

电感耦合等离子体发射光谱法测定地质样品中 K、Ca 等常量元素的前处理方法对比

熊聪慧, 王雪莲

(兰州大学 地质科学与矿产资源学院, 甘肃省西部矿产资源重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 通过以标准物质玄武岩为试验对象, 分别使用酸溶法和碱熔法进行样品前处理, 采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定, 二者均取得了良好的结果。其中, 酸溶法对样品的消解更为彻底, 元素的提取更为完全, 与标准物质元素推荐值之间的误差更小。但碱熔法流程更为简单, 所需时间短, 且不影响样品 Si 元素的测定。总体来说, 碱熔法适合用于常规地质样品常量元素的前处理, 酸溶法适合于较难溶解的地质样品常量和痕量元素的测定。二者均对试验细节有较高的要求。实际应用中, 需不断改进试验方法, 严谨试验细节, 以获得更简便的方法和更准确的结果。

关键词: 酸溶法; 碱熔法; 电感耦合等离子体发射光谱法; 地质样品

中图分类号: O657.31

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2020)01-0030-07

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2020.01.006

Comparison of Pretreatment Methods for Major Elements Such as Potassium, Calcium, etc, in Determination of Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

XIONG Cong-hui, WANG Xue-lian

(School of Earth Sciences & Key Laboratory of Mineral Resources in Western China (Gansu Province), Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Using the standard material basalt as the experimental object, the elements were pretreated by acid dissolution and alkali melting methods, respectively, determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, in both methods good results were obtained. The acid dissolution method is more effective in the digestion of the sample and the extraction of the elements, which made smaller deviation to the standard value. However, the alkali melting process is simpler with shorter time required, and did not affect the determination of Si elements. The latter method is more suitable for the pretreatment of common elements in normal geological samples. The former method is more suitable for the determination of common and trace elements in geological samples which are difficult to dissolve. Both of them need high requirements to the experiment details. In the future, it is necessary to improve the experimental methods and experimental details in order to obtain more convenient experimental methods and accurate results.

Key words: acid dissolution method; alkali melting method; inductively coupled plasma optical emission spectrometry; geological samples

收稿日期: 2019-12-05; 修订日期: 2020-01-10.

基金项目: 国家自然科学基金项目(41802008)和中央高校基本科研业务费(lzujbky-2018-it19)资助

作者简介: 熊聪慧(1986-), 女, 博士, 实验师, 从事地质学实验教学研究, E-mail: xiongch@lzu.edu.cn.

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)具有高精密度、低背景值、低检出限、元素谱线广以及测试时间短等卓越的分析性能,在许多行业得到了广泛的应用^[1-4]。在地质学领域,ICP-OES可用于沉积物、土壤、岩石、水、矿物等样品的测试分析。理论上,ICP-OES可测试包括常见元素和稀有元素等在内的73种元素。但在沉积物、岩石矿物等样品中,由于稀有元素的含量极低,已超出ICP-OES的检出限,因此,ICP-OES在地质学中主要用于含量较高的常见元素等的测试^[5]。在国家成分分析标准物质花岗岩(GSR-1)、安山岩(GSR-2)、玄武岩(GSR-3)和美国地质调查所标准花岗岩(GSP-2)、安山岩(AGV-2)、玄武岩(BCR-2)等物质中,含量较高并经常使用ICP-OES测试的元素有Al、Ca、Fe、K、Mg、Na、Si、Ti、P、Ba、Mn、V和Zn。

由于地质样品的沉积物、土壤和岩石矿物等均属于固态且不易溶解,因此在元素测试中,前处理是极为关键的一步。地质样品的前处理方法主要有酸溶法和碱熔法。酸溶法使用硝酸(HNO_3)、氢氟酸(HF)、高氯酸(HClO_4)、王水($\text{HCl}:\text{HNO}_3$,体积比为3:1)和双氧水(H_2O_2)等具有极强腐蚀性的酸溶剂,采用常压敞口和/或高压密闭的方法进行样品消解。碱熔法是使用NaOH、 Na_2O_2 和/或 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 BLiO_3 等高温消解地质样品。二者均已在地质领域得到了广泛的应用并获得了良好的测试效果^[6-8]。本文在近几年使用ICP-OES进行大批量地质样品试验和测试的基础上,对比了酸溶法和碱熔法的不同测试效果,指出了二者各自的优劣势,并提出了应用建议。

1 试验部分

1.1 仪器、试剂及标准物质

全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES 720X),美国安捷伦科技公司;Saville DST-1000 酸纯化器,美国;Sartorius 电子天平,德国;数控超声器,昆山超声仪器公司;恒温干燥箱,上海一恒仪器;Nabertherm LT 9/12/C450 马弗炉,德国;HJ-6 磁力加热搅拌器,新瑞仪器厂;MiliQA10,18.2 M Ω 高纯水,美国。

HNO_3 、HF和HCl为优级纯,西陇科学生产,经三次纯化获得,纯度为99.999 9%; HClO_4 为电子级; $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$,纯度为99.99%,上海Aladdin生产;Ca、Fe、K、Mg、Na混合标准溶液,500 mg/L;Al、Si、Ti和

P单元素标准溶液,1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$;金属元素混合标准溶液,100 mg/L,以上标准溶液均为安捷伦科技公司生产。选择美国地质调查所分析物质玄武岩BCR-2为试验标准样品。

1.2 样品前处理

1.2.1 酸溶法^[9-11]

消解所用容器Teflon杯的清洗:先使用酒精将其内外表面擦拭干净,然后逐一使用王水、硝酸(1:1)、盐酸(1:1)和高纯水分别浸泡两天两夜。最后使用高纯水多次冲洗,晾干待用。

称样:称取样品20~30 mg,精确至1 mg,转移至Teflon杯中。

消解:加入1 mL硝酸和1 mL氢氟酸于Teflon杯中,超声20 min,于150 $^{\circ}\text{C}$ 加热板上蒸至近干。随后,再次加入1 mL硝酸和1 mL氢氟酸于Teflon容器中,超声20 min,放入不锈钢密闭高压罐中,拧紧后置于190 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中消解两天两夜。关闭烘箱冷却后,将Teflon杯取出,置于150 $^{\circ}\text{C}$ 加热板上蒸至近干,此时观察样品溶解情况,若仍有很多固体样品沉淀未能溶解,可加入1 mL高氯酸或王水继续加热,待溶解至较少沉淀时,加1 mL硝酸蒸至近干,重复两次。加入2 mL硝酸和3 mL超纯水,放入密闭高压罐中,拧紧后置于150 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中提取48 h。最后,将Teflon杯取出,将液体倒入已清洗并晾干的60 mL PET聚酯瓶中,定容至所称量样品重量的2 000倍左右,以备上机测试。

1.2.2 碱熔法^[11-12]

消解所用50 mL烧杯及铂金坩埚的清洗:先使用酒精将其内外表面擦拭干净,然后使用浓硝酸浸泡两天两夜。随后,使用高纯水多次清洗,晾干待用。铂金坩埚先使用酒精将其内外表面擦拭干净,然后加入稀硝酸加热2 min,再用超纯水冲洗干净,晾干待用。

称样:准确称取样品40~50 mg至铂金坩埚中,然后称取200 mg $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 于样品中,混合均匀,并记录好铂金坩埚编号和样品重量。

高温灼烧:首先,将马弗炉预热至900 $^{\circ}\text{C}$,然后,使用铂金坩埚钳将装有样品的铂金坩埚依次放入马弗炉,900~1 000 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧15 min。

消解:将铂金坩埚取出,以超纯水喷洒底部至冷却,放入事先准备好的50 mL烧杯中(烧杯中已放入25 mL左右的超纯水),然后加入1 mL硝酸,放入搅拌器上加热搅拌至完全溶解。倒入清洗并晾干

的 100 mL PET 聚酯瓶中,定容至所称量样品重量的 2 000 倍左右,以备上机测试.

1.3 标准溶液的配制

使用质量法配制了 4 组标准溶液,具体如下.

1.3.1 第一组

采用 500 mg/L 的 Ca、Fe、K、Mg、Na 混合标准溶液及 1 000 mg/L 的 Al 单元素标准溶液,配制质量浓度范围为 1~80 mg/L 的 Al、Ca 混合标准溶液. 使用移液枪分别移取上述混合标准溶液 100 μ L 及 2、4、6、8 mL,Al 单元素标准溶液分别减半,在万级天平上称量并记录结果,然后分别定容至 50 g 左右,记录最终的定容值. 使用定容值、称取的标准溶液质量和原标准溶液浓度,计算所配制标准溶液的质量浓度.

1.3.2 第二组

采用 1 000 mg/L 的 Si 单元素标准溶液,配制质量浓度范围为 50~200 mg/L 的 Si 元素标准溶液. 使用移液枪分别移取 2.5、5、8、10 mL Si 单元素标准溶液,称重、定容并计算所配制标准溶液的质量浓度

(方法同 1.3.1).

1.3.3 第三组

采用 1 000 mg/L 的 Ti 单元素标准溶液,配制质量浓度范围为 1~10 mg/L 的 Ti 元素标准溶液. 使用移液枪分别移取 50、100、250、400、500 μ L Ti 单元素标准溶液,称重、定容并计算所配制标准溶液的质量浓度(方法同 1.3.1).

1.3.4 第四组

采用 100 mg/L 的金属元素混合标准溶液和 1 000 mg/L 的 P 单元素标准溶液,配制质量浓度范围为 0.1~5 mg/L 的部分金属元素 Ba、Mn、V、Zn 及非金属元素 P 的混合标准溶液. 使用移液枪分别移取 50、250、500 μ L 及 1、2.5 mL 的金属元素混合标准溶液和 25、50、100 μ L 的 P 单元素标准溶液,称重、定容并计算所配制标准溶液的质量浓度(方法同 1.3.1).

最终配制的各元素标准溶液的质量浓度如表 1 所列.

表 1 各组标准溶液的质量浓度
Table 1 Mass concentration of each standard solution / (mg/L)

组分	1	2	3	4	5
Al	0.999	19.109	39.025	54.336	74.676
Ca、Fe、K、Mg、Na	1.089	19.622	39.926	54.508	74.611
Si	47.515	97.972	156.558	189.819	/
Ti	1.001	1.926	4.799	7.858	9.842
Ba、Mn、V、Zn	0.100	0.508	0.998	2.035	4.869
P	0.471	0.983	1.940	/	/

1.4 ICP-OES 工作参数

功率 1.2 KW;等离子气流量 45 L/min;辅助气流量 1.5 L/min;雾化气压力 200 KPa;一次读数时间 5 s;仪器稳定延时 15 s;进样延时 30 s;泵速 15 r/min;清洗时间 20 s;读数次数 3.

2 结果与讨论

2.1 元素分析谱线的选择

每个元素选择仪器软件所推荐的前 4 种分析谱线进行测试,最终根据谱线峰形、干扰程度和背景值选择出了每个元素最适合分析的谱线. 样品经酸溶

法和碱熔法处理后,所测试的各元素谱线分析波长、校准曲线和准确度误差均值如表 2、3 所列.

2.2 仪器的精密度与检出限

仪器的精密度为测试结果的分散程度,可用相对标准偏差(RSD)来衡量,试验方法参考文献[6]. 选择标准物质 BSR-2 样品,进行了 11 次重复测试,计算各元素测试值的 RSD 为仪器的精密度. 同时,将试验中的空白溶液进行了 11 次重复测试,计算均值为仪器各元素的检出限,仪器精密度和检出限结果如表 4 所列. 由表 4 可见,精密度低于 3%,结果良好,各元素的检出限在 0.001~0.03 mg/L 之间.

表 2 酸溶法处理后测试的样品各元素谱线分析波长、校准曲线和准确度误差均值

Table 2 Wavelength, calibration curve and mean accuracy error of each spectral line of element in sample after acid solution treatment

元素	波长 /nm	校准曲线	线性范围 /(mg/L)	相关 系数	准确度误差 均值/%
Al	237.312	$y=912.551x+40$	1.17~76.71	0.999 9	1.12
Ca	317.933	$y=29\ 619.064x+79.1$	1.17~77.09	0.999 8	1.57
Fe	238.204	$y=17\ 400.439x+13.4$	1.17~76.55	0.999 7	2.01
K	766.491	$y=136\ 464.578x+829.8$	1.12~74.42	0.999 8	1.19
Mg	279.800	$y=2\ 180.974x+18.7$	1.19~76.83	0.999 9	1.14
Na	589.592	$y=395\ 570.375x+131.7$	1.11~55.34	0.999 6	1.08
Ti	334.941	$y=188\ 727.156x+102.4$	0.10~10.7	0.999 8	-2.28
Ba	230.424	$y=34\ 438.379x+37.5$	0.1~1.99	0.999 9	-0.31
Mn	260.568	$y=81\ 021.203x+55.5$	0.10~1.98	0.999 9	-0.52
V	292.401	$y=34\ 405.848x+63.4$	0.10~2.02	0.999 9	-0.71
Zn	202.548	$y=25\ 497.010x+32.5$	0.10~2.01	1.000 0	-0.25
P	213.618	$y=1\ 066.548x+27.8$	0.09~0.96	0.999 7	-4.92

表 3 碱熔法处理后测试的样品各元素谱线分析波长、校准曲线和准确度误差均值

Table 3 Wavelength, calibration curve and mean accuracy error of each spectral line of element in sample after acid solution treatment

元素	波长 /nm	校准曲线	线性范围 /(mg/L)	相关 系数	准确度误差均值 /%
Al	237.312	$y=615.070x+23.1$	1.10~74.10	0.999 9	1.81
Ca	317.933	$y=19\ 950.732x+174.6$	1.18~73.10	0.999 9	1.36
Fe	238.204	$y=11\ 955.743x+41.6$	1.19~73.28	0.999 8	2.21
K	766.491	$y=94\ 275.328x+809.7$	1.07~72.12	0.999 3	0.22
Mg	279.800	$y=1\ 485.418x+8.8$	1.21~72.91	0.999 9	1.31
Na	589.592	$y=259\ 544.969x+1632.1$	1.11~73.62	0.999 9	0.04
Si	288.158	$y=4\ 371.429x+414.3$	49.13~188.78	0.999 7	-2.36
Ti	334.941	$y=140\ 132.766x+87.8$	0.95~9.96	0.999 9	0.12
Ba	230.424	$y=23\ 079.598x+16.5$	0.10~.88	0.999 9	-0.17
Mn	260.568	$y=56\ 162.402x+39.2$	0.10~4.71	0.999 9	-1.06
V	292.401	$y=23\ 116.012x+288.3$	0.10~4.84	0.999 9	-0.11
Zn	202.548	$y=16\ 838.033x+44.3$	0.10~4.80	0.999 9	-0.70
P	213.618	$y=824.480x+25.0$	0.48~1.94	0.999 8	5.127

表 4 精密度和检出限
Table 4 Precision and limit of detection

元素	RSD/%	检出限/(mg/L)	元素	RSD/%	检出限/(mg/L)
Al	0.287	0.027	Ti	1.194	0.001
Ca	0.805	0.002	Ba	0.350	0.001
Fe	0.705	0.001	Mn	0.482	0.004
K	0.456	0.001	V	0.535	0.001
Mg	0.302	0.007	Zn	1.248	0.001
Na	0.810	0.017	P	0.891	0.018
Si	0.320	0.004			

2.3 测试结果对比

将标准物质 BCR-2 分别按照酸溶法和碱熔法处理后,上机测试的结果及与标准值的对比分别如表 5、6 所列。

由表 5、6 可见,样品经两种方法前处理后的测试结果与标准推荐值对比,均在 90%~110% 范围内,其中酸溶法所测试的常量元素结果在 102%~105% 之间,碱溶法在 92%~107% 范围内。酸溶法中常量元素的测试结果均偏高于标准物质的推荐值。碱溶法中除 K、Na、Si 和 P 偏高于标准物质的推荐值,Al、Ca、Fe、Mg 和 Ti 则低于标准物质的推荐值。二者中,金属元素 Ba 和 Mn 均偏低于标准物质的推荐值,V 和 Zn 则偏高于标准物质的

推荐值。相比之下,酸溶法的元素测试值误差较小,这表明对于地质样品的消解,酸溶法比碱熔法更为彻底,对元素的提取也更为完全。但酸溶法中因为加入了 HF,因此样品中的 Si 元素已基本被全部反应,无法完成对 Si 元素的测试,而碱熔法则没有这方面的影响。由于碱熔法只使用了助溶剂 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$,没有加入 NaOH 等,因此也不存在 Na 离子对样品中元素含量的影响。另外,碱溶法流程更为简单,所需时间短,且结果亦能满足所测样品的准确度。总体来说,碱熔法更适合用来常规地质样品常量元素的前处理。而酸溶法对于样品的元素消解程度更高,误差更小,因此更适合于较难溶解的地质样品常量和痕量元素的测定。

表 5 标准样品 BCR-2 经酸溶法处理后的结果
Table 5 Analyzed results of BCR-2 after acid solution treatment

元素	测试质量浓度 /(mg/L)	标准质量浓度 /(mg/L)	误差 /%	氧化物	质量分数 /%
Al 237.312	73 849	71 400	3.430	Al_2O_3	13.950
Ca 317.933	53 633	50 900	5.370	CaO	7.504
Fe_{tot} 238.204	101 629	96 500	5.310	$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{tot}}$	14.518
K 766.491	15 415	14 900	3.460	K_2O	1.858
Mg 279.800	22 229	21 600	2.910	MgO	3.705
Na 589.592	24 041	23 400	2.740	Na_2O	3.241
Ti 334.941	13 923	13 500	3.130	TiO_2	2.321
P 213.618	1 529	1 500	1.910	P_2O_5	0.350
Ba 230.424	660	683	-3.330	/	/
Mn 260.568	1 513	1 520	-0.440	/	/
V 292.401	452	416	8.720	/	/
Zn 202.548	137	127	7.920	/	/

表 6 标准样品 BCR-2 经碱熔法处理后的结果
Table 6 Analyzed results of BCR-2 after alkali fusion treatment

元素	测试质量浓度 /(mg/L)	标准质量浓度 /(mg/L)	误差 /%	氧化物	质量分数 /%
Al 237.312	65 646	71 400	-8.060	Al ₂ O ₃	12.400
Ca 317.933	50 329	50 900	-1.120	CaO	7.042
Fe _{tot} 238.204	95 733	96 500	-0.800	Fe ₂ O _{3tot}	13.676
K 766.491	15 936	14 900	6.950	K ₂ O	1.921
Mg 279.800	20 638	21 600	-4.460	MgO	3.440
Na 589.592	24 121	23 400	3.080	Na ₂ O	3.251
Ti 334.941	12 863	13 500	-4.720	TiO ₂	2.144
Si 288.158	257 248	253 000	1.680	SiO ₂	55.121
P 213.618	1 600	1 500	6.640	P ₂ O ₅	0.366
Ba 230.424	625	683	-8.440	/	/
Mn 260.568	1 480	1 520	-2.670	/	/
V 292.401	421	416	2.360	/	/
Zn 202.548	136	127	6.700	/	/

酸溶法和碱熔法处理地质样品,测定时对于试验细节均有着较高的要求. 作者通过近几年的多次试验,总结了一些操作注意事项:如酸溶法中,首先 Teflon 杯的清洗过程至关重要,多次酸洗后可大大降低最终测定值的误差. Teflon 杯在清洗完毕待用时,其杯盖和杯身上的记号一定要先一一对应好,以免出现密闭不好和无法盖上的情况,影响它们的长期使用. 另外,在称样时,为避免所称样品放入 Teflon 杯时的静电影响,应使用静电移除设备,也可增加实验室的湿度或把特氟龙杯置于冰箱中过夜再晾干,可缓和静电作用. Teflon 杯内加入样品和试剂盖紧杯盖后,若再打开,可顺时针慢慢旋转向上拧开,不可使劲将盖子拨开,以防样品和试剂溅出,危害个人安全,影响试验结果. 此外,因为所消解的样品中放入的是强腐蚀性无机酸,且消解的时间较长,因此对高温高压消解过程中所使用烘箱的质量和性能有着较高的要求,如有条件,可使用耐腐蚀材料的烘箱,但这种烘箱一般造价较高. 我们使用的是普通烘箱,另请工程师在烘箱内加入了高温断电系统. 该高温断电系统可设置烘箱的允许最高温度,一般消解温度为 190 ℃,则设置允许最高温度为 210 ℃,一旦烘箱内部温度高于此温度,则自动断电并报警,

此系统可确保试验安全可靠.

碱熔法中,称样后样品和助溶剂一定要混合均匀,否则可能烧蚀不完全. 若在铂金坩埚中有样品溶解不完全,粘在了底部,可重新加入适量助溶剂高温灼烧后,再用硝酸将其萃取掉,切不可用刀刻刮坩埚,以免造成损害. 马弗炉预热到 900 ℃后,因为使用坩埚钳放入样品需要一定的时间,因此放入样品后,马弗炉温度会下降 150 ℃左右,设置时,可将马弗炉升至 1 000 ℃后再恒温 5 min,这样样品的烧蚀会更加完全,在搅拌器上消解的时间亦会大大缩短.

3 结论

酸溶法和碱熔法在测定地质样品中常量和部分痕量元素时均取得了较好的结果. 二者对比,碱熔法耗时短且不会影响 Si 元素的测定,更适合用来常规地质样品常量元素的前处理. 酸溶法对于样品的元素消解程度更高,误差更小,因此更适合于较难溶解的地质样品常量和痕量元素的测定. 在实际操作中,应注意试验细节的掌握. 未来需不断改进试验方法,严谨试验细节,以获得更简便的方法和更准确的结果.

参考文献:

- [1] Olesik J W. Elemental analysis using an evaluation and assessment of remaining problems [J]. Analytical Chemistry, 1991, 63(1): 12-21.
- [2] Mitko K, Bebek M. Determination of major elements in saline water samples using a dual-view ICP-OES [J]. Atomic Spectroscopy, 2000, 21(3): 77-85.
- [3] 杨帆, 周瑜, 齐杰华, 张晓宇, 张楠. 电感耦合等离子体发射光谱法快速测定磷化液中锌、镍、锰元素含量 [J]. 分析测试技术与仪器, 2019, 25(2): 123-126. [YANG Fan, ZHOU Yu, QI Hua-jie, ZHANG Xiao-yu, ZHANG Nan. Rapid determination of Zn, Ni and Mn in phosphate solution by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2019, 25(2): 123-126.]
- [4] 彭彩华, 尹平河. ICP-AES 分析茶叶中 Mg 和 K 含量的不确定度评定 [J]. 光谱实验室, 2011, 28(1): 196-200. [PENG Cai-hui, YIN Ping-he. Uncertainty evaluation of measurement results for the determination of magnesium and potassium in tea by ICP-AES [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2011, 28(1): 196-200.]
- [5] 邢夏, 徐进力, 刘彬, 邢辰, 刘亚轩, 白金峰, 张勤. 电感耦合等离子体发射光谱法在地质样品分析中的应用进展 [J]. 物探与化探, 2016, 40(5): 998-1006. [XING Xia, XU Jin-li, LIU Bin, XING Chen, LIU Ya-xuan, BAI Jin-feng, ZHANG Qin. The application of inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry (ICP-AES) to the analysis of geological samples [J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2016, 40(5): 998-1006.]
- [6] 郭振华, 张立英. ICP-AES 法测定地质样品中的主体元素 [J]. 化工矿产地质, 2001, 23(4): 249-251. [GUO Zhen-hua, ZHANG Li-ying. Identification of main elements in geological samples with a combination of ICP-AES [J]. Geology of Chemical Minerals, 2001, 23(4): 249-251.]
- [7] 冯晓军, 姜威, 薛菁, 史鑫. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定磷矿中 12 种组分 [J]. 冶金分析, 2017, 37(5): 53-58. [FENG Xiao-jun, JIANG Wei, XUE Qing, SHI Xin. Simultaneous determination of twelve components in phosphate ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(5): 53-58.]
- [8] Gao J J, Liu J H, Li X G, Yan Q S, Wang X J, Wang H M. The determination of 52 elements in marine geological samples by an inductively coupled plasma optical emission spectrometry and an inductively coupled plasma mass spectrometry with a high-pressure closed digestion method [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2017, 36(1): 109-117.
- [9] 袁秀茹, 谈建安, 王建波, 毛振才. ICP-AES 法测定铜镍矿、铅锌矿中铜、镍、铅、锌、钴 [J]. 分析测试技术与仪器, 2009, 15(1): 47-50. [YUAN Xiu-ru, TAN Jian-an, WANG Jian-bo, MAO Zhen-cai. Determination of copper, nickel, lead, zinc and cobalt in copper-nickel ore and lead-zinc ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2009, 15(1): 47-50.]
- [10] 张艳, 吴峥, 张飞鸽, 雒虹. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锰矿石中主微量元素 [J]. 中国无机分析化学, 2014, (1): 41-45. [ZHANG Yan, WU Zheng, ZHANG Fei-ge, LUO Hong. Determination of primary and secondary elements in manganese ore by inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, (1): 41-45.]
- [11] 郭鹏远. 内蒙古中部地区中—新生代火山岩的成因 [D]. 兰州: 兰州大学博士研究生学位论文, 2015. [GUO Peng-yuan. The petrogenesis of the Mesozoic-Cenozoic volcanic rocks from central Inner Mongolia [D]. Lanzhou: Doctoral dissertation of Lanzhou university, 2015.]
- [12] 王松君, 王璞珺, 常平, 甘树才, 侯悦. ICP-AES 分析技术在岩石样品快速分析中的应用 [J]. 吉林大学学报 (理学版), 2007, 45(6): 1027-1031. [WANG Song-jun, WANG Pu-jun, CHANG Ping, GAN Shu-cai, HOU Yue. Application of rock quick analysis by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry technology [J]. Journal of Jilin University (Science edition), 2007, 45(6): 1027-1031.]