

超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测稀土废料中 15 种稀土元素

李莹莹 李鹰 李剑

(杭州谱育科技发展有限公司, 杭州 311300)

摘 要 稀土废料已成为战略性物质且不可再生, 针对其回收利用已成为一个重要的发展方向, 开发稀土废料中稀土元素的快速准确定量的方法至关重要。超级微波消解法解决了湿法消解法的元素损失、易引入污染的问题。考察了采用超级微波消解时硝酸-盐酸-过氧化氢及硝酸-盐酸-过氧化氢-氟硼酸消解体系和使用普通消解时硝酸-盐酸-过氧化氢消解体系的消解效果, 利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法进行测定, 通过比较消解效果、检出限、精密度及加标回收率, 确定使用超级微波消解-硝酸-盐酸-过氧化氢-氟硼酸消解体系, 并优化了消解条件。实验结果表明, 15 种稀土元素的检出限为 0.12~6.62 mg/kg, 测定结果相对标准偏差(RSD, $n=7$)均小于 1.7%, 加标回收率在 97.4%~102%, 方法准确度及精密度均可以满足多种元素分析测试要求, 方法可以实现稀土废料中稀土元素的准确测定。

关键词 稀土废料; 稀土元素; 超级微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: O657.31 TH744.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2023)08-0851-06

Determination of 15 Rare Earth Elements in Rare Earth Waster by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry with Ultra-microwave Digestion

LI Yingying, LI Ying, LI Jian

(Hangzhou Puyu Technology Development Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang 311300, China)

Abstract Rare earth waster has become a strategic material and non-renewable. Its recycling has become an important research direction. It is very important to develop a rapid and accurate quantitative method for rare earth elements in rare earth waster. Ultra-microwave digestion method solves the problems of element loss and easy to introduce pollution in electrothermal plate digestion. In this study, the electrothermal plate digestion using nitric acid-hydrochloric acid-hydrogen peroxide digestion system and the ultra-microwave digestion using nitric acid-hydrochloric acid-hydrogen peroxide and nitric acid-hydrochloric acid-hydrogen peroxide-fluoboric acid digestion system were compared to treat rare earth waster with different mixed acid

收稿日期: 2022-12-19 **修回日期:** 2023-01-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFF0700804)

作者简介: 李莹莹, 女, 工程师, 主要从事无机前处理及光谱质谱分析研究。E-mail: yingying_li@fpi-inc.com

引用格式: 李莹莹, 李鹰, 李剑. 超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测稀土废料中 15 种稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(8): 851-856.

LI Yingying, LI Ying, LI Jian. Determination of 15 Rare Earth Elements in Rare Earth Waster by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry with Ultra-microwave Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(8): 851-856.

systems, and then were detected by the inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Compared with the digestion effect, detection limit, precision and recovery of standard addition, the ultra-microwave digestion method was determined to use nitric acid-hydrochloric acid-hydrogen peroxide-fluoboric acid digestion system, and the digestion conditions were optimized (4.5 mL HCl, 1.5 mL HNO₃, 0.5 mL H₂O₂, and 4 mL HBF₄). The results showed that the use of ultra-microwave digestion using nitric acid-hydrochloric acid-hydrogen peroxide-fluoroboric acid digestion system better completed the treatment of rare earth waster. The detection limits of fifteen rare earth elements were in the range of 0.12—6.62 mg/kg. The relative standard deviation (RSD, $n=7$) for fifteen elements were all less than 1.7%. The recoveries were between 97.4% and 102%. Besides, the accuracy and precision met the requirements of multi-element analysis. In conclusion, this method can realize the accurate determination of rare earth elements in rare earth waster.

Keywords rare earth waster; rare earth elements; ultra-microwave digestion; ICP-OES

稀土原矿经过冶炼、分离的方法得到稀土金属、稀土氧化物,通过进一步精密加工成稀土合金等多种材料,广泛应用于军事、工业、农业等各行各业。稀土材料已成为战略物质且不可再生,对于稀土废料中稀土的回收已是一个重要的发展方向^[1]。合理的稀土回收,不仅能够节约能源,同时可以降低生产成本,提高经济效益。因此,开发方便、快捷、安全的稀土废料中稀土元素的检测方法,准确测定稀土废渣中的稀土元素含量,具有较大的社会、环保和经济效益,为稀土废渣的回收利用提供技术支撑。

重量法^[2]、电化学法^[3]、络合滴定法^[4]、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体光谱(ICP-OES)法^[5]、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[6]、X射线荧光光谱(XRF)法^[7]等方法常应用于稀土化学分析中。重量法流程较为繁琐,滴定法相比于重量法,虽简化了流程,但其干扰因素较多,标准溶液标定操作具有一定难度性,极易产生误差。X射线荧光光谱法虽前处理过程相对简单,但由于样品基体差异,在实际操作过程中需要配制多套工作曲线。而电感耦合等离子体光谱法和质谱法因为其具有检出限低、线性范围宽和多元素同时测定的优点,目前已成为稀土元素的主要检测手段^[8],但也需根据稀土纯度及基体背景选择合适的分析方法。基于对稀土检测要求的不断提高,分析技术也在不断发展,但是无论采用哪种分析方法,若想得到较为准确的测定结果,样品的预处理方式至关重要,预处理方式包括干法消解、酸消解法及碱熔融法等^[9],不同处理方法可能存在不同问题,如干法消解易造成元素损失及引入污染,碱熔融法通常会引入大量的碱熔试剂,易引进污染物导致干扰的出现等。采用普通湿法消解法对样品进行前处理,虽操作过程易于调整,但存在消解过

程中易造成液体喷溅、挥发性元素损失及耗时长的问题,在样品处理上存在较大的局限性。微波消解法可以较好地避免湿法消解法存在的问题,但是需要单独罐体密闭和泄压,且需要对于溶剂量有要求^[10]。超级微波是最近几年快速发展的先进技术,不仅热解效率高,还减少溶剂的使用量,极大地提升了样品处理的效率且节约实验成本^[11],已被广泛应用于药品^[12]、食品^[13]等行业。

前处理方法直接影响测试结果,故针对基体比较复杂的样品来说,需要合理选择合适的处理方法。本文比较了超级微波消解法与湿法消解方法3种不同消解体系对稀土废料的消解效果,选择了耗时短且消解效率高的超级微波消解法对样品进行前处理,并对超级微波消解条件进行了研究,以期为准快速确定稀土废料中稀土元素含量提供方法参考,整个流程操作简单,耗时短,具有良好的应用前景。

1 实验方法

1.1 材料与试剂

硝酸、盐酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司),氢氟酸、过氧化氢(优级纯,永华化学股份有限公司),氟硼酸(分析纯,阿拉丁试剂有限公司)。稀土元素混合标准溶液购自国家标准物质研究中心(GSB 04-1789-2004),高纯氩气(99.999%),所有实验用水均为超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm)。

实验样品取自某稀土材料加工厂产生的稀土废料,样品保存于聚乙烯瓶中。

1.2 仪器与设备

EXPEC 6000R 型电感耦合等离子体发射光谱仪(杭州谱育科技发展有限公司),EXPEC 790S 超级

微波消解仪(杭州谱育科技发展有限公司), Milli-Q 超纯水处理系统(默克化工技术(上海)有限公司), BSA124 型电子天平(德国 Sartorius 科学仪器有限公司)。

1.3 样品处理

将样品置于 300 ℃ 马弗炉内灼烧至恒重, 取出冷却至室温后, 分别采用普通湿法消解和超级微波消解法对样品进行处理。

1.3.1 超级微波消解法

准确称取样品 0.2 g(精确至 0.000 1 g)于超级微波消解仪的消解管中, 加入少许纯水润湿样品, 选取盐酸、硝酸、过氧化氢、氟硼酸和氢氟酸作为消解酸, 将其置于 180 ℃ 赶酸仪上加热使氟硼酸挥发, 蒸至近干, 趁热使用 5% 硝酸复溶, 转移到 50 mL 容量瓶中, 使用超纯水润洗多次, 定容至刻度线。若有残渣, 取上清液进行测定, 按照样品消解步骤, 同时进行平行样品和空白样品测定, 每个样品分别做 3 个平行样, 验证制备方法的准确性和重复性。

1.3.2 湿法消解

参照《钕铁硼废料化学分析方法》(XB/T 612.2—2019)。准确称取 0.2 g(精确至 0.000 1 g)稀土废料样品于 50 mL 消解杯中, 加入少许纯水润湿样品, 依次加入 6.0 mL 盐酸、2 mL 硝酸、0.5 mL 过氧化氢, 摇晃使样品与酸液充分接触混匀, 随后低温加热至试样分解完全, 反复在消解液中加入纯水, 降低试样酸度, 冷却至室温后, 转移到 50 mL 容量瓶中, 使用超纯水润洗多次, 定容至刻度线, 摇匀。若有残渣, 取上清液进行测定, 按照样品消解步骤, 同时进行平行样品和空白样品测定, 每个样品分别做 3 个平行样, 验证制备方法的准确性和重复性。

1.4 仪器工作参数

电感耦合等离子体发射光谱仪配置标准石英进样系统, 其 RF 功率 1 150 W, 蠕动泵转速 30 r/min, 雾化气流量 0.7 L/min, 辅助气流量 1.0 L/min, 冷却气流量 12.0 L/min, 样品冲洗时间为 15 s, 采用径向观测方式进行分析, 同时根据待测元素的大致含量确定标准曲线范围, 线性范围见表 1。

表 1 稀土元素标准曲线的线性范围

Table 1 Linear range of standard curve
for rare earth elements

元素	线性范围/(mg · kg ⁻¹)	元素	线性范围/(mg · kg ⁻¹)
Ce	0.1~2	Lu	0.1~2
Dy	0.1~5	Nd	0.5~10
Er	0.05~2	Pr	0.5~10
Eu	0.05~2	Sc	0.1~2
Gd	0.1~5	Sm	0.05~2
Ho	0.1~5	Tb	0.1~5
La	0.1~2	Tm	0.05~2
Yb	0.05~2		

2 结果与讨论

2.1 消解体系的确定

稀土废料是由稀土矿石经过一系列反应、加工所产生的废料, 其中含有大量的矿石原料废渣, 化学性质相对稳定, 采用一般的消解方法无法达到使其全部消解的目的。过氧化氢和硝酸共用混合体系具有较强的氧化性, 以硝酸-盐酸-过氧化氢作为基础反应体系, 通过更改加酸量及加酸类型, 以达到将稀土废料完全消解的目的。EXPEC790S 消解温度可达 280 ℃, 同时压力耐受 20 MPa 左右, 基本可避免湿法消解和普通微波消解存在的问题, 如受热不均匀、加酸限量等。

本文采用超级微波消解、混酸共用体系, 一方面需使得稀土废料中的元素得以全部溶出, 另一方面需破坏稀土废料中的硅酸盐及氧化物, 使得内部稀土元素溶出, 达到完全消解的目的, 同时在保证样品完全消解的前提下, 优化消解时间。本研究共进行 5 种消解体系的实验, 不同消解方法及效果见表 2。盐酸-硝酸-过氧化氢-氟硼酸消解体系可以使样品完全消解, 而另外 4 种消解体系均存有沉淀。根据消解效果, 最终选择盐酸-硝酸-过氧化氢-氟硼酸为消解体系, 同时也使用盐酸-硝酸-过氧化氢进行样品消解与普通湿法消解方法进行对比, 以此了解不同消解体系对测定结果的影响以及不同消解方法对样品测试结果的影响。

表 2 超级微波消解法的不同消解体系的消解效果

Table 2 Effects of different digestion systems of ultra-microwave digestion

序号	消解体系	效果
体系 1	4.5 mL HCl+1.5 mL HNO ₃ +0.5 mL H ₂ O ₂	白色沉淀
体系 2	4.5 mL HCl+1.5 mL HNO ₃ +2 mL HF	白色絮状
体系 3	4.5 mL HCl+1.5 mL HNO ₃ +0.5 mL H ₂ O ₂ +4 mL HBF ₄	澄清透明
体系 4	4.5 mL HCl+1.5 mL HNO ₃ +0.5 mL H ₂ SO ₄ +1.5 mL H ₃ PO ₄	白色沉淀
体系 5	4.5 mL HCl+1.5 mL HNO ₃ +0.5 mL H ₂ SO ₄ +1.5 mL H ₃ PO ₄ +1 mL HF	白色沉淀

2.2 消解程序的优化

超级微波消解系统通过设置升温程序、升温时间、保温时间及预加压力来控制整个消解过程。保温时间主要是使得样品长时间处于该温度下,不受温度不均匀的影响以保证样品完全消解。稀土废料相比于稀土原矿属于比较难消解的一类,本实验分别通过改变预加压力和目标温度及保温时间,以选择最佳的消解条件,消解效果见表 3,微波消解仪能够耐受的保温温度

越高对消解程度越有利;同时预加压力的提升有利于整个消解过程中的压力增强,能够促进消解过程;EXPEC790S 仪器具备耐高温高压性能,考虑设备使用成本及寿命,经过实验对比,最终选定预加压 5 MPa, 260 °C 保温 30 min,以实现稀土废料的完全消解。

2.3 优化后微波消解方法

根据超级微波及消解体系的消解结果,最终消解程序见表 4。

表 3 超级微波预加压及恒温时间优化实验

Table 3 The optimization experiments of ultra-microwave pre-pressure and constant temperature time

预加压/MPa	目标温度/°C	保持时间/min	消解效果
6	240	40	无法完全消解,溶液存在白色絮状物
6	240	60	无法完全消解,溶液存在白色絮状物
6	280	40	可完全消解,溶液澄清透明
5	260	60	可完全消解,溶液澄清透明
5	260	40	可完全消解,溶液澄清透明
4	260	60	无法完全消解,溶液存在白色残渣
4	260	40	无法完全消解,溶液存在白色残渣

表 4 优化超级微波消解方法

Table 4 Optimization of ultra-microwave digestion method

升温程序	消解体系	预加压/MPa	升温时间/min	目标温度/°C	保持时间/min
1	4.5 mL HCl + 1.5 mL		8	120	5
2	HNO ₃ + 0.5 mL H ₂ O ₂ + 4 mL	5.0	8	200	5
3	HF ₄		10	260	40

2.4 标准曲线及方法检出限

全谱直读光谱仪拥有比较好的波长稳定性,且针对每一种元素有多条分析谱线可供选择,在选择分析谱线时,应着重考虑灵敏度较高,背景较低,且无明显干扰的谱线作为分析谱线,此外,为避免光谱干扰,也可选择次灵敏线作为分析谱线以消除干扰^[14]。本实验针对每种元素选择多条特征谱线进行分析,综合考虑特征光谱谱线强度、光谱干扰及测试稳定性,最终选定所有稀土元素的分析谱线见表 5。同时在仪器工作最佳条件下,按照实验方法对样品空白进行连续 11 次测定,用稀释因子(250)乘测定结果的 3 倍标准偏差计算方法检出限。所选谱线标准曲线线性相关系数及方法检出限记录于表 5。所有稀土元素的线性较好,线性相关系数均大于 0.999 95,3 种消解体系的方法检出限分别为 0.155~8.45、0.15~8.92 和 0.120~6.62 mg/kg,硝酸-盐酸-过氧化氢消解体系检出限接近,而硝酸-盐酸-过氧化氢-氟硼酸检出限略低,该方法可满足稀土废料中稀土元素的测定。

表 5 稀土元素标准曲线的相关系数及方法检出限

Table 5 Correlation coefficient of standard curve of rare earth elements and detection limit of method

/(mg · kg ⁻¹)					
元素	谱线/nm	相关系数 <i>r</i>	检出限 1	检出限 2	检出限 3
Ce	456.236	0.999 99	8.45	8.92	6.62
Dy	353.170	0.999 97	3.24	3.24	2.19
Er	369.265	0.999 95	2.82	2.44	1.91
Eu	420.505	0.999 97	1.44	1.37	1.32
Gd	335.047	0.999 99	2.31	2.28	1.87
Ho	341.646	1.000 00	3.13	3.11	2.23
La	412.323	1.000 00	1.89	1.91	1.06
Yb	211.667	1.000 00	0.155	0.15	0.137
Lu	261.542	1.000 00	6.81	4.25	4.48
Nd	430.358	1.000 00	6.85	6.47	5.68
Pr	414.311	0.999 97	0.482	0.331	0.321
Sc	361.384	0.999 97	4.53	4.28	3.29
Sm	330.639	0.999 99	5.67	5.62	4.04
Tb	350.917	1.000 00	1.44	1.67	1.34
Tm	313.126	0.999 99	0.263	0.219	0.120

注:检出限 1 为普通湿法消解法检出限;检出限 2 为超级微波消解(盐酸-硝酸-过氧化氢)检出限;检出限 3 为超级微波消解(盐酸-硝酸-过氧化氢-氟硼酸)检出限。

2.5 消解方法比较

盐酸-硝酸-过氧化氢消解体系分别采用普通湿法消解法及超级微波消解法以及使用硝酸-盐酸-过氧化氢-氟硼酸消解体系时采用超级微波消解法对稀土废料样品进行处理,从消解效果看,盐酸-硝酸-过氧化氢消解体系均无法将样品消解完全,而硝酸-盐酸-过氧化氢-氟硼酸消解体系可使样品完全消解。从表 6 数据结果可看,Er、Eu、La、Sm 和 Tm 这 5 种元素 3 种方法均未检出,且元素含量均是 Nd 元素含量最高,Pr 元素次之,Dy、Ho、Pr 元素处于同一数量级,其余元素含量各不相同。同种消解体系下,超级微波消解法测定结果均显著高于普通湿法消解,其原因可能是使用普通湿法处理样品时,温度无法达到样品溶出所需温度且始终处于敞口放置,

样品中的稀土元素存在分解不彻底的情况,致使样品溶出效率低于采用密封体系的超级微波消解法。普通湿法消解样品的相对标准偏差均略高于超级微波消解法的偏差值,可能是由于样品在普通湿法消解时受热不均匀导致,造成样品中待测元素溶出效率存在差异。同种消解方法下,盐酸-硝酸-过氧化氢-氟硼酸的消解体系的测定结果略高于盐酸-硝酸-过氧化氢的消解体系,可能是由于氟硼酸与过氧化氢可以使硅酸盐及氧化物分解,极大地提高了稀土元素的溶出率。两种消解体系的相对标准偏差均无较大差异,原因可能为同处于密封体系中,不易造成元素损失。可见,盐酸-硝酸-过氧化氢-氟硼酸的消解体系准确度及精密度能更好地满足测试需求。

表 6 不同消解方法样品测定结果

Table 6 Determination results of samples with different digestion methods /(mg·kg⁻¹)

元素	湿法消解法			超级微波消解法					
	盐酸-硝酸-过氧化氢			盐酸-硝酸-过氧化氢			盐酸-硝酸-过氧化氢-氟硼酸		
	测定均值	相对标准偏差 ¹⁾	加标回收率 ¹⁾	测定均值	相对标准偏差 ¹⁾	加标回收率 ¹⁾	测定均值	相对标准偏差 ¹⁾	加标回收率 ¹⁾
Ce	56.3	1.1	97.3	86.7	0.60	98.5	89.8	0.30	101
Dy	205	1.4	98.5	222	1.2	99.2	254	0.72	100
Er	-		96.7	-		97.2	-		98.6
Eu	-		96.9	-		99.1	-		100
Gd	45	1.5	94.2	57.1	1.7	97.4	68.5	1.5	97.7
Ho	102	1.1	97.6	107	1.0	98.7	118	1.6	101
La	-		92.7	-		94.3	-		97.4
Lu	13.7	2.1	93.2	13.8	1.6	95.2	14.6	1.7	98.1
Nd	3 535	1.9	97.1	3 777	0.40	98.2	4 043	0.61	99.5
Pr	712	1.0	93.8	737	0.31	95.4	772	0.50	100
Sc	2.21	0.60	94.9	2.24	0.40	96.9	2.71	0.42	97.9
Sm	-		96.5	-		100	-		102
Tb	21.5	1.4	96.2	24.2	1.1	98.8	28.4	0.91	100
Tm	-		97.4	-		99.7	-		101
Yb	9.63	1.9	94.9	9.84	1.3	98	10.5	1.2	99.6

注: ¹⁾单位为%。

2.6 方法的加标回收率比较

为进一步验证方法的准确性及比较两种方法的可靠性,通过对比超级微波消解法和普通湿法消解法的加标回收率(表 6),普通湿法消解法的加标回收率为 92.7%~98.5%,均低于 100%,说明普通湿法消解法在实际消解过程中可能会造成元素损失,从而导致测定结果较真实值偏低。超级微波消解法的加标回收率范围分别为 94.3%~100%和 97.4%~102%,均高于湿法消解法,表明在样品实际处理过程中,由于超级微波消解法是密封体系,稀土元素的损失率相比于湿法消解法更低,同使用超级微波消解法,硝酸-盐酸-过氧化氢-消解体系的加标回收率略高于盐酸-硝酸-过氧化氢消解体系,且更接近 100%,表明样品中待测元素几乎全部溶出,测定结果较为准确,能更好地满足分析测试要求。

3 结论

建立了一种超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土废料中 15 中稀土元素含量的方法,对稀土废料的消解体系进行确定,并优化了超级微波消解条件,结果显示,使用超级微波消解法采用硝酸-盐酸-过氧化氢-氟硼酸消解体系,可实现稀土废料样品的全消解。将超级微波消解法与普通湿法消解对比,从消解结果看,硝酸-盐酸-过氧化氢-氟硼酸消解体系消解液澄清透明,消解效果最好,从测定分析结果看,超级微波消解法优于普通湿法消解法,且耗时短,提高样品处理效率。该方法具有较好的准确度和精密度,可以实现稀土废料中稀土元素的准确测定,可以应用于稀土废料中稀土元素的检测,有利于稀土材料的回收利用。

参考文献

- [1] 陈丽杰,李子良,龚傲,等.从稀土废料中回收稀土的研究进展[J].中国稀土学报,2019,37(3):259-272.
CHEN Lijie, LI Ziliang, GONG Ao, et al. Research progress on recovery of rare earths from rare earth wastes[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2019, 37 (3): 259-272.
- [2] 安宝兰,李波,张国瑞.铝-钕-钛三元合金中钕的测定——草酸盐质量法[J].稀有金属材料与工程,1999(5):333-335.
AN Baolan, LI Bo, ZHANG Guorui. Determination of neodymium in aluminium-neodymium-titanium ternary alloys: oxalate mass method[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1999(5): 333-335.
- [3] GUPTA V K, GOYAL R N, SHARMA R A. Comparative studies of neodymium (III)-selective PVC membrane sensors[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 647(1): 66-71.
- [4] 蓝蔚,马长义,应芸妹.应用钕的三元络合物体系作为络合滴定指示剂测定钕-铁-硼合金中的钕[J].冶金分析,1986,6(2):30-32.
LAN Wei, MA Changyi, YING Yunmei. Determination of neodymium in neodymium-iron-boron alloys using ternary complex system of neodymium as complexometric titration indicator[J]. Metallurgical Analysis, 1986, 6(2): 30-32.
- [5] 周凯红,张立锋,刘晓杰.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定钨玻璃废粉中稀土元素总量及配分量[J].中国无机分析化学,2016,6(3):62-65.
ZHOU Kaihong, ZHANG Lifeng, LIU Xiaojie. Determination of total content and component of rare earth complex in waste powder of lanthanum glass by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(3): 62-65.
- [6] 尹庆红,祝秀江,栾进华,等.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,2019,9(3):23-27.
YIN Qinghong, ZHU Xiujiang, LUAN Jinhua, et al. Determination of rare earth elements in shale by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9 (3): 23-27.
- [7] 逯义.X射线荧光光谱法测定稀土精矿中的稀土元素分量[J].岩矿测试,2012,31(2):277-281.
LU Yi. Determination of rare earth elements in rare earth ore concentrates by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(2): 277-281.
- [8] 张其凯,龚立杰,宋立军.电感耦合等离子体发射光谱法测定钨热法回收料中15种稀土元素含量[J].广州化工,2022,50(14):132-134.
ZHANG Qikai, GONG Lijie, SONG Lijun. Determination of 15 rare earth elements in recyclable materials of Lapyrometallurgical by ICP-OES [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(14): 132-134.
- [9] 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 marine sediments by inductively coupled plasma mass spectrometry with high-pressure closed digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31 (3): 425-429.
- [10] 于亚辉,刘军,李小辉,等.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,2019,55(7):833-839.
YU Yahui, LIU Jun, LI Xiaohui, et al. High pressure sealed digestion-determination of 50 elements in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55 (7): 833-839.
- [11] 兰冠宇,李鹰,俞晓峰,等.超级微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中13种元素[J].中国无机分析化学,2021,11(5):1-8.
LAN Guanyu, LI Ying, YU Xiaofeng, et al. Determination of 13 elements in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with ultra-microwave digestion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11 (5): 1-8.
- [12] 倪明龙,邱志超,薛雪.超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)检测砂仁中的8种元素[J].现代食品科技,2021,37(8):326-332.
NI Minglong, QIU Zhichao, XUE Xue. Determination of 8 elements in Amomum villosum by super microwave digestion/inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Modern Food Science & Technology, 2021, 37 (8): 326-332.
- [13] 何兵兵,乔晴,王向军,等.超级微波消解-ICP-MS法测定食用油中铅、砷、铜[J].中国油脂,2018,43(11):133-136.
HE Bingbing, QIAO Qing, WANG Xiangjun, et al. Determination of lead, arsenic and copper in edible oil by ultrawave-ICP-MS[J]. China Oils and Fats, 2018, 43 (11): 133-136.
- [14] 龚琦.对电感耦合等离子体发射光谱法中一些问题的认识[J].冶金分析,2018,38(9):26-30.
GONG Qi. Understanding of some problems in inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38 (9): 26-30.