of geological samples.

**Keywords** collision reaction; inductively coupled plasma mass spectrometry; ICP-MS; geological samples; rare earth elements

## 前言

近期,总书记考察调研江西的稀土产业发展情况,国家发改委就稀土出口的表态及召开稀土行业专家座谈会,重申“稀土”的重要战略地位。准确测定地质样品稀土元素的组成,对了解矿物的分类、成岩成矿的演化及判断成岩成矿的物理化学条件等具有重要意义。

目前地质样品中稀土元素的测定方法主要有分光光度法<sup>[1]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)<sup>[2-3]</sup>、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[4-10]</sup>和X射线荧光光谱法(XRF)<sup>[11-12]</sup>等。分光光度法只能用于稀土元素总量或单一元素的测定,难以满足快速测定的要求;ICP-AES法测定时,由于稀土元素含量较低,需要将其分离富集后再测定,且测定时光谱的谱线干扰情况较为严重;XRF法对于痕量稀土元素的灵敏度不够;电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有高灵敏度、低检出限、线性范围宽、精密度高、分析速度快、多元素同时分析等独特的优势,用于稀土元素的测定,每一种稀土元素至少有一个不受同量异位素干扰的同位素,谱线相对简单,被公认为是测定稀土元素的最好办法。

钡以及轻稀土元素氧化物对中、重稀土元素的干扰<sup>[13-14]</sup>一直是质谱测试中存在的问题。一体化碰撞反应池技术(iCRC),是通过在截取锥锥口的高压反应区内注入氦气(He)或氢气(H<sub>2</sub>),通过碰撞反应,可以消除由等离子体及样品基质所带来的干扰,不会损失其它元素的灵敏度,大大提高仪器的信噪比。同时独特的ReflexION三维聚焦离子镜设计和在四级杆前的“S”型离轴预杆设计,可以获得超高的灵敏度,超低的背景信号,同时能很好地去除干扰。

在此基础上,建立了石墨粉垫底碳酸钠-硼酸混合熔剂高温熔融前处理样品,以<sup>103</sup>Rh为内标,一体化碰撞反应池(iCRC)-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素,并采用国家标准参考物质

GBW07403、GBW07405、GBW07427、GBW07429分析验证,获得令人满意的结果。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及工作条件

PlasmaQuant MS 电感耦合等离子体质谱仪(PQ-MS,德国耶拿分析仪器股份公司)。PQ-MS 主要工作参数:射频功率 1 400 W,雾化器流量 1.0 mL/min,冷却气流量 9.0 L/min,辅助气流量 1.5 mL/min,采样锥孔径 1.1 mm,截取锥孔径 0.5 mm,扫描方式为跳峰,测量点/峰为 3 点,扫描次数为 40 次,全数字转换模式检测器,He 流量设为 120 mL/min。

### 1.2 材料和试剂

稀土元素 15 项的混合标准储备溶液(10 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心),铑(1 000 mg/L,国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院),调谐溶(0.010 g/L,包含铍、钴、铟、钍、铊等混合溶液,2% 硝酸介质,德国耶拿分析仪器股份公司);硝酸(BV-Ⅲ),酒石酸(分析纯),无水碳酸钠-硼酸混合熔剂(2+1),国家标准参考物质(GBW07403、GBW07405、GBW07427、GBW07429,均购自河北廊坊地球物理地球化学勘查研究所),高纯氩气(纯度>99.999%,长春氧气厂提供),高纯氮气(纯度>99.999%,抚顺嘉和气体有限公司),LAB-LB-100 超纯水系统(电阻率>18.2 MΩ·cm,长春莱博帕特科技发展有限公司)。

### 1.3 样品制备

准确称取 0.1 g(精确到 0.1 mg)样品于预先铺有 0.5 g 混合熔剂的滤纸上,混匀,放入预先垫上石墨粉的瓷坩埚内。将坩埚放入升温至 850 ℃马弗炉内,熔融 10 min,轻轻取出冷却。将熔块放入预先盛有 15 mL 硝酸(2+8)和适量的酒石酸的烧杯中,加热浸取至熔块完全溶解,定容至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀备用。空白同样品流程一样制备。

#### 1.4 混合标准溶液的制备

稀土混合标准溶液 10 mg/L,逐级稀释,配制成浓度分别为 0.0、1.0、10.0、50、100.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  的标准溶液,介质为硝酸(2%),混匀,上机测定。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 样品前处理注意事项

按照样品制备方法,通过改变混合熔剂的加入量 0.5、1.0、2.0 g,观察测定结果,测定结果均接近标准值,重现性良好。混合熔剂的加入量为 0.5 g 时,样品熔融后,熔块溶解完全,没有发现不溶物。考虑到尽可能降低盐分造成的基本干扰,在确保待测元素完全溶解的情况下,选择混合熔剂的加入量为 0.5 g。

在溶解熔块的过程中,加入一定量的酒石酸,可以促进熔块的溶解,不会影响稀土元素的测定。同时,酒石酸能与多种金属形成稳定的络合物,防止水解,并保持酸性溶液稳定。酒石酸加入量 1.0 g/L。

与传统过氧化钠熔融前处理样品相比,石墨粉垫底碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融前处理样品的优势在于:1)混合熔剂用量少,降低了过程空白;2)加入硼酸后,熔珠形成硼砂熔珠,减少对器皿的侵蚀;3)熔块直接加热浸取至完全溶解,定容,上机测定,简化了操作过程。

#### 2.2 一体化碰撞反应系统优化

##### 2.2.1 碰撞气流量的优化

实验选用 He 气作为碰撞气体。

He 气流量的大小关系到被测元素离子强度和多原子离子干扰的消除程度,其选择原则为:保证对被分析离子灵敏度没有明显的损失情况下尽可能有效地从离子束中除去多原子分子离子。He 气流量过大,虽然消除多原子分子离子干扰程度高,但被测元素灵敏度损失很大;He 气流量过小,虽然被测元素灵敏度较高,但消除多原子分子离子干扰程度差。

**He 气流量优化实验:** 在碰撞模式下,测试 50.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  钨(In)标准溶液,通过改变 He 气的流量 20.0、40.0、60.0、80.0、100、120、140、160 mL/min,以时间为横轴,强度值为纵轴,观察曲线的变化趋势,见图 1。从图 1 中可以看出,1 号线为 $^{115}\text{In}$ (代表被测元素),2 号线为 $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$ (代表多原子分子离子),3 号线为 $^{115}\text{In}/^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$ (代表信噪比),通过改变 He 气的流量, $^{115}\text{In}$  的信号值先升后降, $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$  的信号值一直处于下降趋势,信噪比 $^{115}\text{In}/^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$  是一直处于上升趋势。当 He 气流量大于 120 mL/min 时,虽然信噪比 $^{115}\text{In}/^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$  仍处于上升趋势,

但是曲线波动非常剧烈,原因在于碰撞气 He 加大,导致 $^{115}\text{In}$  的信号值过低,整个测试过程中稳定性变差。因此,He 气碰撞模式下,一般设定流量为 120 mL/min。

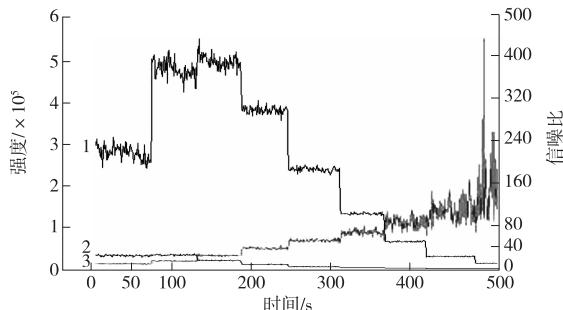


图 1 改变 He 气流量,观察信噪比的变化情况

Figure 1 Change the flow rate of He gas and observe the change of signal-to-noise ratio.

##### 2.2.2 碰撞模式参数优化

He 气碰撞模式下,优化离子透镜的参数:

准备一瓶 10  $\mu\text{g}/\text{L}$  含有 Y 的混合内标和一瓶 5  $\mu\text{g}/\text{L}$  As 标准溶液,打开 He 气钢瓶,调节减压阀的分压表为 1.5 MPa,进入操作软件,设定 He 气流量为 120 mL/min,进样管分别放入两种溶液中,点击自动优化程序。时间大约 20 min,自动优化结束,参数自动更替。优化过程见图 2 和图 3。

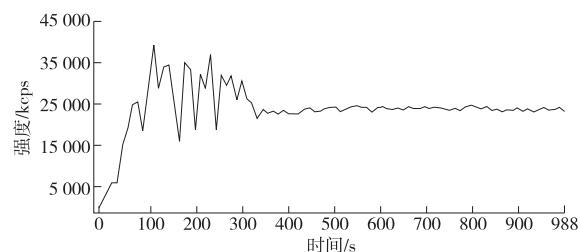


图 2 灵敏度相应曲线

Figure 2 Sensitivity corresponding curve.

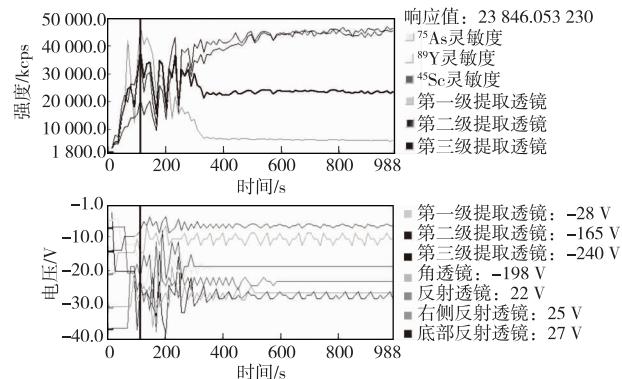


图 3 离子透镜参数变化曲线

Figure 3 Variation curve of ionic lens parameters.

从图2可以看出,随着时间的加长,响应值从刚开始的急剧上升,上下波动,到逐渐趋于平稳;图3中,随着时间的加长,离子透镜的参数变化,从刚开始的剧烈波动到趋于平稳,优化结束。

### 2.3 同位素的选择及质谱干扰校正

在标准模式下,稀土元素测定的质谱干扰主要来自样品基体中的钡及轻、中质量稀土元素氧化物离子对其他中、重质量稀土元素的干扰,尤其是当分析样品中能产生氧化物的元素含量很高而被干扰元素含量又非常低时,必须采取数学公式法校正或化学法分离干扰。稀土元素测定可能存在的主要干扰项见表1。

He气碰撞模式下,自动优化仪器离子透镜参数,使得双电荷和氧化物的产率小于3%。配制可能的干扰元素Ba、La、Ce等一系列标准浓度,上机测定,观察干扰元素对中、重稀土元素的贡献值,并计算干扰校正因子,结果见表1。

表1 稀土测定同位素、丰度及可能存在的主要干扰项

Table 1 Isotope, abundance and major disturbances in rare earth determination

元素	同位素	丰度/%	可能存在的主要干扰	干扰校正因子	元素	同位素	丰度/%	可能存在的主要干扰	干扰校正因子
Y	89	100			Tb	159	100	<sup>143</sup> Nd <sup>16</sup> O	0.001 6
La	139	99.91			Dy	163	24.9	<sup>147</sup> Sm <sup>16</sup> O	0.001 1
Ce	140	88.45			Ho	165	100	<sup>149</sup> Sm <sup>16</sup> O	0.000 3
Pr	141	100			Er	166	33.5	<sup>150</sup> Nd <sup>16</sup> O	0.001 9
Nd	146	17.2			Tm	169	100	<sup>153</sup> Eu <sup>16</sup> O	0.000 1
Sm	147	14.99			Yb	172	21.83	<sup>156</sup> Gd <sup>16</sup> O	0.000 1
Eu	153	52.19	<sup>137</sup> Ba <sup>16</sup> O	0.000 2	Lu	175	97.41	<sup>159</sup> Tb <sup>16</sup> O	0.000 1
Gd	157	15.65	<sup>141</sup> Pr <sup>16</sup> O	0.063 8					
Gd	157	15.65	<sup>140</sup> Ce <sup>17</sup> O	0.011 8					

表2 稀土元素的线性方程、相关系数及方法检出限

Table 2 Linear equation, correlation coefficient and detection limit of rare earth elements

元素	线性范围/(μg·g <sup>-1</sup> )	线性方程	相关系数 r	方法检出限/(μg·g <sup>-1</sup> )	测定下限/(μg·g <sup>-1</sup> )
<sup>89</sup> Y	0.02~100	y=1 548x-20	0.999 7	0.02	0.08
<sup>139</sup> La	0.02~500	y=3 210x-23	0.999 9	0.02	0.08
<sup>140</sup> Ce	0.02~500	y=3725x-55	0.999 9	0.02	0.08
<sup>141</sup> Pr	0.01~100	y=3 830x-53	0.999 8	0.01	0.04
<sup>146</sup> Nd	0.03~100	y=723x-7	0.999 9	0.03	0.12
<sup>147</sup> Sm	0.01~50	y=687x-3	0.999 9	0.01	0.04
<sup>153</sup> Eu	0.01~50	y=2 630x-28	0.999 7	0.01	0.04
<sup>157</sup> Gd	0.02~50	y=658x-12	0.999 9	0.02	0.08
<sup>159</sup> Tb	0.01~50	y=5 840x-3	0.999 9	0.01	0.04
<sup>163</sup> Dy	0.02~50	y=1 333x-17	0.999 8	0.02	0.08
<sup>165</sup> Ho	0.01~50	y=6 355x-53	0.999 7	0.01	0.04
<sup>166</sup> Er	0.01~50	y=2 252x-10	0.999 9	0.01	0.04
<sup>169</sup> Tm	0.01~50	y=7 582x-60	0.999 9	0.01	0.04
<sup>172</sup> Yb	0.02~50	y=1 696x-15	0.999 7	0.02	0.08
<sup>175</sup> Lu	0.01~50	y=4 608x-40	0.999 8	0.01	0.04

### 2.4 线性方程、相关系数和方法检出限

在He气碰撞模式下,测定配制的混合稀土标准溶液,绘制标准曲线,以横轴x表示浓度,纵轴y表示强度,见表2。

按照样品制备方法制备空白溶液11份,上机测定。以3倍标准偏差对应样品的含量计算方法检出限,以10倍标准偏差对应样品的含量计算测定下限。各元素的线性方程、相关系数及方法检出限见表2。

### 2.5 方法准确度和精密度

在He气碰撞模式下,为了验证方法的准确度和精密度,选用国家标准物质GBW07403、GBW07405、GBW07427、GBW07429,按照实验方法制备溶液,平行样品6份,上机测定,分析结果见表3。从表3中可以看出,测定结果与标准值相吻合,相对误差(RE)为0.13%~7.1%,相对标准偏差(RSD)为0.79%~6.6%,满足分析测定的要求。

表 3 标准物质分析结果

Table 3 Analysis results of standard materials( $n=6$ ) $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ 

元素	GBW07403				GBW07405				GBW07427				GBW07429			
	标准值	测定值	RE/%	RSD/%												
<sup>89</sup> Y	15±2	14.9	0.40	2.8	21±3	21.2	0.86	2.6	24.5±0.7	24.2	1.02	0.72	33±2	32.9	0.15	1.6
<sup>139</sup> La	21±2	21.6	2.76	3.4	36±4	36.9	2.50	1.7	34±2	34.2	0.68	1.4	47±2	47.6	1.23	2.6
<sup>140</sup> Ce	39±4	39.6	1.49	1.7	91±10	91.3	0.35	1.4	66±6	65.2	1.15	1.3	93±4	93.2	0.18	2.5
<sup>141</sup> Pr	4.8±0.4	4.92	2.50	1.5	7±1.2	6.99	0.14	1.6	7.9±0.5	7.81	1.14	1.6	10.3±0.8	10.7	3.98	4.1
<sup>146</sup> Nd	18.4±1.7	18.0	2.01	1.7	24±2	24.1	0.37	0.76	30±2	29.9	0.13	1.8	41±2	41.1	0.22	1.8
<sup>147</sup> Sm	3.3±0.2	3.34	1.21	2.0	4±0.4	4.06	1.50	2.1	5.6±0.3	5.63	0.54	2.9	7.8±0.3	7.73	0.90	1.6
<sup>153</sup> Eu	0.72±0.04	0.73	1.39	6.6	0.82±0.04	0.82	0.61	1.9	1.18±0.05	1.17	0.85	0.79	1.56±0.06	1.57	0.64	2.4
<sup>157</sup> Gd	2.9±0.4	2.91	0.34	3.1	3.5±0.3	3.51	0.29	1.6	4.9±0.3	4.89	0.20	1.7	6.8±0.5	6.84	0.59	1.9
<sup>159</sup> Tb	0.49±0.06	0.49	1.02	3.3	0.7±0.1	0.69	1.43	1.5	0.8±0.03	0.82	2.50	1.6	1.08±0.07	1.10	1.85	1.6
<sup>163</sup> Dy	2.6±0.2	2.64	1.54	2.4	3.7±0.5	3.72	0.54	1.9	4.5±0.3	4.52	0.44	3.6	6.2±0.4	6.19	0.16	1.3
<sup>165</sup> Ho	0.53±0.06	0.53	0.75	3.0	0.77±0.08	0.78	1.30	1.5	0.92±0.03	0.90	2.17	0.81	1.23±0.07	1.25	1.63	2.3
<sup>166</sup> Er	1.5±0.3	1.52	1.33	2.3	2.4±0.3	2.44	1.67	1.9	2.57±0.12	2.52	1.95	2.0	3.4±0.2	3.45	1.47	1.0
<sup>169</sup> Tm	0.28±0.05	0.30	7.14	2.3	0.41±0.04	0.41	0.98	3.9	0.4±0.03	1.50	5.0	1.8	0.53±0.04	0.54	1.89	3.7
<sup>172</sup> Yb	1.7±0.2	1.74	2.35	1.8	2.8±0.4	2.77	1.07	1.4	2.6±0.2	2.65	1.92	0.96	3.5±0.2	3.55	1.43	1.7
<sup>175</sup> Lu	0.29±0.02	0.29	1.72	3.4	0.42±0.05	0.42	1.19	3.4	0.41±0.02	0.41	0.98	3.0	0.54±0.02	0.54	0.74	0.79

## 2.6 实际样品分析

在 He 气碰撞模式下, 对实际样品 G-1~G-7 进行测定, 以各样品的测定值绘制球粒陨石归一化的稀土元素配分图, 图中纵坐标中  $\omega_{\text{土壤}}/\omega_{\text{球粒陨石}}$  分别是稀土在土壤和球粒陨石中的质量分数(球粒陨石标准化数据引用 W. V. Boynton, 1984)。

从图 4 可以看出, 实际样品 G-1~G-7, 所含的稀土总量存在的一定的差异, 轻稀土元素的含量高于重稀土, 都具有比较平滑的配分曲线, 且在 Eu 上存在“负峰”异常, 在 Ce 上异常不明显。

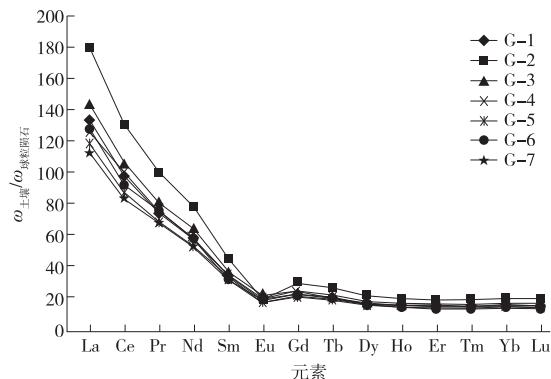


图 4 球粒陨石归一化的稀土元素配分图

Figure 4 Chondrite normalized patterns of REEs.

## 3 结论

建立了石墨粉垫底碳酸钠-硼酸混合熔剂高温熔融前处理样品, 以<sup>103</sup>Rh 为内标, 一体化碰撞反应(iCRC)-电感耦合等离子体质谱仪测定地质样品中稀土元素含量的方法。通过干扰实验, 可以观察到,

在 He 碰撞模式下, 可以很好地消除或减少钡的氧化物对铕的干扰和轻、中稀土氧化物对重稀土的干扰; 通过内标 Rh 的校正, 可以很好地消除基体干扰和校正仪器漂移; 用标准物质验证方法的准确度和精密度, 相对误差为 0.13%~7.1%, 相对标准偏差为 0.79%~6.6%, 测定结果与标准值相吻合, 满足分析测试的要求; 对实际样品分析, 通过绘制球粒陨石归一化的稀土元素分布图, 都具有平滑的配分曲线, 且在 Eu 上存在“负峰”异常, 证明测定结果是合理可信的。

## 参考文献

- [1] 杜芳艳. 3-噻唑偶氮-5-氨基苯酚分光光度法测定铝矿石中稀土总量[J]. 冶金分析, 2007, 27(1): 64-66.  
DU Fangyan. Spectrophotometric determination of total rare earths in aluminum ore with 3-thiazolylazo-5-amino phenol[J]. Metallurgical Analysis, 2007, 27(1): 64-66.
- [2] 吴石头, 王亚平, 孙德忠, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中 15 中稀土元素-四种前处理方法的比较[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 12-19.  
WU Shitou, WANG Yaping, SUN Dezhong, et al. Determination of 15 rare earth elements in rare earth ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: a comparison of four different pretreatment methods[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(1): 12-19.
- [3] 刘晓杰, 郝茜, 金文莉, 等. ICP-AES 法测定钕铁硼废料中稀土总量[J]. 稀土, 2014, 35(2): 88-91.

- LIU Xiaojie, HAO Qian, JIN Wenli, et al. Determination of total rare earth content in NdFeB waste by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Chinese Rare Earths, 2014, 35(2): 88-91.
- [4] 周国兴,刘玺祥,崔德松.碱熔 ICP-MS 法测定岩石样品中稀土等 28 种金属元素[J].质谱学报,2010,31(2):120-124.
- ZHOU Guoxing, LIU Xixiang, CUI Desong. Determination of 28 elements including rare earth elements by ICP-MS in alkali melted rock sample[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2010,31(2):120-124.
- [5] 孙朝阳,杨凯,代小吕,等.电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)法测定岩石中的稀土元素[J].中国无机分析化学,2015,5(4):48-52.
- SUN Chaoyang, YANG Kai, DAI Xiaolv, et al. Determination of rare earth elements in rock by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015,5(4):48-52.
- [6] 黄凤妹.微波消解-电感耦合等离子体质谱法检测土壤中 16 中稀土元素[J].中国无机分析化学,2012,2(1): 43-46.
- HUANG Fengmei. Determination of 16 rare earth elements in soil by microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2012,2(1):43-46.
- [7] 王佩佩,李霄,宋伟娇.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素[J].分析测试学报,2016,35(2):235-240.
- WANG Peipei, LI Xiao, SONG Weijiao. Determination of rare elements in geological samples by ICP-MS using microwave digestion[J]. Journal of Analytical Testing, 2016,35(2):235-240.
- [8] 石筱苑.碰撞反应池-ICP-MS 同时测定地下水稀土元素[J].四川环境,2018,37(4):29-34.
- SHI Xiaopeng. Simultaneous determination of seventeen rare earth elements in groundwater by collision reaction cell ICP-MS [J]. Sichuan Environment, 2018, 37 (4): 29-34.
- [9] 章连香,冯先进.八级杆碰撞/反应池(ORS)-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定复杂矿物中的稀土元素[J].中国无机分析化学,2017,7(2):22-26.
- ZHANG Lianxiang, FENG Xianjin. Determination of rare elements in complex minerals by octopole reaction system (ORS)-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2017,7(2):22-26.
- [10] 戴雪峰,蒋宗明,杨利华.电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)法测定铜铅锌矿中稀土元素[J].中国无机分析化学,2016,6(1):26-29
- DAI Xuefeng, JIANG Zongming, YANG Lihua. Determination of rare earth elements in copper, lead, and zinc ores by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2016,6(1):26-29.
- [11] 李小莉,张勤.粉末压片-X 射线荧光光谱法测定土壤、水系沉积物和岩石样品中 15 种稀土元素[J].冶金分析,2013,33(7):35-40.
- LI Xiaoli, ZHANG Qin. Determination of fifteen rare earth elements in soil, stream and sediment and rock samples by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(7):35-40.
- [12] 袁静,沈加林,刘建坤,等.高能偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪测定地质样品中稀土元素[J].光谱学与光谱分析,2018(2):582-589.
- YUAN Jing, SHEN Jialin, LIU Jiankun, et al. Determination of rare earth elements in geological samples by high -energy polarized energy-dispersive X-Ray fluorescence spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018(2):582-589.
- [13] 刘虎生,邵宏翔.电感耦合等离子体质谱技术与应用[M].北京:化学工业出版社. 2005:113-122
- LIU Husheng, SHAO Hongxiang. Inductively coupled plasma mass spectrometry and application [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2005:113-122.
- [14] 胡圣虹,林守麟,刘勇胜,等.电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素的基体效应及多原子离子干扰的校正研究[J].高等学校化学学报,2000, 21(3):368-372.
- HU Shenghong, LIN Shoulin, LIU Yongsheng, et al. Studies on the calibration of matrix effects and polyatomic ion for rare earth elements in geochemical samples by ICP-MS[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2000,21(3):368-372.