

文章编号: 1674-9669(2011)03-0083-05

ICP-MS 在稀土元素分析中的应用

刘平¹, 董速伟¹, 李安运^{1,2}, 陈金清^{1,2}, 陈星斌¹, 姚文俐¹

(1. 国家钨与稀土产品质量监督检验中心, 江西 赣州 341000; 2. 江西理工大学工程研究院, 江西 赣州 341000)

摘要: 综述了电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)在稀土元素分析中的应用状况及发展趋势. 主要介绍了 ICP-MS 技术在稀土分析中的抗干扰技术等.

关键词: ICP-MS; 稀土; 抗干扰技术

中图分类号: TF845; O657 **文献标识码:** A

The Applications of ICP-MS in Analyzing Rare Earth Elements

LIU Ping¹, DONG Su-wei¹, LI An-yun^{1,2}, CHEN Jin-qing^{1,2}, CHEN Xing-bin¹, YAO Wen-li¹

(1. National Quality Supervision Test Center of Tungsten and Rare-earth Products, Ganzhou 341000, China;

2. Engineering Research Institute, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: This paper reviews the applications and development of ICP-MS in the analysis of rare earth elements. The correction methods of matrix effects and spectral interferences coupled with ICP-MS in the determination of REEs are introduced.

Key words: ICP-MS; rare earth; correction of interferences

0 前言

稀土元素具有独特的 4f 电子层结构、大的原子磁矩、很强的自旋轨道耦合等特性, 与其他元素形成稀土配合物时, 配位数可在 6~12 之间, 并且稀土化合物晶体结构多种多样, 使稀土在国民经济的各领域中有广泛的用途. 而稀土元素因复杂的外层电子结构, 独特的化学性质, 给分析检测带来了较大的困难. 目前普遍采用的分析方法是发射光谱法(还有其他分析方法, 如: 电弧/火花原子发射光谱法、火花源质谱分析法、中子活化法、原子吸收光谱法等),

如: 邓汉芹等^[1]采用 ICP-AES 法, 在体系中加入一定量的乙醇, 建立了测定质量分数为 99%~99.97% 氧化钨中的 14 种稀土杂质. 方法简单、快速、精密度高, 已经应用于产品检测中. 胡堪东等^[2]采用 ICP-AES 法, 利用分析程序中的峰值及轮廓扫描方式, 对镧铈镨钆富集物中稀土主要成分及低含量稀土元素的测定进行了研究. 实验结果表明, 各元素回收率为 90%~110%, RSD 值小于 10%, 测定下限小于 0.010%, 建立了快速、简便、可靠的分析方法. 但因 ICP-AES 仪器色散率的限制和元素之间的相互干扰, 在进行微量与痕量稀土元素的分析检测时, 样品

收稿日期: 2011-04-03

基金项目: 江西省质量技术监督科技计划资助(GZJK201005)

作者简介: 刘平(1981-), 男, 工程师, 主要从事仪器分析检测等方面的研究, E-mail: liupingo50@163.com.

前处理需通过化学手段予以富集和分离,所需流程复杂,耗时较长,特别是在测量批量样品时,存在一定的困难^[3]。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是20世纪80年代迅速发展起来的一种痕量、超痕量元素分析技术。由于灵敏度高,检出限低,比一般ICP-AES低2~3个数量级,干扰少、精度高、线性范围宽、简便、快捷,能够同时快速测定多种元素,在稀土元素分析中被广泛应用^[4]。如在单一稀土氧化物纯度分析、金属及合金中痕量稀土的检测、稀土生物效应研究、测定植物中痕量稀土元素等。

1 ICP-MS在稀土元素分析中的应用

稀土元素以其独特的物理化学性质,致使稀土元素及其化合物无论在传统领域还是在高技术领域都得到了广泛的应用,如稀土在钢铁、有色金属、石化、农牧业、玻璃、陶瓷、医学及高新技术等领域。随着稀土应用的深入和用量的不断加大,对其纯度的要求越来越高;同时,进入人们日常生活中各个领域中的稀土量急剧增加,稀土进入生物圈后,导致食品及人体中蓄积的提高,具有一定的毒副作用,对人体健康的影响等问题已受到人们的关注。这给稀土元素分析提出了新的课题,特别是痕量和超痕量分析。

ICP-MS具有检出限低、能做多元素的同时快速测定、谱图简单的优点,是稀土元素分析的方法之一。近年来,ICP-MS在稀土元素分析的研究报道较多。

1.1 合金中的分析

随着稀土产品应用越来越广泛,对稀土产品中非稀土杂质的要求也越来越严格。ICP-MS成功的应用于稀土金属、稀土铁合金等金属及合金中的稀土杂质或非稀土杂质的测定。梁永利等^[5]用ICP-MS法建立了镓铁中14个稀土杂质及铝、镁、钛、镍、锰、铬、铜、钼、铅的分析方法,很好地测定了镓铁中稀土杂质元素及非稀土杂质,回收率在93.5%~111%;测定下限 $< 5 \mu\text{g/g}$;对镓铁样品进行精密度试验, $\text{RSD} < 5\%$ 。

张翼明等^[6]通过对各稀土基体被分析元素的基

体效应的研究,选择了相匹配的内标元素,建立了同时测定混合稀土金属中Mg、Al、Ti、Cr、Mo、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Pb、W、Nb、Ta等14种非稀土杂质的ICP-MS法。通过比较标准曲线法与标准加入法的测定结果;确定了用内标元素校正基体效应及仪器漂移,以标准曲线法直接测定,回收率在94%~113%之间, $\text{RSD} < 10\%$,被分析元素的检出限为0.01~0.20 ng/mL,测定下限为1~20 $\mu\text{g/g}$,此方法简单、快速。

1.2 金属及高纯稀土氧化物的分析

高纯稀土通常是指纯度高于99.99%的稀土金属或化合物,允许其中金属杂质的含量在 $\mu\text{g/g}$ 级甚至更低。用ICP-MS可满足99.99%~99.9999% La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 和 Lu_2O_3 中稀土杂质的直接测定。如:王国满等^[7]在1% HNO_3 介质中,用Cs作为内标元素补偿基体抑制效应,建立ICP-MS测定高纯氧化钪中14种稀土杂质,试样经酸溶解后不需要分离富集,稀释试样浓度至0.1 mg/mL可直接测定。张楠等^[8]采用ICP-MS建立直接测定99.999%~99.9999% Lu_2O_3 中痕量稀土杂质和非稀土杂质的新方法,该方法检出限为0.006~0.035 $\mu\text{g/L}$ 和0.04~0.14 $\mu\text{g/L}$;相对标准偏差均小于7%,该方法对ICP-MS测定中产生的质谱干扰和基体效应进行了详细的研究,研究表明,选用Cs作为内标,可以有效地补偿基体效应。方法简便、快速、准确;已成功应用于高纯氧化镨的提纯工艺研究和产品质量分析中。对于其他高纯稀土氧化物,因为稀土基体产生多原子复合离子的同质异素干扰和基体的峰背景干扰,给某些稀土杂质的测定带来极大的困难。尹明等^[9]在采用ICP-MS测定高纯氧化铈中稀土杂质的研究中,就深入地考察了氧化铈基体对测定的影响,研究了P507萃淋树脂分离大量 Eu_2O_3 的实验条件。经过P507萃淋树脂分离大量 Eu_2O_3 后测定被干扰元素Tm。而李继东等^[10]则用萃取色谱法,以Cyanex 272负载树脂为固定相制成微型分离柱,以HCl为淋洗液,研究了 Nd_2O_3 基体的分离条件。以使用ICP-MS测定被 Nd_2O_3 干扰的稀土元素Tb、Dy、Ho及内标补偿法直接测定其他稀土杂质。该方法检出限0.03~0.30 $\mu\text{g/g}$,加标回收率为91.0%~110.0%,相对标准偏差为:

2.0%~4.9%。能够满足测定 99.999% Nd_2O_3 中 14 种稀土杂质的要求。膜去溶技术是近几年被广泛研究的样品前处理技术,因 CeH^+ 、 CeO_2^+ 、 CeO_2H^+ 等多原子离子对 CeO_2 中的 ^{139}La 、 ^{141}Pr 、 $^{155-160}\text{Gd}$ 、 ^{159}Tb 和 ^{169}Tm 、 $^{170-174}\text{Yb}$ 和 ^{175}Lu 同位素的测定产生干扰,韩国军等^[1]成功应用于 ICP-MS 法测定高纯 CeO_2 中 14 种痕量稀土杂质分析方法研究中。通过使用膜去溶雾化器和优化仪器参数,可有效消除多原子离子对测定的干扰,将 CeO/Ce 产率降为 0.008%,同时结合数学校正方程消除 CeO^+ 、 CeOH^+ 和 CeOH_2^+ 的质谱干扰。使 Pr 、 Gd 、 Tb 和 Yb 的方法测定下限分别为 0.08、0.1、0.15 和 0.008 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。李继东等^[12-14]采用自制微柱分离装置对高纯氧化钪、钆、铽中稀土杂质测定进行了研究,均取得了满意的结果。

1.3 稀土生物效应分析

稀土元素在工农业生产各方面得到日益广泛的应用,如稀土微肥的大量应用、稀土新材料的应用、稀土日用品的开发等,稀土经过迁移、转化,最终进入人体,对人体健康产生影响,也成为生命科学、医学和环境科学迫切需要研究和面对的问题。刘桂华等曾报道,ICP-MS 法测定人体肝脏中超微量稀土元素的研究^[15]。欧阳荔等^[16]则采用 ICP-MS 法研究测定人尸体 10 种器官组织样品中 15 种痕量稀土元素,方法表面:在严格质量控制的基础上用 $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ 混合酸消解样品,不需分离富集,可直接测定人尸体的肺、肝、甲状腺、小肠、胃、肌肉、肾、脾和心中 15 种痕量稀土元素。刘小立等^[17]建立 ICP-MS 法,使用微波消解法溶解样品,测定深圳市正常中期引产胎儿肾脏和小脑中多种稀土元素的含量,为研究人类生命不同阶段稀土元素水平提供基础资料。由于稀土在血液中的含量极微,血液是一个非常复杂的系统,对血液中稀土分布的研究有着极大的难度^[18]。刘虎生等^[19]建立电感耦合等离子体质谱测定稀土矿区儿童血中超痕量稀土元素,在江西省某轻稀土矿区和对照区随机抽取 112 名 7~10 岁儿童的静脉血,用 ICP-MS 测定血中稀土含量进行研究发现,稀土暴露区儿童血中稀土含量明显高于对照区儿童血中稀土含量,从稀土含量来看,在稀土暴露区儿童血中有 11

种稀土元素明显增加,其中轻稀土增加 0.85 倍,重稀土增加 0.50 倍,差异均有显著性意义。许瑛华等^[20]采用蛋白酶 *K* 消解进行样品前处理,ICP-MS 对广东省广州市越秀区和韶关市北江区居民全血中 13 种稀土元素进行检测。研究结果还显示:两个调查地区居民血中稀土特点均为以轻稀土为主,高 Ce 、高 La ,这与中国土壤稀土含量分布依赖于轻稀土,特别是钪含量相对丰富的显著特征相符。研究结果能为进一步开展广东省环境稀土本底值的调查研究和相关人群流行病学研究提供基础资料。

1.4 环境试样分析

环境试样中稀土含量甚微,至 20 世纪 80 年代 ICP-MS 发展起来,对环境试样中稀土含量分析研究呈现良好前景。现已成功发展了对地下水^[21]、大气颗粒物^[22]、花岗岩样品^[23]、飘尘^[24]、排污河水^[25]、海水^[26-27]、泥土及沉积物^[28]等中稀土元素的 ICP-MS 分析方法。如李春颖^[21]利用 ICP-MS 法对饮用水中的 15 种稀土元素进行全定量分析。在 0.0006~0.02 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内;精密度高, RSD 小于 2%;准确度高,加标回收率为 92.6%~103%;线性范围宽,达到 8~9 个数量级。Yanbei Zhu 等^[27]以微型分离柱分离富集海水中的稀土元素,采用 ICP-MS 测定海水中的稀土元素。研究结果表明:Eu 回收率为 90%,Dy 的回收率为 98%。相对标准偏差均小于 4%,最低检测限范围为:0.06~0.5 ng/L 。

1.5 食品、中草药试样分析

稀土元素属于人体非必需元素,稀土农用在稀土应用领域广泛,用量甚多。由于生物富集作用,食用某些植物性食品和中草药可致人体内稀土元素的含量增加,我国国家标准 GB 2762-2005^[29]对植物性食品中稀土元素限量作了明确规定。因此,各种植物性食品和药品中稀土元素的含量今年受到越来越多的关注。刘江晖等^[30]以 In 为内标,通过对基体效应和质谱干扰的考察,应用 ICP-MS 法建立了同时测定植物性食品中稀土元素的方法,校正曲线的相关系数均 >0.9990 ,检出限低于 $2.2 \times 10^{-3} \text{ ng}/\text{g}$ (Sc 为 $95 \times 10^{-3} \text{ ng}/\text{g}$),回收为 92%~106%, RSD 小于 3.2% ($n=7$)。该法快速、简便、准确。与国标分析方法相比,具有操

作简便、省时和准确性良好等优点,适合于植物性食品中痕量级稀土元素的分析检测. 林文业等^[31]研究发现,以 $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ 混酸体系,使用高压密闭微波前处理技术与 ICP-MS 联用,能同时准确、快速测定大米、茶叶中 15 种痕量稀土元素的含量. 该方法通过验证,已制定了广西地方标准,对广西的大米、茶叶等大批量、大范围样品中稀土元素普查作出积极贡献. 应用 ICP-MS 测定植物性食品和中草药中稀土元素的研究报道较多. 如茶叶^[32-35]、大米^[31,36-37]、荠菜^[38]、高良姜^[39]、茴香调味品^[40]、果肉^[41]、烟草^[42]、中草药^[43-46]等食品和中草药中稀土元素的分析,均取得满意的结果.

1.6 植物试样

稀土是植物生长发育的微量元素,随着工业和农业的迅速发展,越来越多的稀土进入了生态环境,准确地测定植物中稀土元素含量对研究稀土元素在植物中的生理学效应、控制环境污染等有着重要的意义. 因近年来使用艾佐迈作为一种矿质肥料被广泛应用于果树生产中,田娟娟等^[47]以葡萄叶为研究对象,应用电热板消解-ICP-MS 方法研究艾佐迈对葡萄成熟叶中 10 种必需矿质元素与 15 种稀土元素的影响. 姜文君等^[48]利用 ICP-MS 和 XAS 研究了稀土元素镧在轮藻节间细胞中的分布和配位环境. 研究结果表明: $4 \mu\text{mol}/\text{dm}^3 \text{LaCl}_3$ 溶液处理 12 h,细胞中绝大部分的 La 存在于细胞壁且紧密结合. 这一发现证明珊瑚轮藻具有很强的从培养介质中富集 La^{3+} 的能力,可用于水体中稀土元素的监测和污染治理. 李玉美等^[49]通过研究仪器条件,同位素选择和干扰校正等因素的影响,建立了一种压力密闭消解-ICP-MS 测定槐花中 14 种稀土元素的方法. 研究了德州各县市槐花样品中稀土元素分布规律.

2 结束语

随着经济的快速发展,市场竞争不断加剧,市场对产品提出更新、更高的要求. 为了更快地适应市场竞争,让国内产品更有核心竞争力,产品的质量必须提供和国际检测水平相符的可靠数据. 用 ICP-

MS 进行产品中多元素的分析测定,可称之为是目前国际上检测水平先进的分析技术之一. 虽然 ICP-MS 同样具有信号波动、基体效应、多原子离子的干扰等问题,随着科技工作者的努力,通过深入研究,这些问题将不断地得到解决,促进 ICP-MS 技术的推广应用快步前进. 因此,ICP-MS 在未来的经济发展和科学研究中将发挥更为积极而重要的作用.

参考文献:

- [1] 邓汉芹,钟新文,宋耀,等. ICP-AES 法测定氧化钨中 14 个稀土杂质元素[J]. 冶金分析,2004,24(4):24-27.
- [2] 胡堪东,姚南红. ICP-AES 法测定镧铈镨钆富集物中各稀土元素的研究[J]. 江西农业学报,2007,19(12):76-79.
- [3] 李金英. ICP-MS 在环境分析中的应用研究[J]. 质谱学报,1996,17(3):18-24.
- [4] 曾艳,王玮. ICP-MS 在高纯稀土氧化物中的应用[J]. 武汉科技大学学报:自然科学版,2006,29(5):473-477.
- [5] 梁永利,张翼明,郝冬梅,等. ICP-MS 法测定钢铁合金中稀土杂质及非稀土杂质[J]. 轻工科技,2006,17:82-83.
- [6] 张翼明,郝冬梅,崔爱端,等. 稀土金属中 14 种非稀土杂质的 ICP-MS 法同时测定[J]. 稀土,2002,23(2):34-37.
- [7] 王国满,崔爱端. ICP-MS 测定高纯氧化钨中痕量稀土杂质[J]. 稀土,1996,17(4):41-45.
- [8] 张楠,刘湘生,蔡绍勤. ICP-MS 测定高纯氧化镨中痕量稀土和非稀土杂质研究[J]. 分析测试学报,1997,25(5):69-72.
- [9] 尹明,李冰,曹心德,等. ICP-MS 法测定高纯氧化钨中稀土杂质的研究[J]. 分析试验室,1999,18(3):1-5.
- [10] 李继东,伍星,郑永章. Cyanex272 负载树脂分离-ICP-MS 法测定高纯氧化钨中痕量稀土杂质[J]. 分析试验室,2004,23(8):37-40.
- [11] 韩国军,伍星,童坚. 膜去溶-ICP-MS 测定高纯 CeO_2 中 14 种痕量稀土杂质分析方法研究[J]. 中国稀土学报,2009,27(1):137-144.
- [12] 李继东,伍星,郑永章. 微柱分离-ICP-MS 测定高纯氧化钨中稀土杂质[J]. 中国稀土学报,2005,23(1):109-112.
- [13] 李继东,伍星,郑永章. 微柱分离-ICP-MS 测定高纯氧化钨中 14 种稀土杂质[J]. 分析测试学报,2005,24(4):32-34.
- [14] 李继东,伍星,郑永章. 微柱分离-ICP-MS 测定高纯氧化钨中 14 种稀土杂质[J]. 分析试验室,2004,23(4):73-76.
- [15] 刘桂华,谢建滨,柳其芳,等. ICP-MS 法测定人体肝脏中微量元素稀土元素的研究[J]. 实用预防医学,2002,9(2):79-100.
- [16] 欧阳荔,诸洪达,王京宇,等. 电感耦合等离子体质谱法测定人尸体 10 种器官组织样品中 15 种痕量稀土元素的研究[J]. 分析试验室,2004,23(7):7-9.

- [17] 刘小立,张慧敏,柳其芳,等.微波消解/ICP-MS法测定胎儿肾脏和小脑中稀土元素的研究[J].卫生研究,2005,34(2):181-183.
- [18] 陈克勋.电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)及其在稀土分析中的应用[J].湖北化工,2001,(3):38-40.
- [19] 刘虎生,王耐芬,颜世铭,等.电感耦合等离子体质谱测定稀土矿区儿童血中超痕量稀土元素[J].质谱学报,2006,26:7-8.
- [20] 许瑛华,马文军,邓峰,等.酶消化-ICP/MS法测定广东省部分地区居民血中稀土元素含量[J].华南预防医学,2006,32(4):1-5.
- [21] 李春颖.ICP-MS法测定地下水中稀土元素的研究[J].稀土,2007,28(6):78-80.
- [22] 帅琴,杨薇,胡圣虹,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱测定大气颗粒物中痕量稀土元素[J].分析科学学报,2005,24(4):375-377.
- [23] Jose A Gasquez,Edmilson DeLima,Roberto A Olsina. A Fast Method for Apatite Selective Leaching from Granitic Rocks Followed Through Rare Earth Elements and Phosphorus Determination by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry[J]. Talanta, 2005,67:824-828.
- [24] 刘雅琼,欧阳荔,王小燕,等.感耦等离子体质谱法测定飘尘中15种稀土元素[J].中华预防医学杂志,2003,37(2):131-132.
- [25] 王立军,梁涛,丁立强,等.天津沿海排污河中稀土元素的地球化学特征[J].中国稀土学报,2003,21(6):699-705.
- [26] Tasuku Kajiya,Masato Aihara,Shizuko Hirata. Determination of Rare Earth Elements in Seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with on-line Column Pre-concentration Using 8-quinolinole-immobilized Fluorinated Metal Alkoxide glass[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2004,59:543-550.
- [27] Yanbei Zhu,Akihide Itoh,Eiji Fujimori,et al. Determination of Rare Earth Elements in Seawater by ICP-MS after Preconcentration with a Chelating Resin-packed Minicolumn[J]. Journal of Alloys and Compounds,2006,(408-412):985-988.
- [28] R Djingova,Ju Ivanova. Determination of Rare Earth Elements in Soils and Sediments by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry after Cation-exchange Separation [J]. Talanta, 2002,57:821-829.
- [29] GB 2762-2005. 食品中污染物限量[S].
- [30] 刘江晖,焦红,谢守新,等. ICP-MS同时测定植物性食品中稀土元素的方法研究[J].分析实验室,2007,26(12):52-55.
- [31] 林文业,黄一凡,黄文琦,等. 等离子体质谱法测定大米、茶叶中痕量稀土元素[J]. 广东微量元素科学,2008,15(11):41-45.
- [32] 刘虎生,王耐芬,王小燕,等.微波溶样 ICP-MS 直接测定茶叶中 15 种痕量稀土元素[J].分析科学学报,1997,13(1):45-46.
- [33] 王小平,马以瑾,尹藤光雄.密封消解 ICP-AES 和 ICP-MS 测定中日两国茶叶中 23 种矿质元素[J].光谱学与光谱分析,2005,25(10):1703-1707.
- [34] 高健会,赵良娟,葛宝坤,等.密闭高压消化 ICP-MS 测定茶叶中 15 种痕量稀土元素[J].口岸卫生控制,2006,11(2):8-12.
- [35] 高健会,赵良娟,葛宝坤,等.密闭高压消化 ICP-MS 测定茶叶等植物性样品中 15 种痕量稀土元素[J].中国卫生检验杂志,2006,16(5):551-553.
- [36] 刘明,刘虎生,王耐芬,等.微波溶样-ICP-MS法测定稻中15种痕量稀土元素[J].光谱学与光谱分析,1998,18(5):583-586.
- [37] 童迎东,刘晶磊,章新泉,等.电感耦合等离子体质谱法测定绿色食品中15种稀土元素[J].分析科学学报,2005,21(3):345-346.
- [38] 周连文,吕元琦,李新民.运用电感耦合等离子体质谱法测定芥菜中稀土元素的研究[J].安徽农业学报,2008,36(6):2166-2167.
- [39] 吕元琦,李新民,张智勇.高良姜中稀土元素的电感耦合等离子体质谱分析[J].化学工程师,2005,116(5):19-20.
- [40] 吕元琦,盛勇,周连文,等.茴香调味品中稀土元素的电感耦合等离子体质谱分析[J].化学工程师,2006,124(1):43-44.
- [41] 徐芳,芮玉奎.应用 ICP-MS 测定苹果果皮和果肉中的稀土元素[J].北方园艺,2003,6:43-44.
- [42] 王秀季,李爱荣,熊宏春,等.微波消解 ICP-MS 测定烟草中痕量稀土元素[J].理化检验-化学分册,2006,24:553-556.
- [43] 梁沛,陈浩,胡斌,等.电感耦合等离子体质谱测定中草药中痕量稀土元素的研究[J].分析科学学报,2002,18(3):233-2367.
- [44] 王松君,曹林,常平,等. ICP-MS 测定中草药狼毒中稀土和微量元素[J].光谱学与光谱分析,2006,26(78):1330-1333.
- [45] 梁伟,戴京晶,林奕芝,等.矿物中药中12种微量元素的 ICP-MS 快速测定法[J].职业与健康,2007,23(7):508-509.
- [46] 焦传珍,魏振林,田志环,等.应用 ICP-MS 测定野生肉苁蓉中的稀土元素[J].光谱学与光谱分析,2008,28(8):1931-1932.
- [47] 田娟娟,杜慧娟,潘秋红,等.艾佐迈对葡萄叶片中10种必需矿物质和15种稀土元素的影响[J].中外葡萄与葡萄酒,2009,(5):4-9.
- [48] 姜文君,李子杰,张智勇,等.镧在轮藻节间细胞中的分布及与细胞壁的结合状态[J].化学学报,2008,66(14):1740-1744.
- [49] 李玉美,杨敏,吕元琦.电感耦合等离子体质谱法分析德州地区槐花中的稀土元素[J].德州学院学报,2009,25(6):23-25.