

氟化铵快速分解-电感耦合等离子体质谱法 测定地球化学样品中的稀土元素

郭振华 王木荣 王艳超

(中化地质矿山总局地质研究院 实验应用研究中心,河北 涿州 072750)

摘 要 测定地球化学样品中的微量稀土元素常用混酸分解法或碱熔融法,这些常规方法往往存在耗费试剂量多、基体效应大、操作周期长等缺点。采用氟化铵作熔剂,在旋盖聚四氟乙烯坩埚中 220 ℃ 熔融样品后,采用 2 mL 硝酸和 0.5 mL 高氯酸+硫酸(1+1)在电热板上继续分解,建立了氟化铵分解-电感耦合等离子体质谱法测定岩石、土壤和水系沉积物中 15 种微量稀土元素的分析方法。方法能快速、有效地分解样品,经三种国家标准物质验证(岩石、土壤、水系沉积物),方法的准确度 $\Delta\lg c$ 在 0.001~0.02,测定值与认定值相符。方法检出限为 0.001~0.04 $\mu\text{g/g}$,精密度 RSD 在 1.1%~4.9%,能够满足微量稀土元素的分析要求,方法简单快捷、消耗试剂少、检出限低、精密度与准确度好等特点,适合于地球化学等地质样品微量稀土元素的批量快速分析测定。

关键词 地球化学样品;稀土元素;氟化铵;旋盖聚四氟乙烯坩埚;电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O657.63 TH843 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2023)04-0363-05

Determination of Rare Earth Elements in Geochemical Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS) with Ammonium Fluoride Rapid Decomposition

GUO Zhenhua, WANG Murong, WANG Yanchao

(Experimental Application Research Center, Institute of Geology, Sinochem General Administration
of Geology and Mining, Zhuozhou, Hebei 072750, China)

Abstract Determination of trace rare earth elements in geochemical samples is usually carried out by mixed acid decomposition method or alkali melting method. These conventional methods often have disadvantages such as large amount of reagents, large matrix effect, and long operation period. A new method for the determination of 15 trace rare earth elements in rock, soil and stream sediments by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was established by using ammonium fluoride as flux to melt the samples in a capped polytetrafluoroethylene crucible at 220 ℃ and then using 2 mL nitric acid and 0.5 mL perchloric acid+sulfuric acid (1+1) to decompose on an electric heating plate. This method can decompose

收稿日期: 2022-05-30 **修回日期:** 2022-09-20

基金项目: 中国地质调查局项目(DD20190816)

作者简介: 郭振华,男,高级工程师,主要从事等离子体发射光谱和等离子体质谱分析测试研究。E-mail:1050798636@qq.com

引用格式: 郭振华,王木荣,王艳超. 氟化铵快速分解-电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(4): 363-367.

GUO Zhenhua, WANG Murong, WANG Yanchao. Determination of Rare Earth Elements in Geochemical Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) with Ammonium Fluoride Rapid Decomposition[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(4): 363-367.

the samples quickly and effectively. After verification by three national standard materials (rock, soil, water system sediment), the accuracy of the method, Δ_{lgc} , is between 0.001 and 0.02, and the measured value is consistent with the certified value. The detection limit of the method is between 0.001 and 0.04 $\mu\text{g/g}$, and the precision RSD is between 1.1% and 4.9%, which can meet the analysis requirements of trace rare earth elements. With the characteristics of simple and fast, with less reagent consumption, low detection limit, good precision and accuracy, it is suitable for the batch rapid analysis and determination of trace rare earth elements in geochemical and other geological samples.

Keywords geochemical samples; rare earth elements; ammonium fluoride; screw-top PTFE crucible; ICP-MS

稀土元素在地质研究中作为“示踪剂”,参与了地球地质的演化过程,对于地质理论与找矿工作有非常重要的意义。因此准确测定其含量对于解密地球化学演化的奥秘及各种地质运动发生的原因与条件,为我们研究地球化学具有重要的参考意义。目前稀土的测定多以 X 射线荧光光谱法^[1]、等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[2-4]、及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[5-6]来测定。上述方法多采用酸溶或者碱熔,其中酸溶法试剂使用量大;带来污染也大,碱熔法往往带来大量钠基体,不利于测定,并且操作繁琐,分析周期长,分析大批量样品耗时耗力。

氟化铵作为一种固态盐熔剂,相比于氢氟酸,使用过程中具有更好的安全性。此外,由于试剂本身也可通过加热分解而完全挥发,用于 ICP-MS 测定时不会引入干扰组分,使得测定试液中的总可溶物含量较低,带来的基体效应也相对较小,这些特点使氟化铵作为分解熔剂具有较大的优势,其分解硅酸盐矿物的机理为 $\text{SiO}_2 + 6\text{NH}_4\text{F} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \uparrow$ 。刘贵磊等^[7]用氟化氢铵分解铝土矿测定锂、钾、铈、钍、稀土等痕量元素;任梦阳^[8]采用氟化氢铵测定地球化学样品中的钨、锡、钼。氟化铵和氟化氢铵具有相似的分解能力,但氟化铵熔点高于氟化氢铵,能提高熔融的温度,增强分解能力,基于此,本研究采用氟化铵作熔剂,通过在样品分解过程中引入氟化铵,不仅避免了在制样过程中使用高危高毒的氢氟酸,而且提高了分解效率,分解时间也大为减少。本研究先采用氟化铵作熔剂在密闭的聚四氟乙烯小瓶中于 220 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中熔融分解样品,冷却后加入少量硝酸和高氯酸、硫酸在控温 250 $^{\circ}\text{C}$ 电热板上消解提取。对不同熔矿温度、时间及熔剂用量等因素分别进行了考察,确定了最佳前处理条件,并且采用国家标准物质作校正曲线,消除了基体效应,应用 ICP-MS 实现了对岩石、土壤和水系沉积物 15 种微量稀土元素的快速、准确分析。采用比 PFA 瓶更耐温的聚四氟乙烯坩埚做分解器皿,安全

性更有保障,方法具有简单快速、损耗试剂少、产生污染小,准确度高优点,用系列国家一级标准物质验证,结果良好,适合岩石、土壤、水系沉积物及其它地质样品的微量稀土元素的批量快速测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器及工作条件

ICAP Qa 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司)。

ICP-MS 主要工作参数为:功率 1 500 W,冷却气(Ar)流量 14.0 L/min,辅助气(Ar)流量 0.8 L/min,雾化气(Ar)流量 0.90 L/min,采样锥(Ni)孔径 1.0 mm,截取锥(Ni)孔径 0.9 mm,通道数/质量 1,测量方式为跳峰,扫描次数为 50 次,驻留时间/通道 5~10 ms,总采集时间 5 s。

101-2BS 型电热恒温鼓风干燥箱(上海力辰邦西仪器科技有限公司)、XMTA 型数显控温电热板(欣灵电器股份有限公司)。

20 mL 带螺纹盖聚四氟乙烯坩埚(密闭状态耐高温 260 $^{\circ}\text{C}$,宜兴市谱析光学元件有限公司)。

1.2 主要试剂、耗材

硝酸、盐酸、硫酸、高氯酸均为优级纯(科密欧化学试剂有限公司),氟化铵为优级纯(国药集团化学试剂有限公司),水为经离子交换纯化系统纯化,电阻率达到 18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的去离子水。使用前检验试剂和水中待测元素含量,保证低于方法检出限。

用作制作校准曲线的国家标准物质:GSR-3、GSS-22、GSD-15、GSD-17 为中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所提供(廊坊)。

1.3 实验方法

称取 0.10 g(精确至 0.000 1 g)样品于干燥的 20 mL 聚四氟乙烯坩埚内,加入 0.50 g 氟化铵,旋紧坩埚盖后,摇晃使试剂与样品充分混匀。然后置于 220 $^{\circ}\text{C}$ 控温烘箱中熔融 2 h。冷却后打开盖子,加入 2 mL 硝酸和 0.5 mL 高氯酸+硫酸(1+1),置于

控温电热板升温至 250 ℃并蒸至白烟冒尽,断电,趁热加入 5 mL 逆王水(1+1),利用电热板余热温热约 6~8 min 至溶液清亮,取下冷却,冷却后转入 100 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀备测。用作标准曲线的标准样品和空白溶液使用同样的方法进行消解。

2 结果与讨论

2.1 熔剂氟化铵用量的选择

选取相对较难分解的岩石样品作为条件实验样品更具代表性,同时选取轻(Y、La)、中(Eu、Gd)、重(Yb、Lu)稀土元素各两个作为考察对象,分别称取 GSR-5 标准物质 6 份,每份样品 0.1 g(精确至 0.000 1 g)于干燥的 20 mL 聚四氟乙烯坩埚内,分别加入 0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70 g 试剂,以下步骤同实验方法,结果见表 1,数据显示,熔剂量大于等于 0.30 g 时,所有稀土元素均基本分解完全,统筹考虑更大的冗余度及适用范围,最终选择熔剂量用量为 0.50 g。

表 1 氟化铵用量的选择

Table 1 Selection of ammonium fluoride dosage
/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

元素	氟化铵用量/g						标准值
	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	
Y	18.2	21.5	24.5	26.1	26.0	25.9	26
La	53.5	58.6	59.6	61.3	61.5	61.3	62
Eu	1.46	1.56	1.66	1.69	1.71	1.70	1.7
Gd	5.61	5.97	6.56	6.66	6.69	6.72	6.7
Yb	2.12	2.39	2.54	2.59	2.61	2.60	2.6
Lu	0.32	0.38	0.40	0.41	0.41	0.41	0.41

2.2 熔矿温度的选择

样品熔融的温度是重要的条件之一。为了确定氟化铵最佳的分解温度,实验选取相对较难分解的岩石样品更具代表性,同时选取轻(Y、La)、中(Eu、Gd)、重(Yb、Lu)稀土元素各两个作为考察对象,分别称取 GSR-5 标准物质 7 份在不同温度下(180~240 ℃)用 0.50 g 氟化氢铵分解 0.100 0g 样品,其余同实验方法。考察熔融温度对溶矿效果的影响,结果见表 2。

数据表明,当温度大于等于 200 ℃时,样品分解完全,为了保证样品的完全熔融,综合考虑坩埚在密闭条件下的耐受温度与压力,最终选择的熔矿温度为 220 ℃。相较于文献^[9]报道的氟化氢铵分解法的熔矿温度(240 ℃)低 20 ℃,压力与温度均在聚四氟乙烯坩埚耐受的安全范围之内。

表 2 消解温度的选择

Table 2 Selection of digestion temperature

元素	消解温度/℃							标准值
	180	190	200	210	220	230	240	
Y	19.1	22.1	24.9	26.6	26.1	25.8	26.2	26
La	51.4	59.9	59.9	60.1	62.5	61.9	62.3	62
Eu	1.49	1.59	1.64	1.69	1.70	1.71	1.70	1.7
Gd	5.83	5.92	6.65	6.69	6.71	6.71	6.72	6.7
Yb	2.06	2.43	2.48	2.61	2.62	2.61	2.63	2.6
Lu	0.35	0.39	0.40	0.40	0.41	0.41	0.41	0.41

2.3 消解时间的选择

熔融时间也是决定样品分解程度的重要因素,为了确定氟化铵的分解样品的最佳时间,不同时间下(0.5~3 h)用 0.50 g 熔剂分解 0.10 g(精确至 0.000 1 g)的标准物质,分别称取 4 份岩石标准物质 GSR-5,其余同实验方法。考察熔融时间对测定的影响,结果见表 3。数据表明,当时间为 0.5 h 时,样品基本分解完全,当时间大于等于 1 h 时,样品完全分解,统筹兼顾分解完全及方法的冗余性,选择消解时间为 2 h。这比传统的高压密闭酸溶法快 9 倍^[10]。分解效率提高明显。

表 3 分解时间的选择

Table 3 Selection of digestion time

元素	分解时间/h				标准值
	0.5	1	2	3	
Y	24.4	26.1	25.9	26.2	26
La	58.6	61.8	61.2	62.0	62
Eu	1.66	1.71	1.71	1.70	1.7
Gd	6.61	6.68	6.71	6.72	6.7
Yb	2.55	2.60	2.62	2.61	2.6
Lu	0.39	0.41	0.41	0.41	0.41

2.4 基体干扰和内标元素的选择

地质样品因为基体复杂,元素含量及之间的比例也千差万别,用等离子体质谱测定往往带来基体效应,这种基体效往往通过仪器调谐和样品的适当稀释能有效地得到改善,通过随同一起分解的国家标准物质制作的标准曲线来测试样品,补偿了基体效应,消除了背景偏差,使测试结果得到明显改善。一般情况下,当待测溶液的总溶解固体量(TDS)大于 0.1%时,溶液中的盐分因堆积在锥孔处而使分析信号在短时间内产生明显下降现象,一般要求控制测定溶液的 TDS 小于 0.1%。ICP-MS 法测定时常采用内标法来校正仪器的漂移,选取内标元素的原则是待测组分不含内标元素、内标元素浓度与待测元素浓度大致相近、内标元素与待测元素有相近的电离能、内标元素与待测元素有相近质量数、内标

元素本身不受待测元素的干扰等原则。 ^{103}Rh 、 ^{115}In 、 ^{187}Re 经常被选作为内标校正元素,但是由于 ^{115}In 在地质样品中的含量有时较高,而 ^{103}Rh 、 ^{187}Re 地球化学样品中的含量极低,故本法选择 ^{103}Rh 、 ^{187}Re 双内标来校正仪器的漂移和基体干扰,表 4 给出了 15 种稀土元素的测定质量数和采用的内标元素。

2.5 测定质量数、内标元素的选择及方法检出限

按照样品分解方法,随同样品制备 11 个空白溶液。试液用 ICP-MS 测定,采用国际通用的 IUPAC,按公式 $L_D = KS$,式中 S 为 11 次测定的标准偏差, $\mu\text{g/g}$; K 为置信系数,取 3,求出检出限 L_D , $\mu\text{g/g}$ 。各元素的方法检出限见表 4。检出限在 $0.001\sim 0.04\ \mu\text{g/g}$,表 4 数据表明,该方法由于采用少量的试剂,各元素的检出限较低,15 种稀土元素的检出限均低于 GB/T 14506.29—2010 规范,符合国家标准要求。

2.6 方法的精密度与准确度实验

分别选取岩石、土壤及水系沉积物国家标准物质 GSR3、GSS16、GSD19 作为分析样品,按照分析步骤,分别制定样品溶液 6 份,在优化后的仪器条件下测定 15 种元素的值,分别计算各元素 6 次测定结果的相对标准偏差 RSD,结果见表 5。数据表明, RSD 在 $1.1\%\sim 4.9\%$,方法的精密度良好。

分别选择岩石、土壤及水系沉积物 GSR-5、GSS-16、GSD-19 三种标准参考物质作为实验对象,在优化选定后的实验条件下进行分析测定,实验结果见表 5。结果显示,样品中 15 种微量元素的 $\Delta\lg c$ 在 $0.001\sim 0.02$,表明方法具有良好的准确度,满足 GB/T 14506.29—2010 测定稀土元素的质量要求。

表 4 测定质量数、内标元素的选择及方法检出限

Table 4 Determination of mass number, selection of internal standard elements and method detection limit

/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)			
元素	质量数	选择内标	检出限
Y	89	^{103}Rh	0.02
La	139	^{103}Rh ^{187}Re	0.04
Ce	140	^{103}Rh ^{187}Re	0.02
Pr	141	^{103}Rh ^{187}Re	0.01
Nd	146	^{103}Rh ^{187}Re	0.04
Sm	147	^{103}Rh ^{187}Re	0.009
Eu	153	^{103}Rh ^{187}Re	0.002
Gd	157	^{103}Rh ^{187}Re	0.001
Tb	159	^{103}Rh ^{187}Re	0.003
Dy	163	^{103}Rh ^{187}Re	0.014
Ho	165	^{103}Rh ^{187}Re	0.003
Er	166	^{103}Rh ^{187}Re	0.014
Dy	169	^{103}Rh ^{187}Re	0.002
Yb	172	^{103}Rh ^{187}Re	0.009
Lu	175	^{103}Rh ^{187}Re	0.002

表 5 方法的精密度与准确度

Table 5 Precision and accuracy of the method

/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

元素	GSR-5				GSS-16				GSD-19			
	推荐值	RSD ¹⁾	测定值	$\Delta\lg c$	推荐值	RSD ¹⁾	测定值	$\Delta\lg c$	推荐值	RSD ¹⁾	测定值	$\Delta\lg c$
Y	26	1.1	25.5	0.008	38	1.2	37.9	0.001	34	2.4	34.4	0.005
La	62	1.7	61.6	0.003	67	1.1	65.9	0.007	45	2.2	43.8	0.011
Ce	109	1.1	107	0.008	133	1.1	129	0.013	90	2.0	87.8	0.011
Pr	13.6	1.9	13.7	0.003	14.6	1.3	14.8	0.006	11.0	2.5	10.9	0.004
Nd	48	1.2	48.2	0.002	57	1.6	56	0.008	40	2.2	38.2	0.020
Sm	8.4	2.1	8.34	0.003	10.4	2.2	10.8	0.016	7.5	2.7	7.33	0.010
Eu	1.7	3.2	1.71	0.003	1.66	3.6	1.69	0.008	1.4	4.0	1.37	0.009
Gd	6.7	2.6	6.72	0.001	8.5	2.4	8.45	0.003	6.58	2.8	6.37	0.014
Tb	1.02	3.9	1.01	0.004	1.3	3.1	1.32	0.007	1.14	3.5	1.11	0.012
Dy	5.1	2.2	5.22	0.010	7.4	3.6	7.41	0.001	6.5	2.6	6.35	0.010
Ho	0.98	4.0	0.99	0.004	1.41	3.5	1.44	0.009	1.27	4.0	1.29	0.006
Er	2.7	3.4	2.69	0.002	3.8	2.6	3.79	0.001	3.7	2.7	3.67	0.003
Tm	0.43	4.51	0.42	0.010	0.57	4.0	0.56	0.008	0.59	4.7	0.58	0.001
Yb	2.6	3.52	2.62	0.003	3.8	2.7	3.84	0.005	3.8	3.7	3.84	0.005
Lu	0.41	4.9	0.42	0.010	0.58	4.0	0.59	0.007	0.60	4.0	0.61	0.007

注: ¹⁾ 单位为%。

3 结论

采用氟化铵作熔剂在密闭的聚四氟乙烯坩埚

220 °C 熔融样品,后使用少量硝酸、高氯酸、硫酸继续溶解样品及除氟,优化确定了最佳熔矿温度、时间及试剂用量,建立了氟化铵快速分解 ICP-MS 测定

岩石、土壤和水系沉积物 15 种稀土微量元素的分析方法。本方法分解样品完全,较传统的五酸分解及碱熔融法具有试剂耗费少、产生污染少、方法准确度高、简便快捷等特点。能够快速、准确地测定地球化学样品中的微量稀土元素。此外,本方法制作的溶液还可以提供 K、Na、Ca、Mg、Fe、Al 等主量元素及 Cu、Pb、Zn、W、Sn、Mo、Co、Ni、V、Cr、Nb、Ta、Cd、Tl、Sb、Bi、Sr、U、Th 等 20 多种微量元素的测定。

参考文献

- [1] 孙梦荷,汤淑芳,李华昌,等. XRF 在稀土分析中的应用与进展[J]. 中国无机分析化学,2022,12(3):55-67.
SUN Menghe, TANG Shufang, LI Huachang, et al. Application and progress of XRF in rare earth analysis[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022,12(3):55-67.
- [2] 于涛,罗明标,刘艳. P507 固相萃取分离富集 ICP-AES 法测定离子型稀土矿石中 15 个稀土元素[J]. 化工时刊,2005,19(10):8-12.
YU Tao, LUO Mingbiao, LIU Yan. Determination of 15 rare earth elements in ionic rare earth ores by P507 solid phase extraction separation and enrichment ICP-AES method[J]. Chemical Times, 2005,19 (10):8-12.
- [3] 翟声明,王翔,冯霖,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定稀土镁合金中钆[J]. 中国无机分析化学,2022,12(2):76-80.
ZHAI Shengming, WANG Xiang, FENG Lin, et al. Determination of gadolinium in rare earth magnesium alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022,12(2):76-80.
- [4] 郭宏杰,李辉,张庸. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定稀土钢中微量镧、铈[J]. 中国无机分析化学, 2021,11(3):75-78.
GUO Hongjie, LI Hui, ZHANG Yong. Determination of trace lanthanum and cerium in rare earth steel by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021,11(3):75-78.
- [5] 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. Determination of multi-elements in geological samples by closed pressure acid solution-hydrochloric acid extraction-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011,30(6):737-744.
- [6] 苏春风. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定稀土矿中钇、镧、铈、镨、钆、铽、镱、铪、铌、钽、钨、钼、锡、锑、铋、碲、钨和铀量[J]. 中国无机分析化学,2020,10(6):28-32.
SU Chunfeng. Determination of yttrium, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutetium and scandium in rare earth ores by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020,10(6):28-32.
- [7] 刘贵磊,许春雪,陈宗定,等. 氟化氢铵快速分解-电感耦合等离子体质谱法测定含刚玉铝土矿中锂镓锆稀土等痕量元素[J]. 岩矿测试,2020,39(5):670-681.
LIU Guilei, XU Chunxue, CHEN Zongding, et al. Determination of lithium, gallium, zirconium, rare earth elements and other trace elements in corundum-bearing by inductively coupled plasma-mass spectrometry with rapid decomposition of ammonium bifluoride[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020,39(5):670-681.
- [8] 任梦阳. 氟化氢铵消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地球化学样品中的钨锡钼[J]. 中国无机分析化学:2022,12(2):52-55
REN Mengyang. Determination of tungsten, tin and molybdenum in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with ammonium fluoride digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022,12(2):52-55.
- [9] ZHANG W, QI L, HU Z C, et al. An investigation of digestion methods for trace elements in bauxite and their determination in ten bauxite reference materials using inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2016, 40(2): 195-216.
- [10] ZHANG W, LI Q, HU Z C, et al. Reassessment of HF/HNO₃ decomposition capability in the high-pressure digestion of felsic rocks for multi-element determination by ICP-MS [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2012,36(3):271-278.