

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2024.04.011

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 测定高钨基体样品中稀土元素的含量

汤地生^{1,2} 杨婉晴^{1,2} 张宇¹ 敖朵朵^{1,2} 郑腾飞^{1,2}
孙益坚^{1,2} 靳兰兰³ 柯于球^{1,2*}

- 江西理工大学 市场监管重点实验室(稀土产品检测与溯源),江西赣州 341000;
- 江西理工大学 化学化工学院,江西赣州 341000;
- 中国地质大学(武汉) 生物地质与环境地质国家重点实验室,武汉 430074)

摘要 准确测定钨矿和钨酸盐晶体等高钨基体样品中稀土元素的含量有助于开展矿床地球化学特征研究及钨酸盐激光晶体材料的制备和性质研究。在采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定高钨基体样品时,为了考察高钨及高含量阳离子等基体组成对分析结果的影响,针对 Na_2WO_4 、 CaWO_4 、 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 、 MnWO_4 和 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ 等高钨基体样品,采用硝酸和氢氟酸高压密闭消解,加入稀土元素并用 2% HNO_3 溶液稀释定容配制稀土元素浓度为 1 ng/g 的基体匹配标准溶液;同时,直接用 2% HNO_3 溶液配制稀土元素浓度相同的非基体匹配标准溶液以对比两种基体溶液中稀土元素的相对灵敏度系数(RSCs)差异。结果显示,基体匹配溶液与 2% HNO_3 溶液中稀土元素的 RSCs 相对偏差小于 15%,表明基体效应的影响可以忽略不计。进而,为了准确测定常见高钨基体样品中稀土元素的含量,建立了基于 ICP-MS 的高钨基体样品中稀土元素准确定量分析方法,方法线性关系好($R^2 > 0.9997$),检出限低(0.5~27.9 pg/g),准确度理想(相对误差-6.2%~10.7%)。用来测定钨酸钙单晶实际样品中稀土元素的含量,并将其与基体匹配法的测定结果进行比对,结果显示,两者大部分元素相对偏差为 0.80%~12.8%,说明所建立的分析方法可靠,能用于定量测定高钨基体样品中稀土元素的含量。

关键词 电感耦合等离子体质谱法;稀土元素;高钨基体样品

中图分类号:O657.63 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2024)04-0457-07

Determination of Rare Earth Elements in High Tungsten-bearing Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

TANG Disheng^{1,2}, YANG Wanqing^{1,2}, ZHANG Yu¹, AO Duoduo^{1,2},
ZHENG Tengfei^{1,2}, SUN Yijian^{1,2}, JIN Lanlan³, KE Yuqiu^{1,2*}

收稿日期:2023-07-15 修回日期:2023-12-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(42363002);江西省自然科学基金资助项目(20232BAB203065);市场监管重点实验室(稀土产品检测与溯源)开放研究基金资助项目(TTREP2022YB03)

作者简介:汤地生,男,学生。E-mail:TLC009@163.com

* 通信作者:柯于球,男,副教授,主要从事(LA)-ICP-MS 方法学研究。E-mail:keyuqiu@cug.edu.cn

引用格式:汤地生,杨婉晴,张宇. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定高钨基体样品中稀土元素的含量[J]. 中国无机分析化学,2024,14(4):457-463.

TANG Disheng, YANG Wanqing, ZHANG Yu, et al. Determination of Rare Earth Elements in High Tungsten-bearing Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(4): 457-463.

(1. Key Laboratory of Testing and Tracing of Rare Earth Products for State Market Regulation,

Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China;

3. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, School of Earth Sciences,

China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract Accurate determination of rare earth elements (REEs) in high tungsten-bearing samples is significant for geochemistry research and synthesis of high-performance tungstate laser crystals. In order to investigate the influence of matrix compositions including high tungsten and high content of cations, on the results obtained by the inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), several high tungsten-bearing samples such as Na_2WO_4 , CaWO_4 , $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, MnWO_4 and $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ were digested by HNO_3 and HF, were doped with REEs and diluted by 2% HNO_3 solution. It was treated as the matrix-matched solutions, and the relative sensitivity coefficients (RSCs) of REEs in which were compared with those in the non-matrix-matched solutions (i. e., 2% HNO_3 only doped with REEs). No obvious difference of RSCs was found among these solutions with relative deviation less than 15%, which indicated that the influence of matrix effects induced by high tungsten and high content of cations in high tungsten-bearing samples was negligible. Then, a methodology for accurate determination of REE contents by ICP-MS was developed with good liner relationship ($R^2 > 0.9997$), low detection limit (0.5–27.9 pg/g) and desirable accuracy (relative error: -6.2%–10.7%). It was further used to determine the REE contents in the real CaWO_4 single crystals. The results were close to those determined by matrix-matched ICP-MS with relative deviation of 0.80%–12.8%. It demonstrates that the proposed method can be used to accurately determine REE contents in the high tungsten-bearing samples.

Keywords ICP-MS; rare earth element; high tungsten-bearing sample

稀土元素 (REEs) 包括 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 和同族的 Sc、Y 以及放射性的 Pm, 共 17 种元素, 其中, 基于前 14 种稀土元素的含量而计算、绘制得到的稀土配分曲线可以用于开展地质样品溯源等研究, 是一组非常实用的地球化学示踪剂^[1]。例如, DING 等^[2] 研究表明湖南黄沙坪钨钼铅锌矿床白钨矿的稀土配分曲线与其围岩 (花岗斑岩) 一致, 从而揭示其成矿物质来源于花岗斑岩。又如, 赣南地区黑钨矿中稀土元素的球粒陨石标准化配分曲线表现出重稀土元素富集、轻稀土元素亏损的向左倾斜的“躺椅式”特点, 具有强烈的 Eu 负异常^[3], 因此, 可以通过测定地质样品中稀土元素的含量及其配分曲线, 从而开展溯源研究, 但其前提是准确测定地质样品中稀土元素的含量。

电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 具有灵敏度高、检出限低、多元素同时检测等优点^[4-9], 已经广泛用于地质、环境、冶金、材料、食品、农业等样品中微量元素的定量分析。UCHINO 等^[10] 采用 ICP-MS 定量测定了沉积物中 14 种稀土元素的浓度; LI 等^[11] 采用该方法准确测定了高盐地下水中超痕量稀土元素浓度; HE 等^[12] 在传统 ICP-MS 的基础上, 建立雾

膜介质阻挡放电样品引入技术, 成功测定天然水体中 16 种稀土元素的浓度。这些研究表明, 针对基体复杂的样品, 需要考察基体效应的影响并采取必要措施予以扣除, 以实现复杂样品中微量元素的准确测定。

常见的高钨基体样品有白钨矿、黑钨矿和人工合成的钨酸盐激光晶体等, 其中, 钨酸盐矿物中的稀土元素的含量和分布等理化指标常被当作地球化学示踪剂, 用于开展矿床地球化学研究^[13]; 钨酸盐激光晶体中的稀土元素则起着激活离子的作用, 其含量对激光晶体的光学性能起着关键作用^[14], 因此, 需要准确测定这些高钨基体样品中稀土元素的含量。但是, 高钨基体样品在样品前处理中常会产生 WO_3 沉淀; 此外, 溶液中溶解的高含量高价态 WO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Y^{3+} 等离子均不同于常规的稀酸基体溶液, 易因空间电荷效应等基体效应^[15] 而对 ICP-MS 分析结果产生影响。因此, 需要考察高钨基体以及高含量高价态阳离子对稀土元素 ICP-MS 分析结果的影响。

本文基于电感耦合等离子体质谱法建立了高钨基体样品中 Sc、Y 和 La~Lu (不含 Pm) 共 16 种稀

土元素的定量分析方法,对比考察了高钨基体与2% HNO₃基体溶液之间稀土元素的相对灵敏度系数差异以及高含量阳离子的影响,建立准确可靠的分析方法并考察其分析性能,进而准确测定实际样品中稀土元素的含量。

1 实验部分

1.1 主要仪器

电感耦合等离子体质谱仪(Perkin Elmer NexION 1000G)采用调谐液(Be、Ce、Fe、In、Li、Mg、Pb和U混合溶液,1 ng/g)将仪器调至最佳状态(Be元素强度>4 500 cps,In元素强度>80 000 cps,U元素强度>60 000 cps,氧化物产率≤2.5%,双电荷离子产率≤3%),稀土氧化物等质谱干扰采用仪器自带Syngistix软件予以扣除,实验以In(100 ng/g)为内标监测仪器信号漂移,ICP-MS主要仪器参数见表1。

表1 ICP-MS主要操作条件

Table 1 Main operating parameters of ICP-MS

Parameters	Values
RF power/W	1 600
Auxiliary gas(Ar) flow rate/ (L·min ⁻¹)	1.2
Plasma gas(Ar) flow rate/ (L·min ⁻¹)	15
Nebulizer gas(Ar) flow rate/ (L·min ⁻¹)	0.98
Dwell time/ms	50
Replicate read times	3
Measured isotopes	⁴⁵ Sc, ⁸⁹ Y, ¹¹⁵ In, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, and ¹⁷⁵ Lu

1.2 试剂与样品

实验所用的硝酸(AR)和氢氟酸(AR)购自西陇科学股份有限公司,经亚沸蒸馏制得高纯硝酸和氢氟酸。超纯水(18.2 MΩ·cm)由上海和泰超纯水机(HHitech)制备并用于配制溶液。Sc、Y和La~Lu(不含Pm)单元素标准溶液(1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心)用于制备混合标准溶液(0、0.1、1.0和10 ng/g)。内标溶液(100 ng/g)由In单元素标准溶液(1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心)稀释制得。碳酸钙(AR)、WO₃(AR)、Na₂CO₃(AR)、MnO(AR)、FeO(AR)等化学试剂购自西陇科学股份有限公司,Y₂O₃(>99.999%)购自阿拉丁生化科技股份有限公司,钨矿石国家标

准物质(GBW07241)购自赣州有色冶金研究院,稀土元素掺杂钨酸钙单晶由实验室内部制得。

1.3 样品前处理与测试

样品在105℃烘箱中干燥2h后置于硅胶干燥器中冷却、保存备用。实验采用KE等^[16-18]报道的高压密闭消解法溶解样品,具体为:称取粉末样品50mg置于聚四氟乙烯内胆,滴加2滴超纯水润湿,然后依次加入1mL高纯硝酸和1mL高纯氢氟酸,将聚四氟乙烯内胆放入钢套中,于烘箱中190℃加热48h;冷却后将聚四氟乙烯内胆置于电热板上,在115℃条件下加热至样品溶液至湿盐状,再加入1mL高纯硝酸,继续蒸至湿盐状;继续加入3mL30%硝酸,装入钢套并于烘箱中190℃加热12h;冷却后,将溶液转移至聚乙烯(PE)瓶内,并用2%硝酸定容至100g,摇匀待测。基体匹配标准溶液的配制方法为:根据钨酸钠、钨酸铋钠、钨酸钙、钨酸锰、钨酸铁锰的化学式及理论质量(50mg)计算得到各种药品的用量,准确称取并按实验方法消解配成溶液,分别移取含Na、Na+Y、Ca、Mn、Mn+Fe五种阳离子溶液1g至PE瓶中,加入0.1g配制好的1μg/g的混合稀土标准母液,用2% HNO₃溶液定容至100g,即可制得加标浓度为1ng/g的基体匹配标准溶液。

2 结果与讨论

2.1 基体匹配法和非基体匹配法对比实验

为了考察高钨基体溶液中基体效应对ICP-MS分析结果的影响,实验对比探讨了高钨基体溶液和2% HNO₃基体溶液中16种稀土元素的相对灵敏度系数(RSCs)。如图1(a)和1(b)所示,无论稀土元素加标浓度为1或10ng/g,高钨基体溶液中稀土元素的相对灵敏度系数普遍略高于2% HNO₃基体溶液。采用公式(1)定量计算两者之间的差异:

$$D_r = \frac{\text{Abs}(a-b)}{(a+b)/2} \times 100\% \quad (1)$$

式中 D_r 表示两者之间的相对偏差,%;Abs表示取绝对值, a 和 b 分别为高钨基体溶液和2% HNO₃基体溶液中稀土元素的相对灵敏度系数,cps/(ng·g⁻¹)。

从图1(c)可以看出,除了个别元素(Dy、Ho和Er)的 D_r 值略高于15%,其他稀土元素的 D_r 值基本小于15%,说明高钨基体溶液和2% HNO₃基体溶液中16种稀土元素的相对灵敏度系数差异并不明显,基体效应的影响可忽略不计。

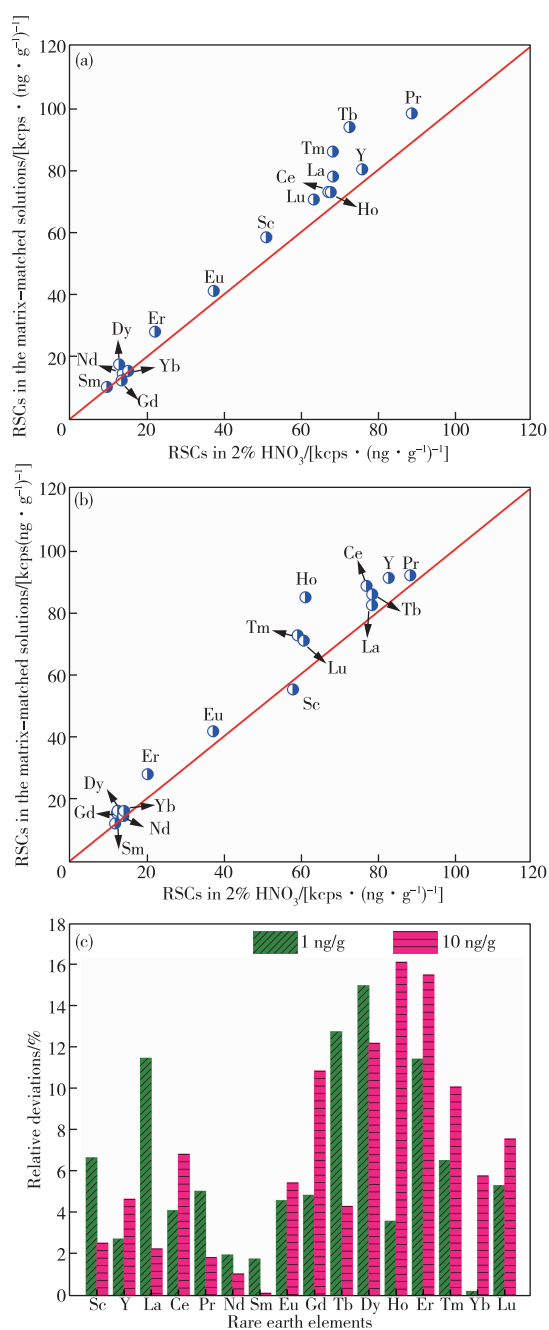


图1 高钨基体溶液和2% HNO₃基体溶液中稀土元素相对灵敏度系数对比图:(a)稀土元素浓度1 ng/g;(b)稀土元素浓度10 ng/g;(c)两种基体溶液中相对灵敏度系数之间的相对偏差

Figure 1 Comparative histogram of REE relative sensitivity coefficients between the high tungsten-bearing sample solution and 2% HNO₃ solution:(a)REE concentration 1 ng/g;(b)REE concentration 10 ng/g;(c)Relative deviation of RSCs between two solutions.

针对各类钨酸盐样品,实验还考察了高含量阳离子等基体对 ICP-MS 分析结果的影响。实验以钨酸钠、钨酸钪钠激光晶体、白钨矿(钨酸钙)、钨锰矿(钨

酸锰)和黑钨矿(钨酸铁锰)为预期实际样品,分别配制了与预期实际样品基体组成相近的含 Na、Na+Y、Ca、Mn 和 Mn+Fe 等阳离子的溶液,并考察了高含量阳离子基体对稀土元素(加标浓度为 1 ng/g)的信号响应的影响。需要说明的是,由于钨酸钪钠样品中 Y 作为高含量的基体元素,因此没有用 ICP-MS 予以测试;此外,钨酸钪钠基体匹配溶液中 La 的相对灵敏度系数明显高于其他基体的溶液,其原因可能是溶液配制过程中不慎引入了 La 污染。除此之外,如图 2 所示,五种高含量阳离子溶液与 2% HNO₃ 基体溶液中稀土元素的相对灵敏度系数差异不明显,表明这些常见高钨基体样品中 Na⁺、Ca²⁺、Mn²⁺、Fe³⁺ 和 Y³⁺ 等阳离子并没有对稀土元素产生明显的基体效应影响,测定钨酸钠、钨酸钪钠激光晶体、白钨矿、钨锰矿或黑钨矿等高钨基体实际样品时,阳离子对 ICP-MS 分析结果的影响可忽略不计。

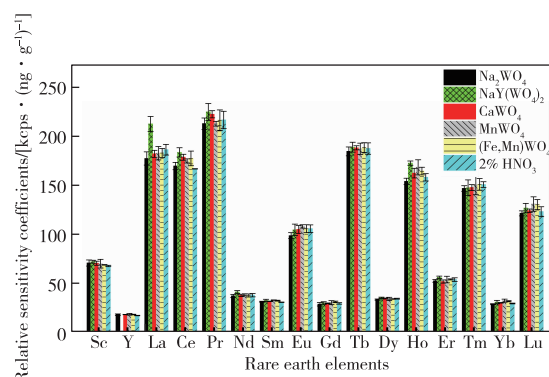


图2 高含量阳离子溶液及2% HNO₃溶液中稀土元素的相对灵敏度系数对比(n=3)

Figure 2 Comparative histogram of REE relative sensitivity coefficients between the high content cationic solution and 2% HNO₃ solution(n=3).

2.2 分析性能

为了准确测定高钨基体样品中稀土元素的含量,需要建立准确可靠的分析方法。本文采用标准曲线法,分别配制 0、0.1、1.0 和 10 ng/g 浓度的稀土元素混合标准溶液,以标准溶液浓度为横坐标,以 ICP-MS 测得稀土元素的信号强度(cps)为纵坐标,绘制各稀土元素的标准曲线。从标准曲线的性能参数(表 2)可以看出,各稀土元素的线性关系良好,线性相关系数(R^2)大于 0.999 7;此外,平行测定空白溶液(2% HNO₃ 溶液)9 次,根据测得的空白溶液信号强度的标准偏差(SD)以及标准曲线方程斜率(k),利用式(2)计算出各元素的检出限(LOD)^[19-20]:

$$LOD = 3SD/k \quad (2)$$

从表 2 中可以看出,稀土元素的检出限在 0.5~27.9 pg/g。由此可见,本文建立的稀土元素分析方法线性关系好,检出限低,可以用于测量高钨基体样品中超痕量(pg/g 级别)稀土元素的含量。

表 2 本文分析方法的分析性能

Elements	Calibration curve equations	R^2	LOD/(pg · g ⁻¹)
Sc	$y=60104x-4294$	0.999 96	27.9
Y	$y=85460x-2574$	0.999 97	4.7
La	$y=81147x-4747$	0.999 91	6.4
Ce	$y=79576x-3847$	0.999 89	1.7
Pr	$y=90938x+1568$	0.999 99	1.7
Nd	$y=14504x+176$	1.000 0	7.2
Sm	$y=12361x-876$	0.999 77	2.6
Eu	$y=38344x+1130$	1.000 0	0.8
Gd	$y=12737x-781$	0.999 85	1.6
Tb	$y=81035x-2357$	0.999 98	1.6
Dy	$y=12948x+448$	0.999 98	2.4
Ho	$y=62774x+4652$	0.999 85	0.7
Er	$y=20905x+1363$	0.999 88	2.2
Tm	$y=60569x+6137$	0.999 72	0.5
Yb	$y=14671x+673$	0.999 89	3.6
Lu	$y=62447x+2539$	0.999 96	0.7

为了考察本文所建立分析方法的准确度,实验以钨矿石国家标准物质(GBW 07241)为质控样,采用本文建立的分析方法测定了该样品中 14 种稀土元素(Sc、Y 和 Pm 未检出)的含量,测试结果及标准值如表 3 所示。从表 3 可以看出,测试结果与标准值接近,相对误差在 -6.2%~10.7%,说明测试结果准确,本文建立的分析方法准确度可靠。

表 3 采用本文所建立的分析方法测得 GBW 07241 中稀土元素的含量

Elements	Measured values	Certified values	Relative errors ^①
Sc	-	5.4±0.6	
Y	-	128±27	
La	24.9	23.7±0.2	5.06
Ce	59.7	60.3±1.8	-1.00
Pr	8.1	7.9±0.6	2.53
Nd	33.4	32.9±2.2	1.52
Sm	12.7	12.5±0.8	1.60
Eu	0.15	0.16±0.03	-6.25
Gd	15.4	14.8±0.3	4.05
Tb	3.4	3.3±0.2	3.03
Dy	22.2	20.7±1.1	7.25
Ho	4.5	4.5±0.2	0.00
Er	14.2	13.1±0.9	8.40
Tm	2.4	2.2±0.2	9.09
Yb	16.5	14.9±1.0	10.74
Lu	2.4	2.4±0.2	0.00

Note: ^① the unit is %, the same below.

2.3 钨酸钙单晶中稀土元素浓度

采用本文所建立的分析方法测定了稀土元素掺杂钨酸钙单晶中 Y 和 La~Lu(不含 Pm)共 15 种稀土元素的含量,结果如表 4 所示。由于实际样品真实浓度未知,所以实验以基体匹配法测定的结果为参照标准来评估实际样品测试结果的准确度,结果显示,除了 Nd(18.4%)、Dy(21.4%)、Ho(16.8%)和 Er(27.6%)之外,实验测定的结果与基体匹配法测定结果接近,两者相对偏差为 0.80%~12.8%,说明本文所建立的分析方法可靠,能用于准确测定高钨基体样品中稀土元素的含量。

表 4 两种方法测定钨酸钙单晶实际样品中稀土元素的含量

Elements	The proposed method	Matrix-matched method	Relative deviations ^①
Y	17.5±0.0	17.7±1.5	0.80
La	14.0±1.9	15.4±2.9	9.8
Ce	16.7±2.6	15.3±0.3	8.5
Pr	19.0±2.8	19.3±2.6	1.8
Nd	20.7±2.8	24.9±2.5	18.4
Sm	24.5±4.3	24.4±1.4	0.52
Eu	31.6±3.6	27.8±0.1	12.8
Gd	28.8±0.2	27.4±5.1	5.1
Tb	22.7±1.5	22.1±0.5	2.5
Dy	24.4±0.5	19.7±2.8	21.4
Ho	22.2±2.1	18.7±2.2	16.8
Er	21.1±1.0	16.0±1.1	27.6
Tm	17.0±0.6	15.3±2.4	10.6
Yb	13.4±0.3	14.6±1.1	8.6
Lu	9.6±1.1	9.3±0.4	2.8

3 结论

实验表明,高钨基体样品中钨酸盐及高含量阳离子等基体的存在对稀土元素相对灵敏度系数的影响不明显,相较于 2% HNO₃ 溶液中稀土元素的相对灵敏度系数,两者相对偏差基本小于 15%。基于此,本文以 2% HNO₃ 为基体,配制了非基体匹配标准溶液并建立了标准曲线法,其线性相关系数 R^2 大于 0.999 7,检出限在 0.5~27.9 pg/g;以钨矿石国家标准物质 GBW 07241 为质控样考察其准确度,测试值与标准值的相对误差基本在 -6.2%~10.7%,说明该方法准确可靠。将该方法用于钨酸钙单晶实际样品分析,测得稀土元素的含量与基体匹配法结果相当,两者大部分元素相对偏差为 0.80%~12.8%,说

明本文所建立的分析方法可靠,能用于准确测定高钨基体样品中稀土元素的含量。

参考文献

- [1] ZHANG Y, MA D S, GAO J F. Origin and evolution of ore-forming fluids in a tungsten mineralization system, Middle Jiangnan Orogenic Belt, South China: constraints from In-Situ LA-ICP-MS analyses of scheelite[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 127: 103806. DOI: 10. 1016/j. oregeorev. 2020. 103806.
- [2] DING T, MA D S, LU J J, et al. Mineral geochemistry of granite porphyry in huangshaping polymetallic deposit, Southern Hunan province, and its implications for metallogensis of skarn scheelite mineralization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2017, 33(3): 716-728.
- [3] YANG H, ZHANG Z, PENG J T, et al. Metal source and wolframite precipitation process at the Xihuashan Tungsten Deposit, South China: insights from mineralogy, fluid inclusion and stable isotope [J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 111: 102965. DOI: 10. 1016/j. oregeorev. 2019. 102965.
- [4] YANG Z P, JACKSON S E, CABRI L J, et al. Quantitative determination of trace level(ng/g) contents of rhodium and palladium in copper-rich minerals using LA-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(3): 534-547.
- [5] GUO W, HU S H, WANG X J, et al. Application of ion molecule reaction to eliminate WO interference on mercury determination in soil and sediment samples by ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(6): 1198-1203.
- [6] 张鹏鹏, 胡梦颖, 徐进力, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法工作参数对灵敏度和氧化物干扰的实验研究[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(4): 396-406.
- ZHANG Pengpeng, HU Mengying, XU Jinli, et al. Study on the interference of ICP-MS operating parameters on sensitivity and oxide[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(4): 396-406.
- [7] XU Q, GUO W, JIN L L, et al. Determination of cadmium in geological samples by aerosol dilution ICP-MS after inverse aqua regia extraction[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(9): 2010-2016.
- [8] 孙孟华, 金倩, 陈庆芝, 等. 半密闭酸溶-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定化探样品中的铬、镍、铜、锌、镉、铅等 6 种重金属[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(4): 318-325.
- SUN Menghua, JIN Qian, CHEN Qingzhi, et al. Determination of chromium, nickel, copper, zinc, cadmium, lead in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) with semi-closed acid solution [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(4): 318-325.
- [9] GUO W, HU S H, ZHANG J Y, et al. Soil monitoring of arsenic by methanol addition DRC-ICP-MS after boiling aqua regia extraction[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(10): 2076-2080.
- [10] UCHINO T, EBHARA M, FURUTA N. Determination of rare-earth elements in precambrian sediments at ISUA by inductively-coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1995, 10(1): 25-30.
- [11] LI Y T, GUO W, WU Z W, et al. Determination of ultra-trace rare earth elements in high-salt groundwater using aerosol dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after iron hydroxide coprecipitation [J]. *Microchemical Journal*, 2016, 126: 194-199.
- [12] HE Q, WANG X X, HE H J, et al. A feasibility study of rare-earth element vapor generation by nebulized film dielectric barrier discharge and its application in environmental sample determination[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(3): 2535-2542.
- [13] NIE L Q, WANG F Y, WHITE N C, et al. Scheelite trace element compositions: a robust new tool for mineral exploration [J]. *Ore Geology Reviews*, 2023, 155: 105338. DOI: 10. 1016/j. oregeorev. 2023. 105338.
- [14] KOROBEISHCHIKOV N G, NIKOLAEV I V, ATUCHIN V V, et al. Quantifying the surface modification induced by the argon cluster ion bombardment of $KGd(WO_4)_2$: Nd single crystal [J]. *Materials Research Bulletin*, 2023, 158: 112082. DOI: 10. 1016/j. materresbull. 2022. 112082.
- [15] 孔会民, 董更福, 王景凤, 等. 集体分离-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定精铋中 10 种杂质元素[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(3): 71-74.
- KONG Huimin, DONG Gengfu, WANG Jingfeng, et al. Determination of ten impurity elements in refined bismuth by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with separating matrix [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(3): 71-74.
- [16] KE Y Q, ZHOU J Z, YI X Q, et al. Development of REE-Doped $CaWO_4$ single crystals as reference materials for in situ microanalysis of scheelite via LA-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(5): 886-895.

- [17] ZHANG Y, YOU S Y, TAN F W, et al. Preliminary characterisation of new reference materials (CaW-0, CaW-1 and CaW-3) for microanalysis of rare earth elements in scheelite by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2023. Doi:10.1111/ggr.12523.
- [18] 付宇, 孙晓明, 熊德信. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法对白钨矿中稀土元素的原位测定[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(6):875-882.
- FU Yu, SUN Xiaoming, XIONG Dexin, et al. In-situ determination of rare earth elements in scheelite by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(6):875-882.
- [19] DENG H, XU H, ZHOU J Z, et al. Multi-element imaging of urinary stones by LA-ICP-MS with a homogeneous co-precipitation CaC_2O_4 -matrix calibration standard[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2023, 415:1751-1764.
- [20] LONGERICH H P, JACKSON S E, GUNTHER D. Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 11:899-904.