

doi:10.3969/j.issn.2097-0013.2022.04.013

全自动石墨消解-电感耦合等离子体质谱法测定 岩石样品中稀土元素

曾美云, 何启生, 邵鑫, 杨小丽

ZENG Mei-Yun, HE Qi-Sheng, SHAO Xin, YANG Xiao-Li

中国地质调查局武汉地质调查中心(中南地质科技创新中心), 湖北 武汉 430205
Wuhan Center, China Geological Survey (Central South China Innovation Center for Geosciences),
Wuhan 430205, Hubei, China

摘要:本文建立了以全自动石墨消解仪消解样品,“加酸-消解-赶酸-定容-摇匀”全程用软件控制,以Rh、Re为内标,电感耦合等离子体质谱法测定岩石中La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 15种稀土元素含量的方法。对岩石国家一级标准物质GBW07103、GBW07104、GBW07105、GBW07108、GBW07109、GBW07110、GBW07112、GBW07122进行方法酸用量、方法精密度、准确度和检出限的测试研究。结果表明:按照消解程序消解的上述岩石国家标准物质,各元素测定值与标准值一致,相对标准偏差在0.98%~4.41%之间,方法精密度优于常用的电热板消解法,方法精密度、准确度和检出限满足地质矿产实验测试质量管理规范的要求,该方法用酸量较少,自动化程度高,可应用于批量样品的测试。

关键词:全自动石墨消解;电感耦合等离子体质谱法;岩石;稀土元素

中图分类号:P59;O657.63

文献标识码:A

文章编号:2097-0013(2022)04-0708-07

Zeng M Y, He Q S, Shao X and Yang X L. 2022. Determination of Rare Earth Elements in Rock by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Automatic Graphite Digestion. *South China Geology*, 38(4): 708–714.

Abstract: A new automatic graphite digestion method was developed to measure 15 rare earth elements in rock samples with inductively coupled plasma mass spectrometry, including La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y. The whole process consists of acid injection, sample digestion, acid removal, precise dilution and mixture, which is controlled by software thoroughly with Rh and Re as internal standards. The effects of acid dosage, as well as the precision, accuracy and detection limit of the method have been studied with national rock standard materials GBW07103, GBW07104, GBW07105, GBW07108, GBW07109, GBW07110, GBW07112, GBW07122. The results show that, when the rock samples have been digested according to the digestion procedure, the measured values were consistent with the certified values, and the RSD of components in samples ranged from 0.98% to 4.41%. The precision of the method is better than that of the traditional electric plate digestion method. The precision, accuracy and detection limit of the method meet the requirements of the specification of testing quality management for geological laboratories.

收稿日期:2022-4-18;修回日期:2022-9-18

基金项目:科技部第二次青藏高原综合科学考察研究项目(2021QZKK0302);中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心开放基金(PMGR202012)

第一作者:曾美云(1981—),女,硕士,正高级工程师,主要从事岩石矿物分析及标准化研究,E-mail: 40660588@qq.com

This method requires less acid dosage and provides a high degree of automation, therefore can be applied to batch sample testing.

Key words: automatic graphite digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; rock; rare earth elements

稀土元素常被作为地球化学示踪剂,其在地质体中的含量可以指示成岩、成矿的规律和机理,用于探究地球形成与演化的过程(樊连杰等,2016;周云等,2017;赵彦彦等,2019;李坤等,2020),同时,稀土被列入国家24种战略性矿产,是矿产资源宏观调控和监督管理的重点对象,对保障国家经济安全和国防安全起着至关重要的作用(翟明国等,2019;刘文浩等,2021)。因此,建立快速、准确地测定地质样品中稀土元素含量的方法非常重要。

目前,地质样品中稀土的测定方法以电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)(董龙腾等,2022;辛文彩等,2022;刘闰等,2022;杨惠玲等,2022)居多,由于ICP-MS以溶液形式进样,对于岩石、土壤等复杂地质样品建立合适的前处理是确保测试结果准确可靠的关键。地质样品中稀土元素测定前处理方法主要有混合酸敞开消解法(李鹰等,2016;王斌等,2022;曾江萍等,2022)、封闭酸溶法(于亚辉等,2019;程祎等,2020)、碱熔法(刘立平等,2018;周凯红等,2022)、微波消解法(尹庆红等,2019;王贵超等,2021)、偏硼酸锂熔融法(门倩妮等,2020;李黎等,2022)和全自动石墨消解法。混合酸敞开电热板法因设备简单易操作、是最常用的方法(岩石矿物分析编委会,2011),但该方法试剂用量大,且消解过程中产生大量的酸雾,对环境污染大,易对实验人员造成危害。封闭酸溶法的优点是试剂用量较少,相应的环境污染少,但消解流程繁琐,耗时过长。碱熔法和偏硼酸锂熔融法能有效分解复杂地质样品,但消解后的溶液盐度增大,会造成基体效应,不利于质谱的测量(吴葆存等,2016),虽可通过沉淀分离或离子交换将稀土元素与基体较好地分离,但该方法工序繁琐、流程长,不适用于大批量样品分析测定。微波消解法是一种高效的样品前处理方法,因是密闭体系,具有用酸量较少,待测元素不易损失和污染等优点,但微波消解后的消解液仍需赶酸仪等设备来进行排酸处理,耗时费力,影响工作

效率。

随着方法和仪器的成熟,自动化分析是未来发展的方向,全自动石墨消解法因自动化程度高,只需把样品称量好,置于样品架上,“加酸-消解-赶酸-定容-摇匀”全过程自动完成,能有效避免手动操作出错情况的发生,提高样品处理的精密度,且用酸量小,相应的环境污染也少,目前已应用于食品(翟硕莉等,2021)、医药(何芳芳,2020)、水样(刘晓铮和许成君,2021)和土壤(张更宇等,2018;曾美云等,2022)等样品的分析,岩石中稀土元素的分析报道较少。本文采用全自动石墨消解法处理岩石样品,电感耦合等离子体质谱法测定La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y等15种稀土元素,对消解程序、方法酸用量、方法精密度、准确度和检出限进行了研究,实验表明:按本文的消解程序消解岩石样品,样品消解完全,方法准确度、精密度和检出限等指标满足实验测试质量管理规范(国土资源部,2006)的要求,精密度优于常用的混合酸电热板消解法,酸用量少,相应的环境污染少,自动化程度高,能最大程度保障实验人员的安全,可应用于批量样品的前处理。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

X-SERIES 2型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo-scientific 公司),仪器测量条件参照表1;DTI-60型全自动石墨消解仪(湖北鼎泰精锐仪器有限公司);分析天平,感量0.0001 g;MicroPure型超纯水系统(美国 Thermo-scientific 公司)。

1.2 主要试剂

岩石标准物质 GBW07103、GBW07104、GBW07105、GBW07108、GBW07109、GBW07110、GBW07112、GBW07122。 HNO_3 、 HCL 、 HF 、 HClO_4 、 H_2SO_4 均为优级纯。铈和镱内标溶液浓度均为20

表 1 电感耦合等离子体质谱仪参考工作条件			
Table 1 Reference operating conditions of inductively coupled plasma mass spectrometry			
项 目	工作参数	项 目	工作参数
射频功率(W)	1350	扫描方式	跳峰
雾化器流量(L/min)	0.85	测量点/峰	3
冷却气流量(L/min)	12	重复测定次数	3
辅助气流量(L/min)	1.2	停留时间	10 ms/点
采样深度(步)	90	扫描次数	40
采样锥/截取锥(mm)	1.0/0.7	测量时间	60s

ng/mL,介质为3%(w) HNO₃。

校准标准溶液:15种稀土元素的混合校准标准溶液采用质量法逐级稀释单元素标准储备液配制得到,介质为3%(w)HNO₃,制备后的校准标准溶液系列各稀土元素的浓度见表2。

单元素标准储备液:La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 浓度均为 1000 μg/mL。

表 2 校准标准溶液浓度 (ng/mL)						
Table 2 Calibration of standard solution concentration (ng/mL)						
元素	校准标准溶液空白	校准标准溶液 1	校准标准溶液 2	校准标准溶液 3	校准标准溶液 4	校准标准溶液 5
La	0	0.4	2	10	50	100
Ce	0	1	5	25	125	250
Pr	0	0.2	1	5	25	50
Nd	0	0.3	1.5	7.5	37.5	75
Sm	0	0.2	1	5	25	50
Eu	0	0.08	0.4	2	10	20
Gd	0	0.15	0.75	3.75	18.75	37.5
Tb	0	0.08	0.4	2	10	20
Dy	0	0.15	0.75	3.75	18.75	37.5
Ho	0	0.06	0.3	1.5	7.5	15
Er	0	0.05	0.25	1.25	6.25	12.5
Tm	0	0.08	0.4	2	10	20
Yb	0	0.2	1	5	25	50
Lu	0	0.08	0.4	2	10	20
Y	0	0.4	2	10	50	100

1.3 样品的前处理

称取 0.0500~0.1000 g 样品于 50 mL 聚四氟乙烯消解管中,将消解管置入全自动石墨消解仪中,设置消解程序(表 3),然后运行消解程序。空白试剂与样品同样方法消解。

1.4 样品测定

按照 ICP-MS 操作规程启动仪器,仪器点火后至少稳定 30 min。用仪器调试液进行仪器参数最佳化调试。选择各待测元素分析同位素和内标同位素(表 4),确定分析方法参数,参照仪器条件进行测

定,同时测定空白溶液。

2 结果与讨论

2.1 酸用量的影响

试验选择 2 个岩石标准物质 GBW07103 和 GBW07109,分别加入不同酸量,按照消解程序消解后测定计算相对误差(RE),结果见表 5。酸用量在 4 mL 时,各元素测定相对误差较小,且都在允许误差限之内,允许误差 Y_B 的计算方法参考 DZ/

表 3 全自动石墨消解仪消解程序

Table 3 Program of automatic graphite digestion instrument

步骤	名称	具体内容
1	加入试剂	2 mL HF, 1 mL HNO ₃ , 0.5 mL HClO ₄ , 0.5 mL H ₂ SO ₄
2	混匀	1 min
3	加热	200℃ 60 min
4	混匀	0.5 min
5	加热	210℃, 60 min
6	混匀	0.5 min
7	加热	230℃, 60 min
8	混匀	0.5 min
9	加热	230℃, 60 min
10	混匀	0.5 min
11	加热	230℃, 60 min
12	加入试剂	20%王水约 10 mL
13	加热	180℃, 7 min
14	冷却	10 min
15	定容	水定容至 50 mL

表 4 分析同位素和内标同位素

Table 4 Isotope mass number and internal standard isotope mass number

分析同位素	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵¹ Eu	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb
内标同位素	¹⁸⁵ Re	¹⁸⁵ Re	¹⁸⁵ Re	¹⁸⁵ Re	¹⁸⁵ Re	¹⁸⁵ Re	¹⁸⁵ Re	¹⁸⁵ Re
分析同位素	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu	⁸⁹ Y	
内标同位素	¹⁸⁵ Re	¹⁸⁵ Re	¹⁸⁵ Re	¹⁸⁵ Re	¹⁸⁵ Re	¹⁸⁵ Re	¹⁰³ Rh	

表 5 酸用量的影响

Table 5 Effect of acid dosage

元素	GBW07103					GBW07109				
	3 mL RE(%)	3.5 mL RE(%)	4 mL RE(%)	5 mL RE(%)	允许误差 Y _B (%)	3 mL RE(%)	3.5 mL RE(%)	4 mL RE(%)	5 mL RE(%)	允许误差 Y _B (%)
La	-13.87	-12.93	2.66	4.63	14.23	-13.89	12.39	1.65	1.36	11.87
Ce	12.41	-11.92	0.61	-4.63	12.59	-12.57	7.17	5.36	3.75	10.84
Pr	-18.06	7.40	-1.63	0.00	18.17	-17.97	-8.33	-0.76	-2.04	16.53
Nd	14.57	7.31	-0.93	-0.64	14.58	-14.53	-8.08	1.04	-1.58	13.77
Sm	19.35	7.38	0.85	2.06	18.99	-19.44	10.00	-0.13	-1.18	18.99
Eu	24.45	-7.80	-2.54	2.35	27.78	-25	-16.12	-6.81	4.90	23.78
Gd	-20.24	-10.00	5.60	-2.80	19.12	-20.16	7.78	4.91	1.48	20.02
Tb	-27.14	6.75	-3.97	2.42	25.11	-27.02	-6.85	4.41	-2.44	27.02
Dy	-20.91	-14.71	-4.15	-5.88	18.84	-21.06	15.71	-5.62	2.70	21.33
Ho	-26.71	9.71	3.05	-4.88	24.29	-27.19	-22.78	5.00	-2.94	27.27
Er	-22.97	-11.96	-4.87	-3.85	20.26	-23.27	11.67	-5.10	-4.71	23.58
Tm	-21.36	-15.81	5.48	4.72	26.87	-27.89	-14.09	3.85	4.98	30
Yb	-22.72	-13.33	-5.10	-5.14	19.84	-23.41	-15.00	5.13	-0.89	23.46
Lu	-25.46	10.13	4.48	3.48	26.53	-25.98	9.35	-4.17	1.63	30
Y	-15.93	-11.50	-3.76	5.48	13.89	16.13	11.84	4.52	3.23	16.27

T 0130-2006(国土资源部,2006)。消解程序选择 4 mL 酸用量,常用的混合酸电热板消解法(岩石矿物分析编委会,2011)酸用量为 8 mL,全自动石墨消解方法酸用量明显低于电热板消解法,可能是因为消解管比较长,酸雾到达消解管上端,冷凝回流,同时将管壁上沾附的样品消解,酸雾再次利用。

2.2 方法精密度

试验选择 3 个高、中、低含量岩石国家一级标准物质 GBW07104、GBW07105、GBW07122,分别采用全自动石墨消解法和常用的电热板法(岩石矿物分析编委会,2011)消解 12 次后测定,两种方法消解的精密度对比结果如图 1 所示:全自动石墨消解法各元素的相对标准偏差(RSD)在 0.98%~4.41%之间,且各元素的 RSD 值均小于电热板消解的元素 RSD 值,表明全自动石墨消解方法精密度优于电热板消解法。

2.3 方法准确度

试验选择 3 个高、中、低含量岩石国家一级标准物质 GBW07108(GSR-06)、GBW07110(GSR-08)、GBW07112(GSR-10),按照消解程序消解后测定,各元素的准确度见图 2,由图可见各元素的相对误差 RE 均小于允许误差 Y_B,表明方法准确度满足实验室质量管理规范(国土资源部,2006)的要求。

2.4 方法检出限

空白溶液平行 12 次分析测定,以 3 倍标准偏差(3s)计算得到方法检出限,结果见表 6,方法检出限满足实验室质量管理规范(国土资源部,2006)的要

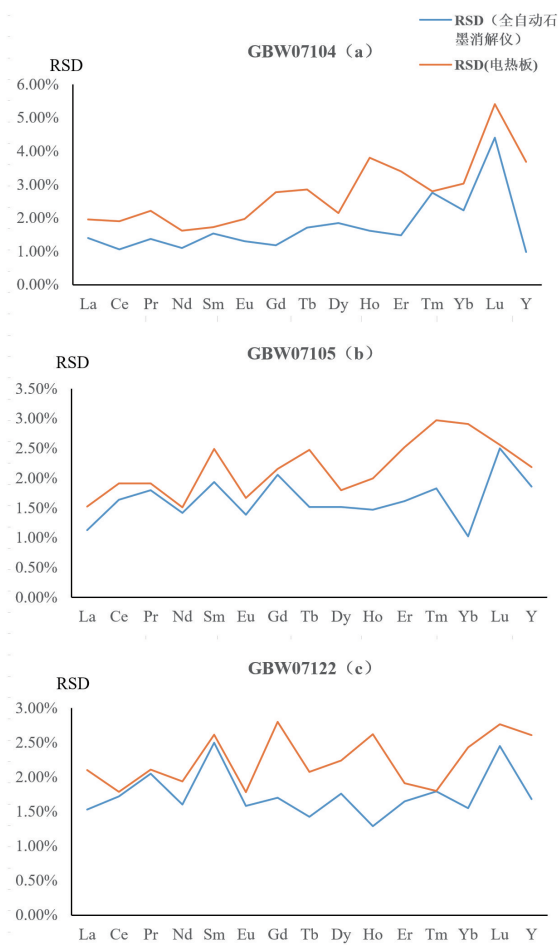


图1 GBW07104(a)、GBW07105(b)、GBW07122(c)全自动石墨消解仪和电热板消解的精密度对比图

Fig. 1 Precision of GBW07104, GBW07105 and GBW07122 comparison of automatic graphite digestion instrument and electric heating plate digestion Precision comparison of fully automatic

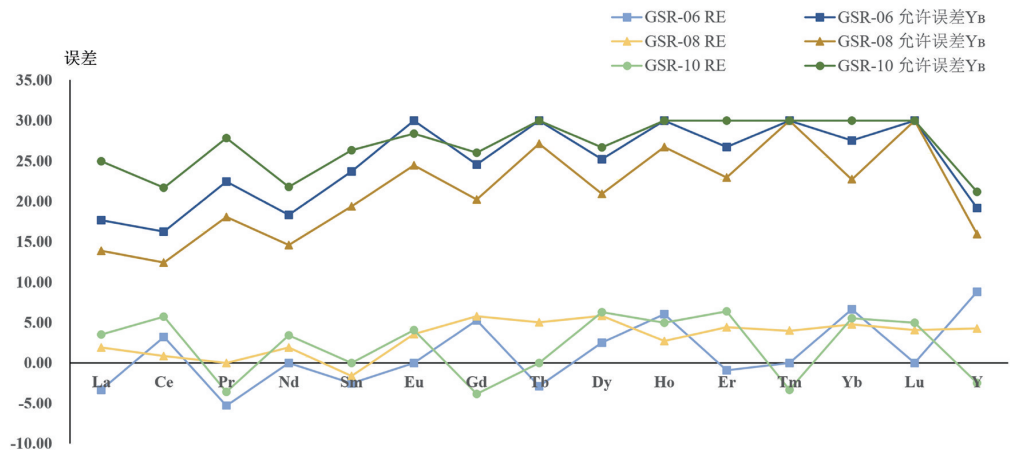


图2 全自动石墨消解法测定稀土元素含量的相对误差与允许误差对比

Fig. 2 Comparison of relative error and allowable error in determination of rare earth elements by automatic graphite digestion method

表 6 方法检出限
Table 6 Detection limits of the method

元素	方法检出限($\times 10^{-6}$)	元素	方法检出限($\times 10^{-6}$)
La	0.04	Dy	0.02
Ce	0.06	Ho	0.03
Pr	0.01	Er	0.01
Nd	0.05	Tm	0.02
Sm	0.01	Yb	0.01
Eu	0.01	Lu	0.02
Gd	0.03	Y	0.04
Tb	0.02		

求,大部分元素检出限低于标准方法(国家质量监督检验检疫总局,2010)的检出限。

3 实际样品测定

选择两件样品(A22020001、A22020002)进行全自动石墨消解后测定,并与标准方法(国家质量监督检验检疫总局,2010)测定结果比较,计算偏差,结果见表7,全自动石墨消解和行业标准方法测定结果相对偏差在允许偏差范围内,结果吻合良好。

表 7 实际样品测试结果与标准方法对比($\times 10^{-6}$)
Table 7 Determination results of the samples($\times 10^{-6}$)

元素	A22020001				A22020002			
	标准方法	全自动石墨消解法	相对偏差 (%)	允许偏差 Y_c (%)	标准方法	全自动石墨消解法	相对偏差 (%)	允许偏差 Y_c (%)
La	1.34	1.27	2.68	30.00	5.62	5.72	0.88	29.28
Ce	2.23	2.46	4.90	30.00	3.92	4.01	1.13	30.00
Pr	0.25	0.28	5.66	30.00	0.84	0.92	4.55	30.00
Nd	1.00	1.06	2.91	30.00	3.67	3.72	0.68	30.00
Sm	0.20	0.17	8.11	30.00	0.71	0.66	3.65	30.00
Eu	0.071	0.079	5.33	30.00	0.19	0.16	8.57	30.00
Gd	0.22	0.26	8.33	30.00	0.87	0.91	2.25	30.00
Tb	0.037	0.032	7.25	30.00	0.15	0.16	3.23	30.00
Dy	0.26	0.22	8.33	30.00	1.02	0.99	1.49	30.00
Ho	0.062	0.06	1.64	30.00	0.26	0.22	8.33	30.00
Er	0.19	0.18	2.70	30.00	0.77	0.69	5.48	30.00
Tm	0.031	0.032	1.59	30.00	0.11	0.13	8.33	30.00
Yb	0.21	0.23	4.55	30.00	0.71	0.69	1.43	30.00
Lu	0.030	0.031	1.64	30.00	0.10	0.13	13	30.00
Y	3.09	3.08	0.16	30.00	15.8	14.9	2.93	24.91

4 结论

全自动石墨消解-电感耦合等离子体质谱法测定岩石样品中稀土元素方法准确可靠,各元素相对标准偏差在 0.98%~4.41%之间,方法精密度优于常用的电热板消解法,方法精密度、准确度和检出限等指标满足实验测试质量管理规范的要求。全自动石墨消解法用酸量少,节约资源,相应的环境污

染也减少。自动化程度高,可最大程度保障实验人员的安全。一次可同时消解 60 个样品,解放了人力,可满足大批量样品的测试需求。

参考文献:

程 祎,李志伟,于亚辉,刘 军,韩志轩,孙 勇,吴林海. 2020. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铌、钽、锆、钪和 16 种稀土元素 [J]. 理化检验(化学分册), 56(7):782-787.

- 董龙腾, 王生进, 刘才云. 2022. 电感耦合等离子体质谱标准物质换算法测定地质样品中 15 种稀土元素 [J]. 化学分析计量, 31(2):53-57.
- 樊连杰, 裴建国, 赵良杰, 林永生, 卢丽, 王喆. 2016. 利用 ICP-MS 研究桂林寨底地下河系统中碳酸盐岩稀土元素特征及其形成环境 [J]. 岩矿测试, 35(3):251-258.
- 国家质量监督检验检疫总局. 2010. GB/T 14506. 29-2010 硅酸盐岩石化学分析方法第 29 部分: 稀土等 22 个元素量测定 [S]. 北京: 中国标准出版社.
- 国土资源部. 2006. DZ/T 0130-2006 地质矿产实验室测试质量管理规范 [S]. 北京: 中国标准出版社.
- 何芳芳. 2020. 石墨消解和微波消解 2 种方法测定中药饮片重金属的比较研究 [J]. 药物分析杂志, 40(11): 2070-2074.
- 李坤, 李冲, 邓飞. 2020. 粤西金银河花岗斑岩体风化壳离子吸附型重稀土找矿进展及找矿远景分析 [J]. 华南地质与矿产, 36(2):162-168.
- 李黎, 郭冬发, 黄秋红, 李伯平, 王娅楠, 谢胜凯, 刘瑞萍. 2022. 混合硼酸锂盐熔融-混酸消解-ICP-MS 测定伟晶岩样品中的稀土、铀、钍等元素 [J]. 铀矿地质, 38(2): 361-369.
- 李鹰, 俞晓峰, 寿森钧, 胡建坤, 梁炎, 吴磊婷. 2016. 电感耦合等离子体质谱法测定岩石和水系沉积物中痕量稀土元素 [J]. 冶金分析, 36(2):33-37.
- 刘闫, 姚明星, 樊蕾, 孙启亮, 毛香菊, 张丽萍. 2022. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定金绿宝石中 16 种痕量稀土元素 [J/OL]. 中国无机分析化学. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.6005.O6.20220512.1440.002.html>
- 刘立平, 董学林, 何海洋, 仇秀梅, 宋洲, 朱丽华. 2018. 高氯酸-氟化氢铵-硝酸密闭消解电感耦合等离子体质谱法测定页岩中稀土元素 [J]. 冶金分析, 38(12):13-18.
- 刘文浩, 刘学, 郑军卫. 2021. 基于文献计量的国际关键矿产资源研究态势评估 [J]. 矿产综合利用, (5):59-66+58.
- 刘晓铮, 许成君. 2021. 全自动消解-ICP-OES 法测定含油污水中 9 种金属 [J]. 中国给水排水, 37(10):164-168.
- 门倩妮, 沈平, 甘黎明, 冯博鑫. 2020. 敞开酸溶和偏硼酸锂碱熔 ICP-MS 法测定多金属矿中的稀土元素及铋钨钼钨 [J]. 岩矿测试, 39(1):59-67.
- 王斌, 郑少锋, 李伟才, 钟康华, 甘久林, 杨中民, 宋武元. 2022. 高基体样品进样系统-电感耦合等离子体质谱法测定进口铜精矿中稀土元素的含量 [J]. 光谱学与光谱分析, 42(6):1822-1826.
- 王贵超, 刘荣丽, 王志坚, 罗芝雅, 吴希桃, 罗勉. 2021. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定深海沉积物中稀土总量 [J]. 理化检验(化学分册), 57(7):627-632.
- 吴葆存, 于亚辉, 闫红岭, 李艳华, 袁海燕, 王军梅. 2016. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钼矿石中稀土元素 [J]. 冶金分析, 36(7):39-45.
- 辛文彩, 朱志刚, 宋晓云, 朱爱美, 张道来. 2022. 应用电感耦合等离子体质谱测定深海富稀土沉积物中稀土元素方法研究 [J]. 海洋地质前沿, 38(9):92-96.
- 岩石矿物分析编委会. 2011. 岩石矿物分析 第四版: 第 3 分册 [M]. 北京: 地质出版社, 476.
- 杨惠玲, 杜天军, 王书勤, 何沙白, 杨秋慧. 2022. 电感耦合等离子体质谱法测定金属矿中稀土和稀散元素 [J]. 冶金分析, 42(5):8-14.
- 尹庆红, 祝秀江, 栾进华, 龚舟. 2019. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定页岩中稀土元素含量 [J]. 中国无机分析化学, 9(3):23-27.
- 于亚辉, 刘军, 李小辉, 韩志轩, 胡家祯, 王盈, 毋喆, 程祎. 2019. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的 50 种元素 [J]. 理化检验(化学分册), 55(7):833-839.
- 曾江萍, 王家松, 朱悦, 张楠, 王娜, 吴良英, 魏双. 2022. 敞开酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定铀矿石中 15 种稀土元素 [J/OL]. 岩矿测试. <https://doi.org/10.15898/j.cnki.11-2131/td.202112070197>
- 曾美云, 何启生, 邵鑫. 2022. 全自动石墨消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中 22 种微量元素 [J]. 华南地质, 38(2):350-357.
- 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 蒋少涌, 李文昌, 王汝成, 王登红, 齐涛, 秦克章, 温汉捷. 2019. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题 [J]. 中国科学基金, 33(2):106-111.
- 翟硕莉, 张秀丰, 孙世卫. 2021. 全自动石墨加热消解-石墨炉原子吸收法测定麦苗粉中铅含量的不确定度评定 [J]. 食品安全质量检测学报, 12(4):1502-1507.
- 张更宇, 洪涛, 薛健, 周敬, 王双龙, 冯铁瑛. 2018. 全自动消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中 16 种元素 [J]. 化工环保, 38(2):242-247.
- 赵彦彦, 李三忠, 李达, 郭玲莉, 戴黎明, 陶建丽. 2019. 碳酸盐(岩)的稀土元素特征及其古环境指示意义 [J]. 大地构造与成矿学, 43(1):141-167.
- 周云, 段其发, 曹亮, 彭三国, 甘金木. 2017. 湖南花垣地区铅锌矿床稀土元素地球化学特征初步研究 [J]. 华南地质与矿产, 33(3):282-292.
- 周凯红, 张立锋, 李佳. 2022. 电感耦合等离子体质谱法测定白云鄂博矿石中 15 种稀土元素总量及其分量 [J]. 冶金分析, 42(8):87-95.