

· 方法与应用 ·

微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中 稀土元素条件优化

张玮玮¹, 蒋俊平², 李浩², 沈讷敏¹

(1. 西安市疾病预防控制中心, 陕西出入境检验检疫局技术中心, 陕西 西安 710054; 2. 陕西省地质矿产实验研究所有限公司, 自然资源部西安矿产资源监督检测中心, 陕西 西安 710054)

摘要: 稀土元素因其用途广泛, 已经得到了越来越多的关注, 被应用于各个行业。研究表明, 稀土元素对作物的光合作用、产量、抗逆、品质、发育和养分吸收等具有重要作用。作物中的稀土元素主要来自对土壤中稀土元素的吸收, 因此, 有效分解并快速测定土壤中的稀土元素, 可以合理指导稀土元素的施用, 对作物的生长和土壤的营养状况具有重要作用。本文比较了敞口酸溶、密闭消解、微波消解和碱熔等4种消解样品前处理方法, 最终确定采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)快速测定土壤中的稀土元素, 并通过优化微波消解的条件, 选择合适的试剂用量、消解温度、消解时间, 对方法的检出限、精密度、准确度、回收率进行了实验, 结果显示其测定均值与标准值基本吻合, 相对误差(RE)绝对值为0.16%~3.39%, 精密度为0.27%~5.09%, 均小于10%, 加标回收率为93.1%~106.0%。该方法准确度高、稳定性好, 可以有效地应用于土壤中稀土元素的分析测定。

关键词: 稀土元素; 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS); 土壤前处理; 微波消解

中图分类号: S151.9⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)03-0605-09

Optimization of microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of rare earth elements in soil

ZHANG Yi-wei¹, JIANG Jun-ping², LI Hao² and SHEN Ne-min¹

(1. Xi'an Center for Disease Control and Prevention, Technical Center of Shaanxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xi'an 710054, China; 2. Shaanxi Institute of Geology and Mineral Resources Experiment Co., Ltd., Xi'an Mineral Resources Supervision Inspection Center of Ministry of Land and Resources, Xi'an 710054, China)

Abstract: The widespread use of rare earth elements has attracted increasing attention. Studies have shown that rare earth elements play an important role in such aspects of the crop as photosynthesis, yield, stress resistance, quality, development and nutrient absorption of crops. Therefore, effective decomposition and rapid determination of rare earth elements in soil can reasonably guide the application of rare earth elements and play an important role in crop growth and soil nutrition. Methods of digestion such as acid digestion, closed acid digestion, microwave acid digestion and alkali melting were studied in this experiment. Microwave digestion-ICP-MS method was adopted which can rapidly and effectively determine rare earth elements in soil. The experiment optimized the digestion conditions including microwave digestion program, dosage of chemical reagent, digestion temperature, and digestion time. The detection limit, precision, accuracy and recovery were tested, which shows the method is effective and

收稿日期: 2020-06-08; 接受日期: 2021-03-02; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 陕西省重点研发项目(2017SF-393)

作者简介: 张玮玮(1987-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事水质、食品、土壤、空气中有有机、无机成分分析检验工作, E-mail: 286350573@qq.com; 通讯作者: 沈讷敏(1985-), 硕士, 女, 主管技师, 主要从事水质、食品、土壤、空气分析工作, E-mail: shennemin@126.com。

feasible. The value was 0.16%~3.39%, 0.27%~5.09% and 93.1%~106.0%.

Key words: rare earth elements; ICP-MS; pretreatment method of soil; microwave digestion

Fund support: Key Research and Development Project of Shaanxi Province (2017SF-393)

稀土元素因其用途广泛,已经得到了越来越多的关注,被广泛应用于冶金工业、石油工业、医疗、农业、养殖业等。稀土元素存在于很多作物中,其对作物的作用十分重要。研究表明,适量的稀土元素可以促进作物的光合作用和种苗的生长,提高种子的发芽率和作物的产量,增强作物的抗逆,改善作物的品质,影响作物的根系发育和养分吸收等(赵依杰等, 2010; 张桂芳等, 2016; 徐迎亚, 2016; 高学鹏等, 2018; 王振宇, 2019)。已有研究指出,在水稻、小麦、棉花、玉米、桑树、大豆、糖料作物上合理喷施稀土元素或采用预拌稀土元素的土壤对它们进行培植,这些作物的根、茎、叶的生长均得到良好的促进(贺爱国等, 2007; 忠俊等, 2009; 张勇等, 2010; 黄守程等, 2016; 单长卷等, 2017)。作物中的稀土元素主要来自对土壤中稀土元素的吸收,因此,选择合理的前处理方法并快速测定土壤中的稀土元素,可以指导稀土元素的施用,对作物的生长和土壤的营养状况具有重要作用(赵倩倩等, 2015)。

用于土壤中稀土元素的分解方法有酸溶分解法和碱熔分解法。酸溶分解法中常用敞口酸溶、密闭消解和微波消解法。敞口酸溶法操作简单,但具有试剂用量大、样品消解过程溶液易迸溅、大量酸气外溢、待测元素易损失、电热板温度不均匀需要不停调换烧杯位置以确保样品的消解时间一致、消解过程始终与外界接触易导致样品污染等缺点。密闭消解法优点是试剂用量较少,消解过程产生的气体使过程压力增大,能提升对样品分解能力,但消解时间长(杨明荣等, 2004; 杨小丽等, 2016)。微波消解法是通过偶极子旋转和离子传导进行里外同时加热,使得容器中的所有样品都能均匀受热且升温速度快,具有试剂用量小、消解速度快、自动化控制、待测元素不易损失和污染等优点(韦如凤等, 2018)。碱熔分解法能将晶格完全破坏,但其操作繁琐,流程复杂,试剂用量大,得到的待测液含盐量高,容易污染和堵塞仪器进样系统,产生基体干扰(门倩妮等, 2020)。

稀土元素的测定方法有容量法、吸光光度法、原子吸收法、中子活化法、X射线荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离

子体质谱法(ICP-MS)等。由于ICP-AES和ICP-MS这两种方法具有检出限低、操作简单、检测速度快、可同时多元素分析等优点,在稀土元素的测定中应用越来越广泛(黎英等, 2011; 陈阳, 2012; 黎卫亮等, 2017; 张楠等, 2018)。然而ICP-AES法用于稀土元素分析中存在的主要问题是由于ICP激发能高以及稀土元素丰富的发射谱线导致部分稀土元素之间的光谱干扰严重,因此测定干扰较为严重(赵君威等, 2013; 张文星, 2014)。利用ICP-MS进行测定则可以有效降低光谱干扰,在优化仪器参数后,用内标进行校正,可弥补基体抑制效应和灵敏度漂移,使测试结果更为准确,较好地应用于土壤中稀土元素的测定(刘虎生等, 2005; 王佩佩等, 2016; 崔海洋, 2020)。

本文通过敞口酸溶、密闭消解、微波消解以及碱熔法分解了5个土壤国家标准物质,对土壤中的稀土元素进行比较分析,确定并优化了以微波消解为前处理,ICP-MS法测定稀土元素的快速分析方法,为测定土壤中稀土元素的前处理方法提供了参考。

1 材料与方法

1.1 主要试剂和标准溶液

主要试剂中盐酸(HCl)、硝酸(HNO_3)、氢氟酸(HF)、高氯酸(HClO_4)、过氧化钠(Na_2O_2)等均为优级纯,三乙醇胺、EGTA、酒石酸、抗坏血酸等均为分析纯,实验用水为艾科普纯化去离子水装备所制成的高纯水,土壤国家标准物质GBW07423(洪泽湖积物)、GBW07446(内蒙古乌拉特后旗沙化土)、GBW07457(湖南省益阳市湘江沉积物)、GBW07449(新疆鄯善盐碱土)和GBW07451(山东省日照市黄海滩涂沉积物)为地球物理地球化学勘查研究所(IGGE)制备。

稀土元素15项标准贮备液[ρ (稀土15项)=100 $\mu\text{g/mL}$]购于国家有色金属及电子材料分析测试中心,编号为GSB 04-1789-2004。将其采用逐级稀释法制备成稀土元素标准工作溶液,得到的标准工作溶液浓度依次为0.00、5.00、10.00、20.00、50.00和100.00 ng/mL 。

1.2 主要仪器设备及工作条件

X Series II 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司)仪器的参数设置见表 1。ETHOS UP 微波消解仪(意大利 milestone 公司)仪器的参数设置见表 2。

表 1 ICP-MS 仪器的工作参数
Table 1 Parameters of ICP-MS instrument

工作参数	工作条件	工作参数	工作条件
射频功率	1 250 W	测量方式	跳峰
冷却气流量	13.0 L/min	扫描次数	60
辅助气流量	0.75 L/min	停留时间	18 s
雾化气流量	1.0 L/min	每个质量通道数	3
采样锥孔径	1.0 mm	总采集时间	30 s
截取锥孔径	0.7 mm	样品间隔冲洗时间	12 s

表 2 微波消解仪的工作参数
Table 2 Parameters of microwave digestion instrument

微波消解步骤	控制温度/℃	升温时间/min	保持时间/min	功率/W
1	150	5	5	最大为 1 800 W, 仪器自动调整功率
2	185	5	30	

1.3 实验方法

本实验考虑不同地域和不同元素含量范围,选取 5 个粒度为 200 目的土壤国家标准物质 GBW07423、GBW07446、GBW07449、GBW07451、GBW07457 为实验对象,分别用敞口酸溶、密闭消解、微波消解、NaOH 碱熔法对样品进行分解,得到待测溶液;确定仪器工作条件,对待测溶液中稀土 15 项元素进行 ICP-MS 测定,同时随实验测定空白 3 份。

(1) 敞口酸溶方法:取 0.100 g 样品,置于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中,少量去离子水润湿样品后,加入 8 mL HNO_3 、8 mL HF 、2 mL HClO_4 及 0.5 mL H_2SO_4 ,放于电热板上 160℃ 低温分解 1 h,再 220℃ 分解 3~4 h,至白烟冒尽,取下后冷却,加入 8 mL 王水,电热板上加热浸提 10 min,用少量去离子水冲洗烧杯壁,继续加热 10 min 至溶液清亮,取下冷却,用去离子水定容至 25 mL 聚乙烯管中,摇匀后静置过夜,取上清液稀释后测定(李力争等, 2012)。

(2) 密闭消解方法:取 0.100 g 样品,置于 Teflon 内罐中,加入 1 mL HF 、2 mL HNO_3 ,盖上 Teflon 上盖,放入钢套中,拧紧钢套盖。将其放入 185℃ 烘箱中分解 24 h,取出冷却,开盖取出内罐,于电热板蒸发至干,再加入 1 mL HNO_3 和 0.5 mL

HClO_4 蒸发至干(将此步骤重复 1 次),加入 3 mL HNO_3 (1+1),再次封闭后 130℃ 烘箱放置 3 h,取出冷却开盖,用去离子水定容至 50 mL 塑料瓶中,摇匀后测定(DZ/T0279-2016, 2016)。

(3) 微波消解方法:取 0.100 g 样品,置于消解罐中,加入 5 mL HNO_3 、2 mL HF 、2 mL H_2O_2 ,静置 0.5 h 待剧烈反应结束后,进行微波消解。消解完后冷却到室温,将消解罐盖子打开,于 150℃ 进行赶酸至消解液近干,加入 3 mL HNO_3 (1+1) 溶解盐类,然后冷却至室温,用去离子水溶解并定容于 50 mL 容量瓶中,将上清液用 ICP-MS 进行测定。

(4) 碱熔方法:取 0.100 g 样品,置于刚玉坩埚,加入 5 g Na_2O_2 ,搅拌均匀,再覆盖一层 Na_2O_2 ,700℃ 马弗炉熔 10 min,取出冷却,用水浸提,加三乙醇胺和 EGTA 掩蔽,过滤,将沉淀溶于 2 mol/L HCl 中,经阳离子交换树脂分离富集,用 3.5 mol/L HCl 洗提,将洗提液低温浓缩至适当体积,定容摇匀后待测(DZ/T0279-2016, 2016)。

2 结果与讨论

2.1 样品分解方法的确定

实验通过敞口酸溶、密闭消解、微波消解和碱熔 4 种不同的消解方法对 5 个国家标准物质进行了消解。由表 3 可知,使用敞口酸溶时,GBW07423、GBW07457、GBW07449、GBW07451 中的稀土 15 项元素明显偏低,与标准值的差距较大,而 GBW07446 中的 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Dy 与标准值相比偏低较多,其余稀土元素与标准值接近。这可能是由于敞口消解过程不加压且酸溶液与样品在高温下反应易迸溅、大量酸气外溢,在开放的容器中易造成待测元素的损失(杨明荣等, 2004; 黄靖等, 2020)。而密闭消解、微波消解、碱熔法得到的 3 个样品的测定结果与标准值测定结果较为一致,因此在分解土壤中稀土元素时,后 3 种方法比敞口消解法更为合适。但密闭消解的消解时间较长,无法实现快速分析,限制其在大批量样品中的应用,碱熔法的程序又较为复杂,与这两种方法比较,微波消解法具有操作简单、消解快速、节省试剂等优势(罗方若, 1995; 杨叶琴等, 2019)。因此,本文选择微波消解法作为土壤中稀土元素的分解方法。

2.2 微波消解试剂的选择

土壤酸溶一般选择 HCl 、 HNO_3 、 HF 、 HClO_4 、 H_2O_2

表3 不同消解方法分解土壤中稀土元素测定结果

Table 3 Determination results of rare earth elements in soil decomposed by different digestion methods

标准物质编号	消解方法	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
GBW07423	标准值	26.0±2.0	38.0±2.0	74.0±4.0	8.50±0.80	32.0±3.0	6.20±0.50	1.30±0.13	5.40±0.80	0.86±0.14	4.70±0.40	1.03±0.10	2.80±0.40	0.44±0.08	2.60±0.40	0.43±0.04
	敞开酸溶	23.4±1.4	31.0±1.2	59.0±2.8	7.46±0.55	26.3±2.1	5.23±0.34	1.14±0.09	4.59±0.49	0.72±0.09	3.76±0.27	0.86±0.06	2.27±0.23	0.37±0.05	2.20±0.27	0.36±0.02
	封闭酸溶	25.5±1.4	36.9±0.8	72.5±2.4	8.16±0.43	30.4±1.4	6.14±0.36	1.27±0.09	5.35±0.58	0.83±0.10	4.75±0.29	1.05±0.07	2.77±0.29	0.42±0.05	2.44±0.23	0.41±0.02
	微波酸溶	25.6±1.3	38.5±1.3	72.8±2.6	8.03±0.32	33.4±1.6	5.98±0.27	1.33±0.08	5.27±0.52	0.84±0.09	4.72±0.26	0.97±0.03	2.75±0.26	0.42±0.05	2.63±0.26	0.41±0.02
	碱熔	24.7±0.6	38.4±1.7	71.0±1.0	8.33±0.57	31.2±1.9	6.08±0.35	1.34±0.11	5.29±0.67	0.83±0.11	4.61±0.31	0.99±0.06	2.66±0.24	0.44±0.06	2.55±0.33	0.43±0.03
	标准值	12.7±0.8	14.0±0.3	25.0±2.0	3.20±0.20	12.4±0.4	2.40±0.10	0.66±0.05	2.20±0.10	0.37±0.03	2.30±0.20	0.46±0.04	1.30±0.10	0.23±0.02	1.50±0.10	0.24±0.02
GBW07446	敞开酸溶	13.3±0.6	11.6±0.2	20.4±1.6	2.87±0.16	10.7±0.3	2.12±0.08	0.58±0.04	2.03±0.08	0.35±0.02	2.07±0.16	0.45±0.03	1.29±0.08	0.23±0.01	1.54±0.08	0.24±0.01
	封闭酸溶	12.8±0.5	14.3±0.2	24.8±1.3	3.04±0.12	11.7±0.2	2.30±0.06	0.65±0.03	2.13±0.03	0.36±0.01	2.21±0.08	0.44±0.02	1.29±0.06	0.23±0.01	1.49±0.06	0.23±0.01
	微波酸溶	12.3±0.4	13.8±0.1	25.6±1.4	3.31±0.08	12.3±0.3	2.32±0.01	0.62±0.01	2.26±0.03	0.37±0.02	2.20±0.09	0.43±0.01	1.21±0.01	0.23±0.01	1.49±0.06	0.24±0.01
	碱熔	12.4±0.5	13.6±0.2	25.5±1.5	3.07±0.07	11.8±0.2	2.38±0.07	0.65±0.03	2.18±0.07	0.36±0.02	2.32±0.15	0.47±0.03	1.29±0.07	0.22±0.01	1.41±0.03	0.25±0.01
	标准值	22.0±3.0	19.4±1.4	37.0±2.0	4.70±0.20	18.7±1.0	4.00±0.10	0.95±0.04	3.70±0.40	0.66±0.04	3.80±0.30	0.80±0.06	2.30±0.20	0.38±0.03	2.40±0.30	0.38±0.03
	敞开酸溶	19.8±1.8	15.8±0.8	29.5±1.2	4.12±0.11	15.3±0.6	3.37±0.05	0.83±0.02	3.14±0.23	0.55±0.02	3.04±0.17	0.66±0.03	1.86±0.11	0.31±0.01	2.03±0.17	0.31±0.01
GBW07449	封闭酸溶	21.5±2.2	18.8±0.8	36.2±1.2	4.51±0.15	17.7±0.4	3.96±0.05	0.92±0.03	3.66±0.30	0.63±0.03	3.84±0.22	0.81±0.04	2.27±0.15	0.36±0.02	2.25±0.13	0.36±0.02
	微波酸溶	21.6±2.0	19.9±0.9	36.4±1.3	4.74±0.13	19.5±0.1	4.01±0.06	0.92±0.01	3.61±0.26	0.64±0.02	3.62±0.11	0.83±0.03	2.25±0.13	0.36±0.01	2.42±0.19	0.39±0.01
	碱熔	22.3±2.2	19.6±1.0	35.5±1.0	4.60±0.09	18.1±0.4	3.92±0.02	0.97±0.02	3.62±0.29	0.63±0.02	3.72±0.22	0.76±0.04	2.18±0.07	0.38±0.02	2.35±0.22	0.38±0.02
	标准值	25.0±1.0	44.0±2.0	81.0±4.0	9.40±0.50	35.0±2.0	6.10±0.30	1.30±0.03	5.30±0.20	0.85±0.03	4.60±0.10	0.93±0.05	2.60±0.20	0.43±0.02	2.80±0.20	0.43±0.02
	敞开酸溶	20.6±0.7	35.8±1.4	64.8±2.8	7.67±0.35	28.3±1.4	4.88±0.21	1.06±0.02	4.24±0.14	0.68±0.02	3.68±0.07	0.74±0.03	2.06±0.14	0.35±0.01	2.24±0.14	0.34±0.01
	封闭酸溶	24.5±0.5	42.7±0.7	79.3±2.3	9.02±0.12	33.2±1.0	6.04±0.22	1.27±0.02	5.25±0.14	0.82±0.02	4.64±0.05	0.94±0.03	2.57±0.14	0.41±0.01	2.62±0.14	0.41±0.01
GBW07451	微波酸溶	24.4±0.4	44.9±1.1	79.4±2.3	9.58±0.30	34.2±1.2	6.22±0.18	1.31±0.01	5.24±0.12	0.86±0.01	4.64±0.06	0.95±0.03	2.61±0.12	0.42±0.01	2.73±0.12	0.44±0.01
	碱熔	24.1±0.4	44.8±1.2	80.2±3.0	8.97±0.11	32.8±0.6	5.85±0.22	1.27±0.02	5.13±0.14	0.83±0.02	4.41±0.07	0.88±0.03	2.58±0.14	0.44±0.01	2.77±0.14	0.41±0.01
	标准值	34.0±2.0	50.0±2.0	107.0±4.0	11.00±0.30	43.0±2.0	7.40±0.20	1.38±0.03	6.60±0.20	1.11±0.03	6.30±0.40	1.27±0.08	3.70±0.20	0.60±0.04	4.80±0.40	0.59±0.04
	敞开酸溶	28.1±1.2	40.7±1.2	85.6±2.4	8.98±0.18	34.8±1.2	5.92±0.12	1.13±0.01	5.28±0.12	0.89±0.01	5.04±0.24	1.02±0.04	2.94±0.12	0.49±0.02	3.84±0.24	0.48±0.02
	封闭酸溶	35.0±0.9	51.0±1.0	104.0±2.9	10.80±0.09	41.7±0.7	7.25±0.14	1.41±0.02	6.69±0.14	1.15±0.02	6.35±0.28	1.31±0.05	3.52±0.14	0.59±0.02	4.94±0.28	0.58±0.02
	微波酸溶	34.7±1.3	48.9±0.8	106.0±2.6	11.20±0.03	42.3±1.3	7.46±0.12	1.39±0.01	6.67±0.12	1.12±0.01	6.29±0.25	1.28±0.05	3.71±0.12	0.61±0.02	4.91±0.25	0.61±0.02
GBW07457	碱熔	34.3±1.5	50.5±1.5	106.0±3.0	11.10±0.18	42.1±1.0	7.11±0.15	1.40±0.02	6.43±0.15	1.09±0.02	6.21±0.30	1.21±0.02	3.66±0.15	0.62±0.02	4.75±0.30	0.57±0.03

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

或 H_2SO_4 组成的混酸消解。 HNO_3 是消解中最常用的,其具有强氧化性,将样品消解为可溶的硝酸盐,通常与 H_2O_2 同时使用可以使样品中的有机质消解完全。 HF 可以有效地消解含硅样品,硅酸盐在 HF 的作用下转变为 SiF_4 而从样品中分离出来(周勇义等, 2004; 兰明国等, 2018)。微波消解土壤中稀土元素常用的试剂体系有 HNO_3 - HF 、 HCl - HNO_3 - HF 、 HNO_3 - HF - H_2O_2 、 HCl - HNO_3 - H_2O_2 、 HCl - HNO_3 - HF - H_2O_2 和 HCl - HNO_3 - HF - EDTA 等。由于土壤中的元素存在形态复杂,其中硅酸盐、氧化物、有机态易分解不完全,加入 HF 、 H_2O_2 有助于分解硅酸盐、氧化物等,从而提高稀土元素的溶出率(陈永欣等, 2011)。根据目前的文献资料(黄凤妹, 2012; 高海荣, 2013; 钟林生等, 2015; 王晶等, 2016; 王娜等, 2020; 杨玮玮, 2020)以及本单位课题组多年来的实践经验,本实验选择 HNO_3 - HF - H_2O_2 作为微波消解的试剂。

2.3 微波消解试剂用量的选择

根据 HJ 832-2017, 本文将微波消解温度设置为值 180°C , 消解时间设为 30 min。为了避免直接升温反应剧烈导致压力骤然升高, 采用 2 阶段升温的方式。第 1 阶段 5 min 升温至 150°C 并保持 5 min, 第 2 阶段 5 min 升温至 185°C 并保持 30 min, 加入的 HNO_3 - HF - H_2O_2 试剂量分别为 2.5 mL-1 mL-1 mL (试剂 1)、5 mL-2 mL-2 mL (试剂 2)、8 mL-3 mL-3 mL (试剂 3)。通过表 4 可知, 试剂 1 由于酸用量不

够, 无法将土壤完全消解, 得到的稀土元素含量与标准值相比, 偏低较多, 而试剂 2 和试剂 3 得到的稀土元素含量与标准值较为接近, 因此选择用量少的试剂 2 作为本实验的微波消解试剂用量。

2.4 微波消解仪条件的优化

微波消解仪的条件参数直接决定分析结果的好坏, 分解样品所需的功率受样品性质和称样量、容器的类型及个数、试剂的性质及用量影响。本文采用 2 段阶梯式升温, 可以避免直接升温反应剧烈导致压力骤然升高。以下实验均选取稀土元素含量较高的 GBW07457 作为研究对象。实验加酸量为 5 mL HNO_3 -2 mL HF -2 mL H_2O_2 , 主要对微波消解的步骤 2 进行条件优化, 包括改变消解温度(条件 1~3)和消解保持时间(条件 4~6)。本实验室微波消解仪最高工作温度为 200°C , 以此为最高点每 15°C 设置一个工作温度, 最终选取温度 170、185、 200°C 进行优化实验, 具体优化情况见表 5。6 种微波消解条件得到的样品稀土元素含量测量结果见表 6。从表 6 条件 1~3 可知, 当微波消解仪工作温度为 170°C 时, 稀土元素测定值偏低, 185°C 和 200°C 的值与标准值接近, 选取 185°C 温度比 200°C 温度更低, 相应的能耗也低, 同时通过与表 4 中 180°C 消解结果对比, 185°C 结果与标准值更为接近, 因此选择 185°C 作为微波消解的工作温度。从表 6 条件 4~6 可知, 当保持时间为 10 min 时, 稀土元素测定值偏低较多, 而 30 min 和 50 min 区别不大, 与标准值接近, 可能是由于 10 min 时间较短, 样品与试剂反应时间不够、浸提不完全导致的, 因此本实验选择保持时间为 30 min。

表 4 不同试剂用量得到的 GBW07457 中稀土

元素含量

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

Table 4 Content of rare earth elements in GBW07457 with different reagent dosages

元素	标准值	试剂 1	试剂 2	试剂 3
Y	34.0±2.0	25.1±0.9	33.3±0.9	33.6±1.3
La	50.0±2.0	36.9±1.0	47.7±0.6	48.0±0.8
Ce	107±4	76±3	103±3	103±3
Pr	11.0±0.3	8.1±0.1	10.2±0.2	10.4±0.2
Nd	43.0±2.0	30.4±0.7	40.3±1.3	40.9±1.0
Sm	7.40±0.20	5.21±0.14	7.19±0.11	7.27±0.14
Eu	1.38±0.03	0.98±0.02	1.31±0.01	1.32±0.02
Gd	6.60±0.20	4.71±0.14	6.31±0.32	6.33±0.13
Tb	1.11±0.03	0.77±0.02	1.02±0.03	1.03±0.02
Dy	6.30±0.40	4.49±0.29	5.98±0.25	6.02±0.21
Ho	1.27±0.08	0.94±0.05	1.17±0.05	1.16±0.01
Er	3.70±0.20	2.72±0.14	3.41±0.12	3.48±0.15
Tm	0.60±0.04	0.44±0.02	0.56±0.02	0.57±0.01
Yb	4.80±0.40	3.49±0.29	4.61±0.25	4.61±0.22
Lu	0.59±0.04	0.44±0.02	0.58±0.02	0.59±0.01

表 5 6 种微波消解条件

Table 5 Conditions of six kinds of microwave digestion

消解条件	功率/W	步骤 1	步骤 2		
			工作温度/ $^\circ\text{C}$	升温时间/min	保持时间/min
条件 1	最大为 1 800 W, 仪器自动调整	工作温度	170	5	30
条件 2		150°C , 升	185	5	30
条件 3		温时间	200	5	30
条件 4		5 min, 保	185	5	10
条件 5		持时间 5	185	5	30
条件 6		min	185	5	50

2.5 方法检出限、精密度及准确度

按照实验得出的最佳方法(试剂为 5 mL HNO_3 -2 mL HF -2 mL H_2O_2 , 微波消解条件: 第 1 步 5 min 升

温至 150℃ 并保持 5 min,第 2 步 5 min 升温至 185℃ 并保持 30 min),消解完成后连续测定空白 12 次,取其 3 倍样本标准偏差值作为该方法的检出限,并对 6 份平行样品 GBW07457 进行测定,结果见表 7。由表

7 可知,其测定均值与标准值基本吻合,相对误差(RE)绝对值为 0.16%~3.39%,精密性(RSD)为 0.27%~5.09%,均小于 10%,表明该方法准确度高、稳定性好。

表 6 6 种微波消解条件得到的 GBW07457 中稀土元素含量

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

Table 6 Content of rare earth elements in GBW07457 obtained under six microwave digestion conditions

元素	标准值	条件 1	条件 2	条件 3	条件 4	条件 5	条件 6
Y	34.0±2.0	26.5±1.3	34.7±1.3	35.0±1.4	24.4±1.5	34.7±1.3	35.2±1.1
La	50.0±2.0	41.6±1.3	48.9±0.8	52.0±1.4	38.3±1.5	48.9±0.8	49.1±1.0
Ce	107±4	92±3	106±3	107±3	81±3	106±2	108±2
Pr	11.00±0.30	9.11±0.19	11.20±0.03	10.70±0.18	8.25±0.15	11.20±0.03	10.90±0.21
Nd	43.0±2.0	36.2±1.4	42.3±1.3	41.3±1.3	31.7±1.1	42.3±1.3	44.8±1.5
Sm	7.40±0.20	6.39±0.11	7.46±0.12	7.25±0.14	5.38±0.15	7.46±0.12	7.57±0.13
Eu	1.38±0.03	1.19±0.01	1.39±0.01	1.36±0.02	1.12±0.02	1.39±0.01	1.43±0.01
Gd	6.60±0.20	5.85±0.10	6.67±0.12	6.53±0.14	4.67±0.15	6.67±0.12	6.95±0.13
Tb	1.11±0.03	0.96±0.01	1.12±0.01	1.14±0.02	0.86±0.02	1.12±0.01	1.14±0.02
Dy	6.30±0.40	5.39±0.30	6.29±0.25	6.36±0.26	4.95±0.22	6.29±0.25	6.25±0.28
Ho	1.27±0.08	1.15±0.05	1.28±0.05	1.22±0.05	1.01±0.04	1.28±0.05	1.24±0.05
Er	3.70±0.20	3.21±0.13	3.71±0.12	3.55±0.12	2.94±0.10	3.71±0.12	3.76±0.14
Tm	0.60±0.04	0.53±0.02	0.61±0.02	0.58±0.02	0.45±0.02	0.61±0.02	0.60±0.03
Yb	4.80±0.40	4.16±0.27	4.91±0.25	5.03±0.25	3.67±0.21	4.91±0.25	4.96±0.29
Lu	0.59±0.04	0.54±0.02	0.61±0.02	0.59±0.02	0.46±0.02	0.61±0.02	0.61±0.03

表 7 方法检出限、准确度和精密性

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

Table 7 Detection limit, accuracy and precision of the method

元素	标准值	测定值	RE/%	RSD/%	检出限
Y	34.0±2.0	34.7±1.3	2.06	3.69	0.03
La	50.0±2.0	48.9±0.8	-2.20	1.74	0.06
Ce	107±4	106±3	-0.93	2.42	0.05
Pr	11.0±0.3	11.2±0.2	1.82	0.27	0.01
Nd	43.0±2.0	42.3±1.3	-1.63	3.03	0.05
Sm	7.40±0.20	7.46±0.12	0.81	1.61	0.02
Eu	1.38±0.03	1.39±0.01	0.72	0.72	0.01
Gd	6.60±0.20	6.67±0.12	1.06	1.80	0.05
Tb	1.11±0.03	1.12±0.01	0.90	0.89	0.03
Dy	6.30±0.40	6.29±0.25	-0.16	3.97	0.02
Ho	1.27±0.08	1.28±0.05	0.79	3.91	0.03
Er	3.70±0.20	3.71±0.12	0.27	3.23	0.01
Tm	0.60±0.04	0.61±0.02	1.67	3.28	0.03
Yb	4.80±0.40	4.91±0.25	2.29	5.09	0.01
Lu	0.59±0.04	0.61±0.02	3.39	3.28	0.02

2.6 加标回收实验

为了进一步对该方法进行考察,利用实验建立的条件对土壤样品进行回收率实验,在样品中加入适量标准溶液,进行全流程的加标回收实验。其中 Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho 元素的含量比本文中选取的标准物质的含量高,通过加标回收,各个稀土元素的加标回收率为 93.1%~106.0%(表

8)可以看出在元素含量较高的情况下,该方法的准确较高,表明该方法测定结果准确可靠。

表 8 回收率实验结果

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

Table 8 Result of recovery test

元素	测定值	加标量	测定值	回收率/%
Y	37.3±2.2	50	87.1±3.5	99.7
La	65.7±3.0	50	112.0±2.9	96.8
Ce	130±5	100	234±4	102.1
Pr	14.3±0.1	20	31.9±0.2	93.1
Nd	55.9±1.8	50	102.0±2.0	96.0
Sm	10.20±0.23	10	21.10±0.26	104.2
Eu	1.63±0.09	1	2.62±0.04	99.7
Gd	8.33±0.12	10	18.90±0.21	103.1
Tb	1.27±0.01	1	2.21±0.01	97.1
Dy	7.25±0.21	5	13.11±0.19	106.0
Ho	1.38±0.03	1	2.33±0.04	96.5
Er	3.69±0.09	5	8.88±0.28	102.2
Tm	0.56±0.02	1	1.54±0.04	98.5
Yb	3.73±0.14	5	8.21±0.31	94.1
Lu	0.57±0.01	1	1.62±0.05	103.0

3 结论

通过比较敞口酸溶、密闭消解、微波消解和碱熔这 4 种消解方法分解土壤中的稀土元素,确定采用

微波消解-ICP-MS法快速测定土壤中的稀土元素,通过优化微波消解的条件,选择合适的试剂用量、消解温度、消解时间,对方法的检出限、精密度、准确度、回收率进行了实验,最终确定了最佳方案为:实验试剂为5 mL HNO_3 -2 mL HF -2 mL H_2O_2 ,微波消解第1步5 min升温至150℃并保持5 min,第2步5 min升温至185℃并保持30 min。该方法可以有效地应用于土壤中稀土元素的分析测定。

References

- Chen Yang. 2012. Application of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Atomic Absorption Spectrometry in Drug Quality Control[D]. Shanghai: Fudan University (in Chinese with English abstract).
- Chen Yongxin, Li Xiangrong, Wei Xinhong, *et al.* 2011. Determination of trace rare earth elements in soils and sediments by inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 30(5): 560~565 (in Chinese with English abstract).
- Cui Haiyang. 2020. Determination of four high-energy rare earth elements in soil by electrothermal digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Chinese Inorganic Analytical Chemistry, 10(3): 39~42 (in Chinese with English abstract).
- DZ/T0279-2016. Analysis Method for Regional Geochemical Sample[S] (in Chinese).
- Gao Hairong. 2013. ICP-MS determination of REE in soil with microwave assisted sample digestion[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemistry, 49(10): 185~187 (in Chinese with English abstract).
- Gao Xuepeng and Peng Yang. 2018. The effect of rare earth element cerium on the growth of *Camellia oleifera* seedlings[J]. Southern Agriculture, 12(33): 131~132 (in Chinese with English abstract).
- He Aiguo, Peng Fuyuan, Xiao Sulin, *et al.* 2007. Progress in the application of rare earths in crops[J]. Hunan Agricultural Sciences, 26(3): 214~219 (in Chinese with English abstract).
- HJ 832-2017. Soil and Sediment-Digestion of Total Metal Elements-Microwave Assisted Acid Digestion Method[S] (in Chinese).
- Huang Fengmei. 2012. Determination of 16 rare earth elements in soil by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Inorganic Analytical Chemistry, 2(1): 43~46 (in Chinese with English abstract).
- Huang Jing, Wang Yingbin, Zhou Guanxuan, *et al.* 2020. Determination of gallium in fly ash by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 39(1): 92~98 (in Chinese with English abstract).
- Huang Shoucheng, Gao Qinghai, Shu Yingjie, *et al.* 2016. Effect of lanthanum chloride on the antioxidant capacity and photosynthetic performance of soybean seedlings under aluminum stress[J]. Journal of Anhui University of Science and Technology, 30(2): 10~15 (in Chinese with English abstract).
- Lan Mingguo, Lu Qianshu and Zhang Xianchang. 2018. The effect of sample dissolution method on the determination of rare earth elements in rocks and soil by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 38(6): 31~38 (in Chinese with English abstract).
- Li Weiliang, Cheng Xiuhua, Li Zhongyu, *et al.* 2017. Determination of rare earth elements in peridotite by alkaline fusion coprecipitation-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 36(5): 468~473 (in Chinese with English abstract).
- Li Ying, Liu Hong, Pan Jianzhong, *et al.* 2011. Determination of rare earth impurities in gadolinium-iron alloy by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Nonferrous Metal Science and Engineering, 6: 89~93 (in Chinese with English abstract).
- Li Lizheng, Han Zhangxiong, Wang Longshan, *et al.* 2012. Determination of cadmium in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analytical Laboratory, (12): 69~72 (in Chinese with English abstract).
- Liu Husheng and Shao Hongxiang. 2005. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Technology and Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 176~180 (in Chinese with English abstract).
- Luo Fangruo. 1995. The application of microwave dissolution in the analysis of geological samples[J]. Geological Laboratory, 11(4): 237~240 (in Chinese with English abstract).
- Men Qianni, Shen Ping, Gan Liming, *et al.* 2020. Determination of rare earth elements and niobium, tantalum, zirconium and hafnium in polymetallic ore by open acid solution and lithium metaborate alkali fusion ICP-MS[J]. Rock and Mineral Analysis, 39(1): 59~67 (in Chinese with English abstract).
- Shan Changjuan and Chen Xiangdong. 2017. The effect of rare earth element neodymium on the drought resistance of corn seedling roots [J]. Maize Science, 25(3): 54~58 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jing, Huang Weixiong, Liang Xuxia, *et al.* 2016. Selection of acid digestion system for determination of 16 rare earth elements in soil

- and marine sediments by inductively coupled plasma-mass spectrometry and study on elimination of scandium background interference [J]. *Journal of Environment and Health*, 33(5): 448~455 (in Chinese with English abstract).
- Wang Na, Xu Tiemin, Wei Shuang, *et al.* 2020. Determination of rare earth elements in ultra-fine-grained rock and soil samples by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 39(1): 68~76 (in Chinese with English abstract).
- Wang Peipei, Li Xiao and Song Weijiao. 2016. Determination of rare earth elements in geological samples by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 35(2): 235~240 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zhenyu. 2019. The Effect of Rare Earth Elements Lanthanum and Cerium on the Growth of *Corydalis* Seedlings [D]. Guangxi University (in Chinese with English abstract).
- Wei Rufeng, Deng Yiping and Shi Yuhan. 2018. Microwave digestion technology and its application in analytical chemistry [J]. *Popular Science and Technology*, 20(4): 24~27 (in Chinese with English abstract).
- Xu Yingya. 2016. The Effect of Rare Earth Elements Lanthanum and Cerium on the in Vitro Culture of *Australis* and Preliminary Study on Its Mechanism [D]. Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine (in Chinese with English abstract).
- Yang Mingrong, Sun Peng, Mou Changxian, *et al.* 2004. Several dissolution methods for gold samples [J]. *Gold Geology*, 10(1): 68~70 (in Chinese with English abstract).
- Yang Weiwei. 2020. Discuss the research progress of pretreatment in the detection of rare earth elements [J]. *World Nonferrous Metals*, (7): 275~276 (in Chinese with English abstract).
- Yang Xiaoli, Li Xiaodan and Zou Dihua. 2016. The effect of sample dissolving method on the determination of rare earth elements in bauxite by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 36(7): 56~62 (in Chinese with English abstract).
- Yang Yeqin, Zhao Changping and Zhao Jie. 2019. Determination of the contents of 8 heavy metal elements in soil by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemistry*, 55(1): 63~67 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Guifang, Yan Xiaoqiao, Wang Yan, *et al.* 2016. Study on the effects of rare earth elements lanthanum and cerium on the growth of tissue culture seedlings of *Dendrobium officinale* [J]. *Journal of Guangdong College of Pharmacy*, 32(5): 559~564 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Nan, Xu Tiemin, Wu Liangying, *et al.* 2018. Determination of rare earth elements in sepiolite by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 37(6): 644~649 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Wenxing. 2014. Microwave Digestion ICP-AES Determination of Trace Rare Earth Elements in Soil [D]. Gannan Normal University, 28~36 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yong, Qin Fanxin, Liao Liling, *et al.* 2010. Application of rare earths in botany [J]. *Guizhou Agricultural Sciences*, 38(6): 136~142 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Junwei, Mei Tan, Yan Guoqiang, *et al.* 2013. Research progress on spectral interference and its correction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part (Chemistry)*, 49(3): 364~369 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Qianqian, Liu Hui, Wang Yazhe, *et al.* 2015. Research progress of rare earth elements in botany [J]. *Food Research and Development*, 36(19): 125~130 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Yijie, Zhang Xiaohong, Lin Hang, *et al.* 2010. Effects of lanthanum nitrate on leaf physiological indexes and fruit quality of muskmelon [J]. *Journal of Yunnan Agricultural University*, 12(1): 26~29 (in Chinese with English abstract).
- Zhong Jun, Song Shuqiao and Lan Weiyan. 2009. The effect of rare earth lanthanum on mulberry growth and mulberry leaf quality [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 37(8): 121~126 (in Chinese with English abstract).
- Zhong Linsheng and Lu Ning. 2015. Detection of rare earth elements in the soil of navel orange orchards in southern Jiangxi [J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 21(Z1): 122~124 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Yongyi, Gu Xuexin, Fan Guoqiang, *et al.* 2004. Application of microwave digestion in analytical chemistry [J]. *Metallurgical Analysis*, 24(2): 30~36 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈阳. 2012. 电感耦合等离子体原子发射光谱法和原子吸收光谱法在药品质量控制中的应用 [D]. 上海: 复旦大学.
- 陈永欣, 黎香荣, 韦新红, 等. 2011. 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, 30(5): 560~565.
- 崔海洋. 2020. 电热消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中镱钪钽钨四种高能稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 10(3): 39~42.
- DZ/T0279-2016. 区域地球化学样品分析方法[S].
- 高海荣. 2013. 微波消解样品-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中稀土元素[J]. 理化检验(化学分册), 49(10): 1185~1187.
- 高学鹏, 彭 杨. 2018. 稀土元素铈对油茶幼苗生长的影响[J]. 南方农业, 12(33): 131~132.
- 贺爱国, 彭福元, 肖苏林, 等. 2007. 稀土在作物上应用研究进展[J]. 湖南农业科学, 26(3): 214~219.
- HJ 832-2017. 土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法[S].
- 黄凤妹. 2012. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法检测土壤中16种稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2(1): 43~46.
- 黄 靖, 王英滨, 周冠轩, 等. 2020. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定粉煤灰中的镓[J]. 岩矿测试, 39(1): 92~98.
- 黄守程, 高青海, 舒英杰, 等. 2016. 氯化镧对铝胁迫下大豆幼苗抗氧化能力及光合性能的影响[J]. 安徽科技学院学报, 30(2): 10~15.
- 兰明国, 陆迁树, 张先昌. 2018. 溶样方法对电感耦合等离子体质谱法测定岩石和土壤中稀土元素的影响[J]. 冶金分析, 38(6): 31~38.
- 黎卫亮, 程秀花, 李忠煜, 等. 2017. 碱熔共沉淀-电感耦合等离子体质谱法测定橄榄岩中的稀土元素[J]. 岩矿测试, 36(5): 468~473.
- 黎 英, 刘 鸿, 潘建忠, 等. 2011. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钎铁合金中稀土杂质质量[J]. 有色金属科学与工程, 6: 89~93.
- 李力争, 韩张雄, 王龙山, 等. 2012. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中镉[J]. 分析实验室, (12): 69~72.
- 刘虎生, 邵宏翔. 2005. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 176~180.
- 罗方若. 1995. 微波溶样在地质试样分析中的应[J]. 地质实验室, 11(4): 237~240.
- 门倩妮, 沈 平, 甘黎明, 等. 2020. 敞开酸溶和偏硼酸锂碱熔 ICP-MS 法测定多金属矿中的稀土元素及铋钨钨钼[J]. 岩矿测试, 39(1): 59~67.
- 单长卷, 陈向东. 2017. 稀土元素钕对玉米幼苗根系抗旱性的影响[J]. 玉米科学, 25(3): 54~58.
- 王 晶, 黄伟雄, 梁旭霞, 等. 2016. 土壤和海洋沉积物中16种稀土元素电感耦合等离子体-质谱测定的酸消解体系选择与消除钪元素背景干扰研究[J]. 环境与健康杂志, 33(5): 448~455.
- 王 娜, 徐铁民, 魏 双, 等. 2020. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定超细粒度岩石和土壤样品中的稀土元素[J]. 岩矿测试, 39(1): 68~76.
- 王佩佩, 李 霄, 宋伟娇. 2016. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素[J]. 分析测试学报, 35(2): 235~240.
- 王振宇. 2019. 稀土元素镧、铈对山白兰幼苗生长的影响[D]. 广西大学.
- 韦如凤, 邓艺萍, 施羽韩. 2018. 微波消解技术及其在分析化学中的应用[J]. 大众科技, 20(4): 24~27.
- 徐迎亚. 2016. 稀土元素镧、铈对金线兰离体培养的影响及机理初探[D]. 广州中医药大学.
- 杨明荣, 孙 鹏, 牟长贤, 等. 2004. 金矿样品的几种溶样方法[J]. 黄金地质, 10(1): 68~70.
- 杨玮玮. 2020. 探讨稀土元素检测中预处理的研究进展[J]. 世界有色金属, (7): 275~276.
- 杨小丽, 李小丹, 邹康华. 2016. 溶样方法对电感耦合等离子体质谱法定铝土矿中稀土元素的影响[J]. 冶金分析, 36(7): 56~62.
- 杨叶琴, 赵昌平, 赵 杰. 2019. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中8种重金属元素的含量[J]. 理化检验(化学分册), 55(1): 63~67.
- 张桂芳, 闫小巧, 王 艳, 等. 2016. 稀土元素镧、铈对铁皮石斛组培苗生长影响的研究[J]. 广东药学院学报, 32(5): 559~564.
- 张 楠, 徐铁民, 吴良英, 等. 2018. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定海泡石中的稀土元素[J]. 岩矿测试, 37(6): 644~649.
- 张文星. 2014. 微波消解 ICP-AES 测定土壤中微量稀土元素的研究[D]. 赣南师范学院, 28~36.
- 张 勇, 秦樊鑫, 廖莉玲, 等. 2010. 稀土在植物学中的应用[J]. 贵州农业科学, 38(6): 136~142.
- 赵君威, 梅 坛, 鄢国强, 等. 2013. 电感耦合等离子体原子发射光谱分析中的光谱干扰及其校正的研究进展[J]. 理化检验(化学分册), 49(3): 364~369.
- 赵倩倩, 刘 慧, 王亚喆, 等. 2015. 稀土元素在植物学中的研究进展[J]. 食品研究与开发, 36(19): 125~130.
- 赵依杰, 张小红, 林 航, 等. 2010. 硝酸镧对甜瓜叶片生理指标和果实品质的影响[J]. 云南农业大学学报, 12(1): 26~29.
- 忠 俊, 宋书巧, 蓝唯源, 等. 2009. 稀土镧对桑树生长及桑叶品质的影响研究[J]. 安徽农业科学, 37(8): 121~126.
- 钟林生, 卢 宁. 2015. 赣南脐橙果园土壤中稀土元素的检测[J]. 安徽农学通报, 21(Z1): 122~124.
- 周勇义, 谷学新, 范国强, 等. 2004. 微波消解技术及其在分析化学中的应用[J]. 冶金分析, 24(2): 30~36.