

## 地质样品中微量元素的高效测试方法

王晓媛<sup>1</sup>, 殷学博<sup>1,2</sup>, 曾志刚<sup>1</sup>, 杨宝菊<sup>1,3</sup>, 陈 帅<sup>1</sup>

(1. 中国科学院海洋研究所海洋地质与环境重点实验室, 山东 青岛 266071;  
2. 中国海洋大学海洋地球科学学院, 山东 青岛 266100; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**设计并加工了具有双内弧密封结构的防腐高效溶样罐,在消解地质样品时,加入内标<sup>103</sup>Rh校正样品中元素的浓度,以内标<sup>185</sup>Re校正分析信号的漂移,使用电感耦合等离子体质谱测定深海沉积物标准物质和国际地质标准物质中的34种微量元素浓度。与以往消解方法相比,该方法密封性好、酸消耗少,只需1.5 mL浓HF、0.5 mL浓HNO<sub>3</sub>和0.25 mL HClO<sub>4</sub>就可将40 mg地质样品在短时间内消解完全,消解效率高。前处理过程中加入内标<sup>103</sup>Rh,样品稀释时无需准确定容,节省操作时间。方法检测下限为0.001~0.621 μg/g,精密度(RSD, n=10)小于5%,准确度小于6.5%(其中大多数元素小于3%),适用于多种地质样品中多元素的分析。

**关键词:**高效消解;内标;微量元素;地质样品

**中图分类号:**O 657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2014)01-0024-08

**doi:**10.7538/zpxb.youxian.2013.34.0007

## High Efficiency Determination of Trace Elements in the Geological Samples

WANG Xiao-yuan<sup>1</sup>, YIN Xue-bo<sup>1,2</sup>, ZENG Zhi-gang<sup>1</sup>,  
YANG Bao-ju<sup>1,3</sup>, CHEN Shuai<sup>1</sup>

(1. *Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;*  
2. *College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;*  
3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

**Abstract:** A method for determining 34 trace elements in deep-sea marine sediments and international geological samples by ICP-MS was proposed. Samples were digested in anticorrosive efficient digestion vessel, which had a double inner arc seal design. The internal standard <sup>103</sup>Rh was used to calibrate the trace element concentrations, and the internal standard <sup>185</sup>Re was selected to compensate the drift of analytical signals. Compared with previous digestion methods, this method used less acid in a good seal condition, only 1.5 mL HF, 0.5 mL HNO<sub>3</sub> and 0.25 mL HClO<sub>4</sub> can digest 40 mg geological samples completely

收稿日期:2013-03-29;修回日期:2013-04-16

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)(2013CB429703);国际海域资源调查与开发“十二五”项目(DY125-12 R-02和DY125-11-R-05);山东省自然科学基金项目(JQ200913)资助

作者简介:王晓媛(1980~),女(汉族),山东人,助理研究员,博士,海洋地球化学专业。E-mail: wangxiaoyuan@qdio.ac.cn

通信作者:殷学博(1977~),男(汉族),山东人,助理研究员,博士,海洋地球化学专业。E-mail: re\_hero@163.com

网络出版时间:2013-09-16;网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20130916.1602.006.html>

in a short time. Because the internal standard  $^{103}\text{Rh}$  was added during the pre-treatment process, so there was no need to dilute the digested sample to an accurate volume, and thus saved a lot of time. This method detection limits are 0.001—0.621  $\mu\text{g/g}$ , the determination precisions (RSD,  $n=10$ ) are less than 6.5%, and the relative errors between this work and the recommend values are less than 5%, in which most are less than 3%. This method can meet the requirements for analyzing a large number of trace elements in many geological samples.

**Key words:** high-efficiency digestion; internal standard; trace element; geological sample

地质样品中微量元素的准确测定有助于环境演化、地质作用过程、物质迁移和古气候变化等重要问题<sup>[1-5]</sup>的研究,因此一直是地质分析学家研究的重点。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)以其检出限低、谱线相对简单等优点,在地质样品微量元素测试中得到广泛的应用<sup>[6-7]</sup>。

地质样品复杂多样,许多样品耐酸性强,难于消解,目前常用的消解方法有:敞开式酸溶法<sup>[8-9]</sup>,该方法用酸量大、空白高、易污染、消解效果较差、测试结果偏差大;Carius管密封消解法<sup>[10-12]</sup>,该方法费时且具有潜在的危险性,对地质样品消解不完全,主要用于 Re、Os 同位素和稀散金属(Se、Te、Ge、Ga)的测试;普通 Teflon 罐密闭消解法<sup>[13-16]</sup>,该方法主要为电热板加热,样品受热不均、承受压力较小、酸易泄露,影响地质样品的消解效果;高温碱熔法<sup>[14,17-19]</sup>,该方法流程复杂、总盐度大、基体干扰较严重;微波消解法<sup>[20-24]</sup>,该方法用酸量大、微波受热不均、后续处理相对复杂、微波加热时间短,不利于地质样品的有效消解,且消解罐较少,不利于批量前处理;传统高压密闭消解法<sup>[25-29]</sup>,该方法空白值低,用酸量相对较少,但消解反应过程中,在承受较大压力条件下经常会发生酸的泄露,而使地质样品消解不完全。

在样品前处理过程中,稀释定容也是一项繁琐的工作,耗费大量的人力与时间。而且,ICP-MS 测试地质样品中的微量元素时,基体干扰会使分析信号漂移,影响分析的准确度和精密性。多元素内标校正可以较好地克服以上问题。

针对地质样品微量元素测定过程中的以上问题,本研究改进了传统的高压消解罐,采用双内弧密封设计的防腐高效消解罐,罐体顶部采用卡口式接头,旨在加快样品消解速率,同时提高样品消解效果,节省消解时间。此外,本研究在以往多元素内标校正技术<sup>[30-31]</sup>的基础上进行改

进,采用双内标法建立地质样品的非准确定容测试方法。通过在样品前处理过程中加入一定量的 Rh 内标元素,校正元素稀释倍数;通过在线加入 Re 内标元素,校正分析信号漂移,旨在减少样品前处理过程中繁琐的稀释定容工作。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

Elan DRC II 型电感耦合等离子体质谱:美国 Perkin Elmer 公司产品。仪器参数:功率 1 250 W;雾化器流速 0.80 L/min;冷却气流速 15 L/min;辅助气流速 1.2 L/min;背景值(8 与 220 质量数):小于  $2\text{ s}^{-1}$ ;CeO/Ce: 2.20%, Ba<sup>2+</sup>/Ba:1.80%;样品锥:铂锥,锥孔 1.10 mm;截取锥:铂锥,锥孔 0.90 mm。防腐高效溶样罐(专利申请号 201220612911.6,广州济科仪器科技有限公司加工制作),PTFE 内胆规格 15 mL,内胆上盖密封插接于内胆下罐体顶端,内部空腔轴向截面为椭圆形,示于图 1。试验用水由 Ultra ionic 型超纯水机(英国 Elga 公司产品)制备,电阻率为 18.2 M $\Omega$ ·cm。

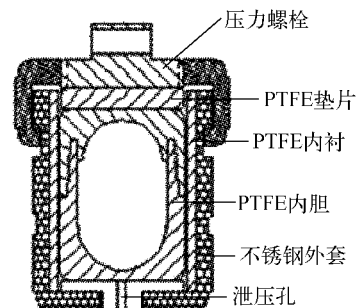


图 1 防腐高效溶样罐示意图

Fig. 1 Schematic diagram of anticorrosive efficient digestion vessel

$\text{HNO}_3$ 、HF 均为电子纯; $\text{HClO}_4$  为优级纯;多元素混合标准溶液、稀土元素标准溶液(10

mg/L):美国 Perkin Elmer 公司产品;Rh 元素标准溶液(1 000 mg/L):美国 Spex 公司产品,稀释至 1.0 mg/L;Re 元素标准溶液(1 000 mg/L):美国 Environmental Express 公司产品,稀释至 10  $\mu\text{g/L}$ ;深海沉积物标准物质(GBW07315 和 GBW07316)、岩石标准物质(GSR-1(花岗岩)):国家标准物质中心研制;国际地质标准物质(BCR-2(玄武岩)、BHVO-2(玄武岩)、AGV-2(安山岩)和 GSP-2(花岗岩)):美国地质调查局(USGS)研制。

## 1.2 样品制备

准确称取 0.040 0 g 烘干样品于 PTFE 内胆中,加入 1.5 mL HF、0.5 mL HNO<sub>3</sub>,密封,置于涂有 PTFE 涂层的不锈钢套内,于 150  $^{\circ}\text{C}$  烘箱中加热 12 h;冷却后取出内胆,加入 0.25 mL HClO<sub>4</sub>,于 150  $^{\circ}\text{C}$  电热板上蒸至近干;加入 0.4 mL 1.0 mg/L Rh、1 mL 高纯水和 1 mL HNO<sub>3</sub>,密封,将内胆置于不锈钢套内,于 150  $^{\circ}\text{C}$  烘箱中回溶 6 h;冷却后,取出内胆,将溶液转移到 40 mL 聚乙烯瓶中,用高纯水稀释至大约 40 mL (不定容、不称重),摇匀,待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线和方法检出限

使用 2% HNO<sub>3</sub> 按逐级稀释的方法稀释标准溶液,制备 0、1.0、5.0、10  $\mu\text{g/L}$  混合标准溶液,标准曲线的相关系数均小于 0.999。

本方法的检测下限(定量限)为连续 10 次测试实验过程空白,所得测定值 3 倍标准偏差相当浓度乘以稀释因子(1 000)所得的分析物浓度,各元素的检测下限在 0.001~0.621  $\mu\text{g/g}$  之间,列于表 1。其中,元素 Ga、Y、Zr、Nb、Hf、Ta、Pb 和稀土元素的方法检测下限优于敞口酸溶法和微波密闭消解法。

### 2.2 质谱干扰与校正

地质样品中多元素测试的干扰主要来自氧化物、双电荷离子和多原子离子的影响,其中 Ba 元素含量较高,其形成的氧化物、多原子离子对稀土元素存在干扰。如<sup>136</sup>Ba<sup>16</sup>O 对<sup>152</sup>Sm 的干扰、<sup>135</sup>Ba<sup>16</sup>O 对<sup>151</sup>Eu 的干扰、<sup>137</sup>Ba<sup>16</sup>O 对<sup>153</sup>Eu 的干扰等,通过测试 10 mg/L Ba 标准溶液,获得 BaO<sup>+</sup>/Ba<sup>+</sup> 系数,校正其对 Sm 和 Eu 的干扰;Ba 的双电荷<sup>138</sup>Ba<sup>++</sup> 对<sup>69</sup>Ga 易产生干扰,因此选择<sup>71</sup>Ga 为检测同位素。

表 1 分析元素的方法检测限

Table 1 Detection limits of elements analyzed in this method

元素	检测下限/( $\mu\text{g/g}$ )	元素	检测下限/( $\mu\text{g/g}$ )
Li	0.028	Pr	0.001
Sc	0.142	Nd	0.004
Cr	0.621	Sm	0.001
Co	0.019	Eu	0.001
Ni	0.509	Gd	0.001
Cu	0.100	Tb	0.001
Zn	0.611	Dy	0.001
Ga	0.008	Ho	0.001
Rb	0.180	Er	0.001
Sr	0.056	Tm	0.001
Y	0.002	Yb	0.001
Zr	0.015	Lu	0.001
Nb	0.003	Hf	0.002
Cs	0.001	Ta	0.001
Ba	0.162	Pb	0.026
La	0.002	Th	0.060
Ce	0.004	U	0.001

### 2.3 内标校正

测定地质样品中微量元素的常用方法有双内标法(如<sup>115</sup>In-<sup>103</sup>Rh、<sup>115</sup>In-<sup>185</sup>Re、<sup>103</sup>Rh-<sup>185</sup>Re 等)<sup>[13,15,25,27]</sup> 和单内标法(如<sup>115</sup>In、<sup>103</sup>Rh、<sup>185</sup>Re 等)<sup>[8,16,26]</sup>。<sup>103</sup>Rh 的质量数居于待测元素质量数范围中间,在多种地质样品中的浓度极低,该元素的电离效率约为 93.8%,且为单同位素(<sup>103</sup>Rh = 100%),不受同量异位素重叠的干扰,是测定沉积物和岩石等地质样品中微量元素的理想内标元素。因此,在地质样品前处理过程中,选择加入内标元素<sup>103</sup>Rh 对元素的浓度进行校正,稀释后的样品溶液中<sup>103</sup>Rh 的浓度约为 10  $\mu\text{g/L}$ 。

ICP-MS 不能承受含有大量可溶固体的溶液<sup>[32-33]</sup>,样品溶液的溶解固体总浓度过高会引起信号漂移,但总固体溶解量小于 0.1% 时,K、Na、Ca、Mg 和 Al 等常量基体元素一般不会对待测微量元素产生明显的信号抑制作用,加入内标元素(如<sup>115</sup>In、<sup>103</sup>Rh 和<sup>185</sup>Re 等)可以有效校正分析信号的漂移<sup>[26]</sup>。本研究取 40 mg 地质样

品,稀释至约 40 mL,总固体的溶解量不会超过 0.1%。由于在消解过程中已加入内标<sup>103</sup>Rh 用于元素稀释倍数的校正,而地质样品中 Re 的含量极低,因此在使用 ICP-MS 测试时,选择 10 μg/L <sup>185</sup>Re 作为内标元素,采用三通在线的方式加入,用于校正分析信号的漂移。实验表明,被分析的元素采用 Rh-Re 双内标校正具有较好的回收率,在 94%~106%之间。

2.4 方法高效性

该方法使用的防腐高效溶样罐采用双内弧密封设计,内部形成的空腔轴向截面为椭圆形。当温度升高,酸在罐体内蒸发到达顶盖时,可以无停留地回流到罐体底部,防止挂壁产生,形成

有效循环。内胆罐体接口采用锥体设计,与上顶盖紧密结合,且内胆的内凹设计在压力增大时,罐体结合更紧密,可以有效防止酸的泄漏。罐体顶部采用卡口式接头并带有压力螺栓,罐体扣合的同时,扭力棒旋拧压力螺栓,1 s 内完成罐体扣合,大大缩短了以往消解容器的旋拧扣合时间。与以往地质样品的高压密闭消解方法相比,防腐高效溶样罐的应用减少了酸的消耗,仅用 1.5 mL 浓 HF、0.5 mL 浓 HNO<sub>3</sub> 和 0.25 mL HClO<sub>4</sub> 就可将 40 mg 岩石或沉积物样品消解完全,而且能够在短时间内完成消解任务,具有较好地精密度和准确度,提高了地质样品的消解效率,列于表 2。

表 2 高压密闭消解方法比较  
Table 2 Comparison of high pressure digestion methods

测试元素	样品量/ mg	耗酸量/mL				6 mol/L HCl	消解时间	精密度/%	准确度/%	参考文献
		浓 HF	浓 HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>					
地质样品 中的 35 种 元素	50	3	6	2~3 滴	4		加酸消解超声振荡 15 min→140 °C 蒸至湿盐状→加酸 190 °C 加热 48 h→加酸后再次蒸至湿盐状→加酸 150 °C 回溶 12 h	<3	<10(大多数元素小于 5%)	[26]
地质样品 中的 46 种 元素	100	2	3			5	190 °C 加热消解 48 h→165 °C 蒸至近干→加酸蒸至近干→再次加酸蒸至近干→加酸 150 °C 回溶 5 h	<13.1	<10	[27]
沉积物中的 稀土 元素	50	1.5	1.5		3		190 °C 加热消解 48 h→加热蒸干 2 次→加酸 150 °C 回溶 4 h	<5	<5	[28]
地质样品 中的 34 种 元素	40	1.5	0.5	0.25	2		150 °C 加热消解 12 h→加酸蒸至近干→加酸 150 °C 回溶 4 h	<5	<6.5 (大多数元素小于 3%)	本研究

该方法的另一个高效性体现在样品前处理过程中加入一定量的 Rh 内标元素校正元素浓度,无需耗费大量的时间和人力准确定容。校正计算如下:

$$V_{Rh-稀释} = \frac{C_{Rh-内标} \times V_{Rh-加入}}{C_{Rh-测试}} \quad (1)$$

$$C_{元素-未知} = \frac{C_{元素-测试} \times V_{元素-稀释}}{W_{样品-称量}} \quad (2)$$

$$V_{元素-稀释} = V_{Rh-稀释} \quad (3)$$

式(1)、(2)和(3)结合,得出:

$$C_{元素-未知} = \frac{C_{元素-测试} \times C_{Rh-内标} \times V_{Rh-加入}}{C_{Rh-测试} \times W_{样品-称量}} \quad (4)$$

其中,  $V_{Rh-稀释}$  为样品消解后含有 Rh 元素的

稀释溶液体积;  $C_{Rh-内标}$  为样品消解过程中加入内标 Rh 的浓度;  $V_{Rh-加入}$  为样品消解过程中加入内标 Rh 的体积;  $C_{元素-未知}$  为地质样品中微量元素的浓度;  $C_{元素-测试}$  为 ICP-MS 测试的微量元素浓度;  $V_{元素-稀释}$  为样品消解后含有待测元素的稀释溶液体积;  $W_{样品-称量}$  为称量的地质样品质量。

由式(4)可以看出,地质样品中微量元素的浓度可以通过内标 Rh 元素的浓度进行校正,与样品消解后稀释溶液的体积无关。因此,样品前处理过程中内标 Rh 元素的加入可以校正元素的稀释倍数,避免繁琐的稀释定容工作。

## 2.5 方法准确度和精密度

按建立的分析方法,对国内深海沉积物标准物质(GBW07315 和 GBW07316)、国内岩石标

准物质(GSR-1(花岗岩)、以及国际地质标准物质(BCR-2(玄武岩)、BHVO-2(玄武岩)、AGV-2(安山岩)和 GSP-2(花岗岩))进行了 10 次重复测定,由于篇幅所限,测定平均值和标准物质的推荐值等详细数据不在此处一一列出,测定值的相对标准偏差(RSD)示于图 2,测定值与参考值的相对误差(RE%)示于图 3。

分析结果显示,测定元素的相对标准偏差均小于 5%,几乎所有微量元素的分析结果和参考值之间的相对误差都小于 6.5%,其中大多数元素小于 3%。表明该方法测定结果准确、可靠,适合于深海沉积物和岩石样品的分析。

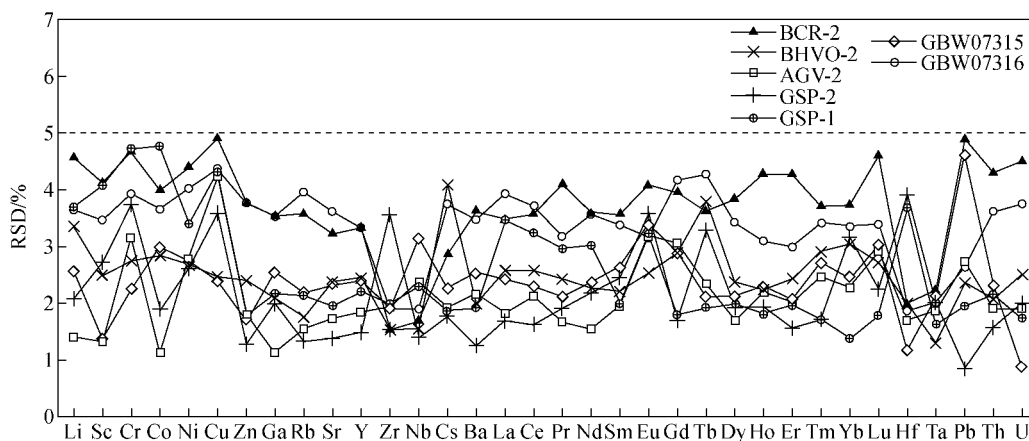


图 2 标准样品分析结果的相对标准偏差

Fig. 2 Relative standard deviation of analytical data for CRM

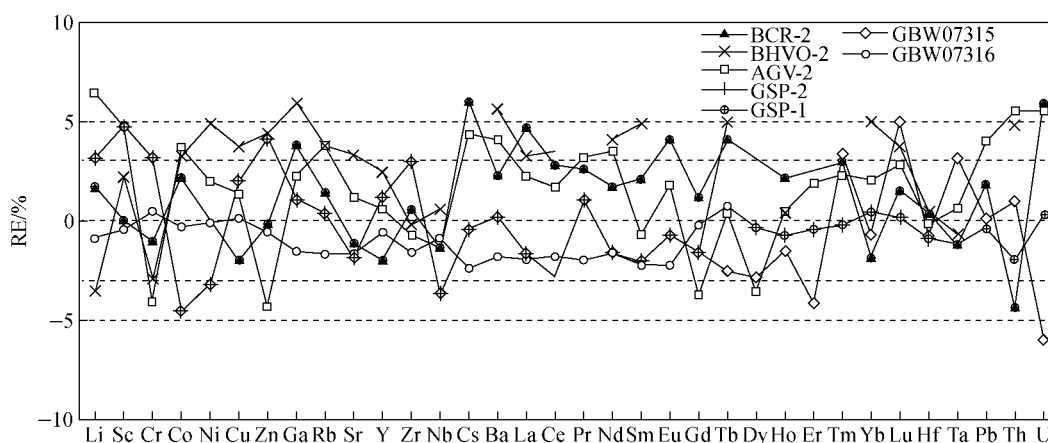


图 3 标准样品分析结果与推荐值的相对误差

Fig. 3 Relative error of analytical data between this work and recommend value

### 3 结论

与以往消解方法相比,防腐高效溶样罐的应用解决了消解地质样品用酸量大、操作复杂、消解不完全、消解效率不高、不能批量作业等问题。采用 $^{103}\text{Rh}$ - $^{185}\text{Re}$ 双内标非准确定容测试方法可以有效地校正地质样品中微量元素的浓度和测试过程中的分析信号漂移,对基体效应有明显的补偿作用,同时还避免了样品前处理过程中繁琐的稀释定容工作。建立的高效消解-双内标 ICP-MS 分析方法,具有准确度高、精密度好、测试效率高、人力消耗少等特点,可广泛用于海洋沉积物、岩石等地质样品中多元素的同时分析。

#### 参考文献:

- [1] 王珊珊. 珠江三角洲和近岸河口海域现代沉积环境及晚更新世以来的环境演变[D]. 青岛:中国海洋大学, 2008.
- [2] 马维林, 王先兰, 金翔龙, 等. 冲绳海槽中部和南部玄武岩的区域性差异及其成因研究[J]. 地质学报, 2004, 78(6): 758-769.  
MA Weilin, WANG Xianlan, JIN Xianglong, et al. Areal difference of middle and southern basalts from the Okinawa trough and its genesis study[J]. Acta Geologica Sinica, 2004, 78(6): 758-769(in Chinese).
- [3] PIERRET M C, CLAUER N, BOSCH D, et al. Formation of theis deep metal-rich sediments in the absence of brines, Red Sea[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2010, 104: 12-26.
- [4] 朱爱美, 刘季花, 张辉, 等. 东海内陆架泥质区表层沉积物稀土元素的分布特征[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2012, 32(1): 1-10.  
ZHU Aimei, LIU Jihua, ZHANG Hui, et al. Distribution pattern of REEs in the inner-shelf mud area of East China Sea[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2012, 32(1): 1-10(in Chinese).
- [5] 叶荷, 张克信, 季军良, 等. 青海循化盆地 23.1~5.0 Ma 沉积地层中常量、微量元素组成特征及其古气候演变[J]. 地球科学:中国地质大学学报, 2010, 35(5): 811-820.  
YE He, ZHANG Kexin, JI Junliang, et al. Major and trace element characters of the sediments and paleoclimatic evolution during about 23.1-5.0 Ma in Xunhua basin, Qinghai[J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 2010, 35(5): 811-820(in Chinese).
- [6] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术在地学研究中的应用[J]. 地学前缘, 2003, 10(2): 367-378.  
LI Bing, YANG Hongxia. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry in Earth science[J]. Earth Science Frontiers, 2003, 10(2): 367-378(in Chinese).
- [7] JENNER G A, LONGERICH H P, JACKSON S E, et al. ICP-MS—A powerful tool for high-precision trace-element analysis in earth sciences: Evidence from analysis of selected U. S. G. S. reference samples[J]. Chemical Geology, 1990, 83(1/2): 133-148.
- [8] 章新泉, 易永, 姜玉梅, 等. 电感耦合等离子体质谱测定地质样品中多种元素[J]. 分析试验室, 2005, 24(8): 58-61.  
ZHANG Xinquan, YI Yong, JIANG Yumei, et al. Determination of multielements in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2005, 24(8): 58-61(in Chinese).
- [9] 王君玉, 吴葆存, 李志伟, 等. 敞口酸溶-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中 45 个元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 440-445.  
WANG Junyu, WU Baocun, LI Zhiwei, et al. Determination of elemental content in geological samples by one-time acid dissolution and inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4): 440-445(in Chinese).
- [10] 徐鹏, 孙亚莉. Carius 管密封溶样-等离子体质谱法测定环境样品中镓、锗、砷、硒、镉、锡、铋、碲、汞、铅和铋[J]. 分析化学, 2010, 38(4): 581-584.  
XU Peng, SUN Yali. Determination of Ga, Ge, As, Se, Cd, Sn, Sb, Te, Hg, Pb and Bi in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry combined with Carius tube digestion[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38(4): 581-584(in Chinese).
- [11] 李超, 屈文俊, 周利敏, 等. Carius 管直接蒸馏快速分离铱方法研究[J]. 岩矿测试, 2010, 29(1): 14-16.  
LI Chao, QU Wenjun, ZHOU Limin, et al. Rapid separation of osmium by direct distillation with Carius tube[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(1): 14-16(in Chinese).
- [12] 周利敏, 高炳宇, 王礼兵, 等. Carius 管直接蒸

- 馏快速分离钼方法的改进[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 413-418.
- ZHOU Limin, GAO Bingyu, WANG libing, et al. Improvements on the separation method of osmium by direct distillation in Carius tube[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(3): 413-418(in Chinese).
- [13] 刘颖, 刘海臣, 李献华. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素[J]. 地球化学, 1996, 25(6): 552-558.
- LIU Ying, LIU Haichen, LI Xiahua. Simultaneous and precise determination of 40 trace elements in rock samples using ICP-MS[J]. Geochimica, 1996, 25(6): 552-558(in Chinese).
- [14] 胡圣虹, 陈爱芳, 林守麟, 等. 地质样品中 40 个微量、痕量、超痕量元素的 ICP-MS 分析研究[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2000, 25(2): 186-190.
- HU Shenghong, CHEN Aifang, LIN Shoulin, et al. ICP-MS analytical research into 40 trace and ultra-trace elements in geological samples[J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 2000, 25(2): 186-190(in Chinese).
- [15] 辛文彩, 林学辉, 徐磊. 电感耦合等离子体质谱法测定海洋沉积物中 34 种痕量元素[J]. 理化检验: 化学分册, 2012, 48(4): 459-464.
- XIN Wencai, LIN Xuehui, XU Lei. ICP-MS determination of 34 trace elements in marine sediments[J]. PTCA (Part B: Chem Anal), 2012, 48(4): 459-464(in Chinese).
- [16] 殷学博, 曾志刚, 李三忠, 等. 电感耦合等离子体质谱测试硫化物中的微量元素[J]. 分析化学, 2011, 39(8): 1 228-1 232.
- YIN Xuebo, ZENG Zhigang, LI Sanzhong, et al. Determination of trace elements in sulfide samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(8): 1 228-1 232(in Chinese).
- [17] 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 中金属元素[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 Chinese Mass Spectrometry Society, 2010, 31(2): 120-124(in Chinese).
- [18] PANTEEVA S V, GLADKOCHOUB D P, DONSKAYA T V, et al. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma spectrometry after lithium metaborate fusion[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2003, 58(2): 341-350.
- [19] GARCÍA DE MADINABEITIA S, SÁNCHEZ L-ORDA M E, GIL IBARGUCHI J I. Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion-dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 625(2): 117-130.
- [20] 马英军, 刘丛强, 漆亮, 等. 微波密闭消解-等离子体质谱法测定岩石样品中的稀土元素[J]. 岩矿测试, 1999, 18(3): 189-192.
- MA Yingjun, LIU Congqiang, QI Liang, et al. Determination of rare earth elements in rock samples by ICP-MS using microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 1999, 18(3): 189-192(in Chinese).
- [21] 俞裕斌, 郑晓玲, 何鹰, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱测定沉积物中的金属元素[J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2005, 33(2): 244-249.
- YU Yubin, ZHENG Xiaoling, HE Ying, et al. Determination of metals in sediment by ICP-MS using microwave digestion[J]. Journal of Fuzhou University: Natural Science, 2005, 33(2): 244-249(in Chinese).
- [22] 陈永欣, 黎香荣, 韦新红, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤和沉积物中痕量稀土元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 560-565.
- CHEN Yongxin, LI Xiangrong, WEI Xinhong, et al. Determination of trace rare earth elements in soils and sediments by inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(5): 560-565(in Chinese).
- [23] 刘磊, 杨艳, 彭秀峰, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定岩石和矿物中的钼[J]. 岩矿测试, 2011, 30(3): 318-320.
- LIU Lei, YANG Yan, PENG Xiufeng, et al. Determination of molybdenum in rock and mineral samples by microwave digestion-inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(3): 318-320(in Chinese).
- [24] SANDRONI V, SMITH C M M, DONOVAN A. Microwave digestion of sediment, soils and urban

- particulate matter for trace metal analysis[J]. *Talanta*, 2003, 60(4): 715-723.
- [25] 何红蓼, 李冰, 韩丽荣, 等. 封闭压力酸溶-ICP-MS法分析地质样品中 47 个元素的评价[J]. *分析试验室*, 2002, 21(5): 8-12.  
HE Hongliao, LI Bing, HAN Lirong, et al. Evaluation of determining 47 elements in geological samples by pressurized acid digestion-ICPMS[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2002, 21(5): 8-12(in Chinese).
- [26] 侯振辉, 王晨香. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中 35 种微量元素[J]. *中国科学技术大学学报*, 2007, 37(8):940-944.  
HOU Zhenhui, WANG Chenxiang. Determination of 35 trace elements in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2007, 37(8):940-944 (in Chinese).
- [27] 张保科, 温宏利, 王蕾, 等. 封闭压力酸溶-盐酸提取-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中的多元素[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(6): 737-744.  
ZHANG Baoke, WEN Hongli, WANG Lei, et al. Quantification of multi elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with pressurized decomposition hydrochloric acid extraction[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(6): 737-744(in Chinese).
- [28] 高晶晶, 刘季花, 张辉, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定海洋沉积物中稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(3): 425-429.  
GAO Jingjing, LIU Jihua, ZHANG Hui, et al. Determination of rare earth elements in the marine sediments by inductively coupled plasma-mass spectrometry with high-pressure closed digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(3): 425-429(in Chinese).
- [29] DIEGOR W, LONGGERICH H, ABRAJANO T, et al. Applicability of a high pressure digestion technique to the analysis of sediment and soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 431(2): 195-207.
- [30] THOMPSON J J, HOUK R S. A study of internal standardization in inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Applied Spectroscopy*, 1987, 41(6): 801-807.
- [31] DOHERTY W. An internal standardization procedure for the determination of yttrium and the rare earth elements in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1989, 44(3): 263-280.
- [32] HOUK R S, FASSEL V A, FIESCH G D, et al. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements[J]. *Analytical Chemistry*, 1980, 52(14): 2 283-2 289.
- [33] OLIVARES J A, HOUK R S. Suppression of analyte signal by various concomitant salts in inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1986, 58(1):20-25.