

文章编号: 0254-5357(2012)04-0602-05

硝酸-氢氟酸酸溶电感耦合等离子体质谱法测定黑钨矿单矿物中稀土元素

熊采华, 储 溱*, 赵志飞, 熊玉祥, 柳建一
(湖北省地质实验研究所, 湖北 武汉 430034)

摘要: 黑钨矿单矿物通常混入铬、钙、镁、钴、钽和稀土等元素,属于富含稀土型矿物,准确测定黑钨矿中的稀土元素对判定黑钨矿矿床的成因相当重要。黑钨矿单矿物样品经硝酸-氢氟酸高压密闭溶解,蒸干除去氢氟酸,以硝酸提取使稀土元素进入溶液,钨则以钨酸的形式从溶液中沉淀而分离,采用电感耦合等离子体质谱法测定稀土元素的含量。用 Rh、Re 双内标校正,有效地降低了分析信号漂移对分析结果的影响;Ba 对¹⁵³Eu 干扰、Pr、Ce 对¹⁵⁷Gd 干扰,采用分析软件在线扣除。该方法消除了钨基体元素的干扰,复溶沉淀实验表明残留稀土相对量小于 10%,稀土元素的测定值与过氧化钠碱熔法的结果相符。方法加标回收率为 94.2%~104.0%,相对标准偏差小于 10%,检出限小于 0.026 μg/g。方法简便,准确度高,检出限低,适用于黑钨矿单矿物的分析。

关键词: 黑钨矿;单矿物;稀土元素;酸溶;电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: P578.91; O657.63 **文献标识码:** B

Determination of Rare Earth Elements in Wolframite by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Nitric Acid-Hydrofluoric Acid Discomposition

XIONG Cai-hua, CHU Qin*, ZHAO Zhi-fei, XIONG Yu-xiang, LIU Jian-yi
(Hubei Geological Research Laboratory, Wuhan 430034, China)

Abstract: Wolframite is the rare earth elements (REEs) bearing mineral and was mixed with Cr, Ca, Mg, Co, Sc and REEs. The accurate measurement of REEs in wolframite is very important to study ore forming in wolframite deposits. A method has been developed for the determination of REEs in wolframite by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Samples were dissolved by nitric acid-hydrofluoric acid in a sealed bomb under high pressure. The hydrofluoric acid was then evaporated. REEs were dissolved using nitric acid. Tungsten was precipitated from the solution in the form of tungstic acid and the matrix interference of the tungsten substrate was eliminated. By dissolving precipitation it was shown that the relative residual rare earth amount was less than 10%. The results of this method were consistent with the results by sodium peroxide melting. The double internal standards of Rh and Re were applied to reduce the effect by the drift of analytical signals. ¹⁵³Eu and ¹⁵⁷Gd had interferences from Eu, and the polyatomic ion interferences from Gd were calibrated using Ba, Pr and Ce oxides and hydroxides. The interferences from Eu and Gd were calibrated by using pure standard solutions of Ba, Pr and Ce with on-line analysis software. Recoveries ranged from 94.2% - 104.0%, detection limits were less than 0.026 μg/g, and the relative standard deviations were better than 10% (n = 10). The established method was simple and had a low detection limit with high accuracy.

Key words: wolframite; single mineral; rare earth elements; acid discomposition; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

收稿日期: 2011-12-16; 接受日期: 2012-04-18
基金项目: 国土资源部公益性行业专项(200911043-01)
作者简介: 熊采华,教授级高级工程师,主要从事岩矿分析研究。E-mail: xiongcaihua@21cn.com。
通讯作者: 储溱,高级工程师,主要从事地球化学样品分析研究。E-mail: 2636448477@qq.com。

单矿物中痕量元素的分布、分配和含量的变化往往是矿物痕量成分标型、矿床成因、成矿作用的重要依据和灵敏指标,特别是稀土元素,对岩石和矿床成因的研究具有重要意义,其配分形式可以反映矿物的物质来源,稀土元素总量(ΣREEs)、 Ce/Y 、 δEu 等特征值更是区分成因类型的重要标志,对成矿作用有明显的指示意义^[1-4]。单矿物因其纯度高,用于分析的试样量少,分析难度远大于一般地学样品。早期单矿物的分析主要依靠化学方法测定其中的主次量元素^[5-7],近代由于电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有高精度和极低的检出限,逐渐成为地质勘查^[8-15]、高纯金属^[16]、生物^[17]等样品中微量和痕量稀土元素分析的主要检测手段^[4-18]。黄慧萍等^[19]采用过氧化钠碱熔-阳离子交换树脂分离富集,ICP-MS测定铬铁矿单矿物中的痕量稀土元素。李艳玲等^[20]采用 Na_2O_2 、 Na_2CO_3 碱熔,氨水沉淀分离,阳离子交换树脂分离富集,ICP-MS测定重晶石单矿物中的超痕量稀土元素。

黑钨矿单矿物中常混入铬、钙、镁、钴、钽和稀土等元素,属于富含稀土型矿物^[9],因此准确测定黑钨矿中的稀土元素对判定黑钨矿矿床的成因相当重要。但黑钨矿单矿物中稀土元素测定方法的报道不多。黄冬根等^[21]用 $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{O}_2$ 碱熔,硝酸酸化,ICP-MS法测定钨精矿中杂质元素,这种方法由于试剂和坩埚空白过高,不适用于黑钨矿单矿中稀土元素测定。本文对采集自江西大吉山的黑钨矿样品,用硝酸-氢氟酸高压密闭溶解后蒸干除氢氟酸,以硝酸提取稀土元素,而钨呈钨酸析出形成沉淀,将稀土元素的提取与黑钨矿中基体元素的分离巧妙地结合起来一步完成,建立了一种ICP-MS测定黑钨矿单矿物的方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

X-Series型电感耦合等离子体质谱仪(美国Thermo公司)。仪器工作参数见表1。

密闭溶样装置。101-2AB型烘箱(天津市泰斯特仪器有限公司)。

1.2 标准溶液和主要试剂

稀土标准储备溶液($\rho=100\text{ }\mu\text{g/mL}$), 1.5 mol/L 硝酸介质,购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。

钡、铯、铷标准储备溶液($\rho=100\text{ }\mu\text{g/mL}$):由光谱纯金属氧化物配制而成。

标准工作溶液:由上述标准溶液逐级稀释而成。
硝酸(优级纯),氢氟酸(优级纯),实验用水均为二次纯化水。

表 1 仪器工作参数

Table 1 Working parameters of the instrument

工作参数	设定值	工作参数	设定值
射频功率	1200 W	测量方式	跳峰
冷却气(Ar)流量	1.5 L/min	扫描次数	40 次
载气(Ar)流量	1.2 L/min	数据获取	跳峰 3 点/质量
雾化气(Ar)流量	0.86 L/min	每个质量通道	3
采样锥(Ni)	1.0 mm	总采集时间	48 s
截取锥(Ni)	0.8 mm	内标元素	¹⁰³ Rh, ¹⁸⁵ Re

1.3 样品采集和制备

在江西大吉山采集黑钨矿单矿物标本1块。晶体形态呈板粒状集合体,共生有石英及微量的黄铜矿、褐铁矿。样品粗略破碎,使黑钨矿与其他矿物大致分离,然后将其细碎、筛分和淘洗,最后在双目立体显微镜下手工挑选,将挑选好的高纯度的黑钨矿样品碎至 $74\text{ }\mu\text{m}$ (200目)用于分析测试。

1.4 实验方法

称取 0.05 g 样品,在密闭溶样内罐中加入 1 mL HNO_3 和 2 mL HF ,盖紧内盖,拧紧外盖。在 180°C 烘箱中加热 6 h ,取出冷却,打开,置于电热板上在 200°C 蒸干,用 1 mL HNO_3 赶 HF 两次。加 6 mL 50% (体积分数,下同)的 HNO_3 ,盖紧内盖,拧紧外盖,于 130°C 烘箱中加热 3 h ,取出冷却,打开转入 100 mL 容量瓶中,定容,摇匀,放置澄清,ICP-MS测定。同时做流程空白实验。

2 结果与讨论

2.1 黑钨矿单矿物的纯度

黑钨矿化学成分是 $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$ 。首先通过黑钨矿单矿物中钨、铁和锰主量元素的含量分析,了解黑钨矿单矿物的纯度。用硫氰酸盐比色法测定钨,电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)分析铁和锰。钨含量为 60.16% ,铁含量为 8.09% ,锰含量为 10.00% ,按照 $(\text{Mn},\text{Fe})\text{WO}_4$ 计算,单矿物纯度为 97.56% 。

2.2 黑钨矿单矿物的溶(熔)解方法选择

钨矿物的分解通常可以采用碱熔和酸溶两种方法。

Na_2O_2 碱熔:黑钨矿单矿物经 Na_2O_2 熔矿,水提取,稀土形成沉淀,而钨留在溶液中,过滤,钨随滤液

去弃,达到钨与稀土的分离。用盐酸酸化沉淀,定容摇匀后,ICP-MS测定稀土含量。

密闭酸溶分解:黑钨矿单矿物加入硝酸、氢氟酸(在有HF存在的条件下,钨是可溶性的),在密闭、加压条件下加热溶解后,赶除氢氟酸,硝酸加热提取盐类。在酸性介质中稀土元素是可溶的,而钨呈钨酸析出形成沉淀,达到钨与稀土元素的分离。放置澄清后,ICP-MS测定稀土含量。分析结果见表2。

由表2结果可以看出,Na₂O₂熔矿法与密闭酸溶结果是吻合的,说明这两种方法对黑钨矿单矿物溶解是完全的。同时从表2可以看出,Na₂O₂熔矿法因为试剂用量大,流程空白偏高且不稳定,特别是轻稀土(如铈)碱熔空白值为0.4 μg/g左右,当样品中铈含量较低时(小于1 μg/g),对测量结果的影响相对较大。密闭酸溶试剂用量少,样品经硝酸-氢氟酸高压密闭溶解,在氢氟酸存在的条件下钨是可溶性的,经试验加入1 mL HNO₃-2 mL HF,于180℃高压密闭溶解4~6 h足以将0.05 g 黑钨矿完全溶解。污染容易控制,流程空白极低(小于0.03 μg/g)。因此实验选择了HNO₃-HF密闭酸溶法对黑钨矿单矿物进行分解。

表2 Na₂O₂碱熔和HNO₃-HF密闭溶矿分析结果

Table 2 Analytical results of REEs with sodium peroxide fusion and acid dissolution								
				$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$				
稀土元素	Na ₂ O ₂ 碱熔				HNO ₃ -HF 密闭酸溶			
样品	样品	空白	空白		样品	样品	空白	空白
¹³⁹ La	0.526	0.67	0.102	0.252	0.354	0.384	0.016	0.010
¹⁴⁰ Ce	1.629	1.73	0.382	0.283	0.686	0.76	0.026	0.022
¹⁴¹ Pr	0.249	0.30	0.021	0.071	0.246	0.248	0.008	0.006
¹⁴⁶ Nd	2.407	2.55	0.062	0.900	2.30	2.296	0.016	0.018
¹⁴⁷ Sm	8.66	8.82	0.019	0.435	8.892	8.776	0.004	0.010
¹⁵³ Eu	0.302	0.38	0.014	0.018	0.348	0.366	0.008	0.008
¹⁵⁷ Gd	30.020	29.61	0.188	0.204	23.34	23.34	0.000	0.006
¹⁵⁹ Tb	6.406	7.087	0.004	0.023	6.82	6.714	0.002	0.002
¹⁶³ Dy	38.69	40.06	0.072	0.153	39.20	39.00	0.002	0.004
¹⁶⁵ Ho	5.334	5.711	0.029	0.059	4.99	4.92	0.000	0.002
¹⁶⁶ Er	13.17	14.83	0.008	0.031	13.694	13.65	0.002	0.006
¹⁶⁹ Tm	2.55	2.833	0.002	0.012	2.468	2.386	0.002	0.004
¹⁷² Yb	19.45	20.02	0.043	0.145	18.578	18.432	0.004	0.002
¹⁷⁵ Lu	2.748	2.769	0.016	0.02	2.622	2.598	0.002	0.002
⁸⁹ Y	312.2	285.0	0.347	0.186	304.2	294.8	0.010	0.008

2.3 黑钨矿单矿物的分离富集条件和残留量

ICP-MS分析被测元素时基体效应会影响分析结果的准确度。且钨在仪器中记忆效应严重,清洗困难,因此预分离钨是必要的。

硝酸-氢氟酸密闭酸溶后,蒸干赶除HF,用HNO₃提取,在强酸性条件下钨形成沉淀,而稀土元素留在溶液中。对上层清液中钨残留量进行ICP-MS测定,结果见表3。由表3可以看出,钨作为黑钨矿主要元素,在选定的酸性条件下以钨酸的形式沉淀,溶液中钨的含量平均在1.68 μg/mL,残留量约为0.55%,对稀土元素分析的影响较小。

表3 黑钨矿HNO₃-HF密闭溶样法溶液钨的残留率

Table 3 Residual quantity of W in solution pretreated with HNO ₃ -HF					
黑钨矿样品	测量值 ρ_B $/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	残留量 $m/\mu\text{g}$	总残留量 w_B $/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	残留率 $/\%$	单矿物测定结果 $w_B/\%$
黑钨矿1	1.89	189	3776	0.62	
黑钨矿2	1.66	166	3320	0.55	76.69
黑钨矿3	1.74	174	3482	0.57	
黑钨矿4	1.40	140	2808	0.46	

为了在大量的钨酸沉淀存在下,确保待测稀土元素不损失。本文详细地试验了提取方法的各种条件,包括称样量、提取酸的种类、提取试剂浓度、提取试剂用量、提取方式、提取温度、提取时间。确定最佳条件为:称取0.05 g 样品,加入6 mL 8 mol/L HNO₃,130℃密闭溶解3 h。

经过多次优化试验,形成钨的沉淀致密,沉降速度快,沉淀吸附小。沉淀复溶试验表明沉淀中稀土残留量小于10%。比对试验表明,Na₂O₂碱熔的结果与HNO₃-HF高压密闭酸溶的结果是吻合的。

2.4 稀土元素分析线对的选择和干扰的扣除

ICP-MS分析稀土元素,La、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y都存在无干扰的分析谱线;¹⁵³Eu、¹⁵⁷Gd分别受到Ba、Pr、Ce氧化物或氢氧化物的干扰;分析Ba、Pr和Ce的单元素标准溶液在Eu、Gd处产生的干扰强度,计算干扰系数,分析软件在线扣除干扰, $^{153}\text{EuC}_{\text{实际}} = ^{153}\text{EuC}_{\text{测量}} - 0.0011 * ^{137}\text{BaC}_{\text{测量}}$, $^{157}\text{GdC}_{\text{实际}} = ^{157}\text{GdC}_{\text{测量}} - 0.001 * ^{140}\text{Ce}_{\text{测量}} - 0.012 * ^{141}\text{PrC}_{\text{测量}}$ 。15个稀土元素分析谱线分别为:¹³⁹La、¹⁴⁰Ce、¹⁴¹Pr、¹⁴⁶Nd、¹⁴⁷Sm、¹⁵³Eu、¹⁵⁷Gd、¹⁵⁹Tb、¹⁶³Dy、¹⁶⁵Ho、¹⁶⁶Er、¹⁶⁹Tm、¹⁷²Yb、¹⁷⁵Lu、⁸⁹Y。

2.5 内标元素的选择

ICP-MS分析中内标元素可有效地降低分析过程中仪器漂移和基体的影响,提高分析精密度和准确度。本实验选择Rh和Re双内标校正15项稀土元素,其中⁸⁹Y采用¹⁰³Rh校正,¹⁷²Yb、¹⁷⁵Lu采用¹⁸⁵Re校正,其他稀土元素采用¹⁰³Rh和¹⁸⁵Re内标混合校正。

2.6 方法准确度

称取 0.05 g 黑钨矿单矿物,加入稀土标准溶液,按照实验方法进行加标回收实验,结果见表 4。稀土元素的回收率为 94.2% ~ 104.0%,说明分析方法测定稀土元素结果是准确可靠的。

2.7 方法精密度及检出限

称取 10 份 0.05 g 黑钨矿单矿物,按照实验方法制备溶液并测量,测定结果的相对标准偏差(RSD)为 1.68% ~ 9.28%。

以样品空白溶液连续测定 10 次的标准偏差的 3 倍,计算检出限为 0.003 ~ 0.026 μg/g,其中轻稀土元素 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Y 的检出限均小于 100 ng/g,重稀土元素 Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 的检出限均小于 30 ng/g。具体结果见表 5。

表 4 方法准确度
Table 4 Accuracy test of the method

元素	$\rho_B/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$			回收率 <i>R</i> /%
	样品含量	样品加标后结果	加标量	
¹³⁹ La	0.21	0.69	0.5	96.6
¹⁴⁰ Ce	0.33	1.37	1.0	104.0
¹⁴¹ Pr	0.18	0.38	0.2	102.0
¹⁴⁶ Nd	1.14	5.86	5.0	94.2
¹⁴⁷ Sm	4.53	5.73	1.25	96.2
¹⁵³ Eu	0.18	0.43	0.25	102.0
¹⁵⁷ Gd	12.0	31.52	20.0	97.6
¹⁵⁹ Tb	3.51	13.66	10.0	101.0
¹⁶³ Dy	20.2	41.02	20.0	104.0
¹⁶⁵ Ho	2.56	7.32	5.0	95.2
¹⁶⁶ Er	7.08	17.42	10.0	103.0
¹⁶⁹ Tm	1.26	6.17	5.0	98.2
¹⁷² Yb	9.59	19.35	10.0	97.6
¹⁷⁵ Lu	1.34	3.25	2.0	95.4
⁸⁹ Y	154.0	361.0	200.0	104.0

表 5 方法精密度和检出限
Table 5 Precision tests and the detection limit of the method

元素	测定平均值 $w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/%	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
¹³⁹ La	0.37	6.62	0.020
¹⁴⁰ Ce	0.68	9.28	0.026
¹⁴¹ Pr	0.24	3.56	0.006
¹⁴⁶ Nd	2.28	2.89	0.018
¹⁴⁷ Sm	8.86	3.09	0.008
¹⁵³ Eu	0.36	4.22	0.007
¹⁵⁷ Gd	23.64	1.98	0.013
¹⁵⁹ Tb	6.87	1.84	0.003
¹⁶³ Dy	39.81	2.24	0.008
¹⁶⁵ Ho	5.02	1.68	0.003
¹⁶⁶ Er	13.92	1.83	0.006
¹⁶⁹ Tm	2.47	2.08	0.003
¹⁷² Yb	18.84	2.14	0.006
¹⁷⁵ Lu	2.65	2.05	0.003
⁸⁹ Y	303.0	1.69	0.016

3 结语

在利用 ICP-MS 测定黑钨矿中,采用硝酸-氢氟酸高压密闭溶样,蒸干除氢氟酸,以硝酸提取稀土元素,而钨呈钨酸析出形成沉淀,将稀土元素的提取与黑钨矿中基体元素的分离巧妙地结合起来一步完成。这种方法既降低了大量基体元素的干扰,提高了方法的准确度和精密度,又有效地控制了污染,减小流程空白。通过优化仪器工作参数并采用 Rh、Re 双内标校正,有效地降低分析信号漂移对分析结果的影响。采用分析软件在线扣除 Ba 对 Eu 干扰、Pr 和 Ce 对 Gd 干扰。方法具有操作简便、样品用量少、准确度和精密度高、检出限低、化繁为简等优点,非常适用于高纯度黑钨矿单矿物的分析。

4 参考文献

[1] 杨道兴. 用硫氰酸盐光度法测定钨铁、白钨铁、钨精矿中钨含量[J]. 冶金分析, 2004, 24(Z1): 311-313.

[2] 尹德媛, 邓冬青. 原子吸收光谱法测定钨精矿中的铅[J]. 光谱实验室, 2008, 25(6): 1116-1119.

[3] 普旭力, 王鸿辉, 叶淑爱, 董清木, 邹建龙, 杨明坤. 波长色散 X 射线荧光光谱法同时测定钨精矿中主次量组分[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 143-147.

[4] 王蕾, 何红蓼, 李冰. 碱熔沉淀-等离子体质谱法测定地质样品中的多元素[J]. 岩矿测试, 2003, 22(2): 86-92.

[5] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第四版) 第四分册[M]. 北京:地质出版社, 2011: 317-334, 976-980.

[6] 刘湘生. 电感耦合等离子体质谱法测定稀土元素的状态与展望[J]. 分析化学, 1995, 23(10): 1218-1224.

[7] 曹心德, 尹明, 王晓蓉, 赵贵文. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中微量稀土元素[J]. 分析化学, 1999, 27(6): 679-683.

[8] 艾军, 胡圣虹, 帅琴, 余琼卫. 预富集电感耦合等离子体质谱法测定地下水中超痕量稀土元素及钪、钇[J]. 分析化学, 2002, 10(2): 1226-1230.

[9] Liu H S, Wang N F, Xue B, Xu H E, Yan S M. Determination of ultra trace rare earth elements in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2002, 23(2): 96-98.

[10] 李春颖. ICP-MS 法测定地下水中稀土元素的研究[J]. 稀土, 2007, 28(6): 78-80.

[11] 李志伟, 邵自安, 任文岩, 高志军, 李艳华. 微波消解电感耦合等离子体质谱法测定黑色页岩中稀有稀土元素[J]. 岩矿测试, 2010, 29(3): 259-262

- [12] 古丽冰,邵宏翔,陈铁梅. 电感耦合等离子体质谱法测定商代原始瓷中的稀土[J]. 岩矿测试, 2000, 19(1): 70-72.
- [13] 宋雪洁,刘欣丽,段太成,陈杭亭. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯氧化钽中的稀土杂质[J]. 分析化学, 2009, 37(12): 1743-1748.
- [14] 姚剑敏,弓振斌,李云春,温裕云,李俊,汪霆. 海洋生物体中稀土元素的微波消解电感耦合等离子体质谱测定研究[J]. 分析测试学报, 2007, 26(4): 473-478.
- [15] 张玉学,刘义茂,高思登,何其光. 钨矿物的稀土地球化学特征——矿床成因类型的判别标志[J]. 地球化学, 1990, 19(1): 11-20.
- [16] 黄维新;黑钨矿单矿物中化学组份的多元统计分析及其地质意义[J]. 福州大学学报:自然科学版, 1992, 20(3): 123-128.
- [17] Fu Y, Wu C D, Guan P, Qu W J, Chen J F. Geochemistry of platinum group and rare earth elements of the polymetallic layer in the lower cambrian, Wengan, Guizhou Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2009, 28(3): 618-627.
- [18] Cui Y C, Liu J H, Ren X W, Shi X F. Geochemistry of rare earth elements in cobalt-rich crusts from the Mid Pacific Seamount [J]. *Journal of Rare Earths*, 2009, 27(1): 169-176.
- [19] 黄慧萍,李艳玲,陶德刚,熊采华,方金东. 电感耦合等离子体质谱法测定铬铁矿单矿物中痕量稀土元素[J]. 冶金分析, 2005, 25(6): 42-45.
- [20] 李艳玲,熊采华,黄慧萍,陶德刚,方金东. 基体分离-电感耦合等离子体质谱测定重晶石中超痕量稀土元素[J]. 岩矿测试, 2005, 24(2): 87-92.
- [21] 黄冬根,廖世军,章新泉,童迎东 ICP-MS 法测定钨精矿中杂质元素[J]. 冶金分析, 2005, 25(2): 42-46.