

张天睿,王洁,蒋涛,等.微波等离子体线性离子阱质谱测定水中锆元素方法应用研究[J].世界核地质科学,2025,42(3):640-646. doi:10.3969/j.issn.1672-0636.2025.03.014

ZHANG Tianrui, WANG Jie, JIANG Tao, et al. Application of microwave plasma linear ion trap mass spectrometry method in the determination of zirconium in water[J]. World Nuclear Geoscience, 2025, 42(3):640-646 (in Chinese).

微波等离子体线性离子阱质谱测定水中锆元素方法应用研究

张天睿¹,王洁²,蒋涛³,颜妍¹,刘春红¹,朱健铭¹,崔建勇¹

1 核工业北京地质研究院, 北京 100029

2 江西省科学技术信息研究所, 江西 南昌 330046

3 江西中医药大学院士工作站, 江西 南昌 330004

摘要 微波等离子体炬(MPT)是由国内科研团队研发的新型等离子体激发源,是一种软电离技术,具备常压电离特性,多用于有机物的分析。与电感耦合等离子体(ICP)电离源相比,MPT电离能量低,难将待测元素电离成金属离子,限制了在无机检测领域的应用。为拓宽MPT源的应用范围,将其与线性离子阱质谱(LTQ-MS)联用,以锆元素为研究对象,建立定量分析方法,应用于环境监测领域。将锆溶液导入MPT-LTQ-MS实验装置,通过气动雾化产生气溶胶,经浓硫酸干燥,干燥后的气溶胶在微波等离子体炬产生的等离子体火焰中形成阴离子,在负离子模式下被LTQ-MS检测,通过碰撞诱导解离实验对锆的质谱图进行分析。实验结果表明:被激发的部分锆离子基本可以确认以 $[ZrO(NO_3)_3]^-$ 的形式存在,该复合阴离子可以作为检测水样中锆的特征信号,并通过多级质谱的特征谱峰进行定量分析。 m/z 292的质谱特征信号(^{90}Zr),在 $5\sim 100\ \mu g\cdot L^{-1}$ 浓度区间内,质谱特征峰强度与锆浓度呈现良好的线性相关性($R^2=0.9988$),方法检出限(LOD)为 $2.6\ \mu g\cdot L^{-1}$,精密度(RSD)良好,优于8.9%。采用MPT-LTQ-MS方法测定地表水中锆含量,范围介于 $0.34\sim 3.22\ \mu g\cdot L^{-1}$ 之间,加标回收率介于94%~105%之间。实验结果表明:MPT-LTQ-MS方法可以作为锆元素的一种简便的检测方法,可在环境监控、饮用水检验等方面得到应用。

关键词 微波等离子体炬;线性离子阱质谱;锆;负离子模式

中图分类号 X131.3;O657.63 文献标志码 A 文章编号 1672-0636(2025)03-0640-07

Application of microwave plasma linear ion trap mass spectrometry method in the determination of zirconium in water

ZHANG Tianrui¹, WANG Jie², JIANG Tao³, YAN Yan¹, LIU Chunhong¹, ZHU Jianming¹, CUI Jianyong¹

1 Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China

2 Jiangxi Institute of Science and Technology Information, Nanchang 330046, China

3 Academician Workstation, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

基金项目: 国家自然科学基金(编号:32460107)、湖南省重点专项(编号:2023NK2021)、湖南省教育厅科学研究项目(编号:23C0092)和江西省教育厅科学研究项目(编号:GJJ240802)核工业北京地质研究院院长青年科技创新基金项目(编号:测Q2007)联合资助

收稿日期: 2025-03-25 **改回日期:** 2025-04-03

第一作者: 张天睿,男,1991年生,工程师,主要从事同位素地球化学研究。E-mail: ztr661025@163.com

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.32460107), the Key Project of Hunan Province (No.2023NK2021), the Scientific Research Project of Hunan Provincial Department of Education (No.23C0092), the Scientific Research Project of Jiangxi Provincial Department of Education (No.GJJ240802), Youth Fund Project of Beijing Research Institute of Uranium Geology (No.测Q2007).

Received date: 2025-03-25 **revised date:** 2025-04-03

First author: ZHANG Tianrui, male, born in 1991, engineer, focusing on isotope geochemistry research. E-mail: ztr661025@163.com

Abstract: Microwave plasma torch (MPT) is a new type of plasma excitation source developed by domestic research team. It is a soft ionization technology with atmospheric ionization characteristics and is mostly used for the analysis of organic matter. Compared with inductively coupled plasma (ICP) ionization sources, MPT has low ionization energy and is difficult to ionize the tested elements into metal ions, which limits its application in inorganic detection. In order to broaden the application range of MPT source, linear ion trap mass spectrometry (LTQ-MS) was used to establish a quantitative analysis method for zirconium, which was applied to environmental monitoring. The zirconium solution was introduced into the MPT-LTQ-MS experimental device, and the aerosol was produced by pneumatic atomization. After drying by concentrated sulfuric acid, the dried aerosol formed anions in the plasma flame generated by the microwave plasma moment, and was detected by LTQ-MS in the negative ion mode. The experimental results show that part of the excited zirconium ion can basically be confirmed to exist in the form of $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3]^-$. This composite anion can be used as the characteristic signal to detect zirconium in water samples, and can be quantitatively analyzed by the characteristic spectral peak of multi-stage mass spectrometry. The characteristic signal of m/z 292 (^{90}Zr) showed a good linear correlation with the concentration of zirconium in the concentration range of $5 \sim 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($R^2=0.9988$). The limit of detection (LOD) of the method was $2.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, and the precision (RSD) was better than 8.9%. The content of zirconia in surface water was determined by MPT-LTQ-MS, ranging from 0.34 to $3.22 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, and the recovery of standard addition was 94% to 105%. The results show that MPT-LTQ-MS can be used as a simple method for the determination of zirconium, and can be used in environmental monitoring and drinking water testing.

Keywords: kilowatt microwave plasma torch; linear ion trap mass spectrometry; zirconium; negative mode

微波等离子体炬(MPT)^[1-2]是由国内科研团队自主研发的新型等离子体激发源,与传统电感耦合等离子体不同,MPT是一种软电离技术,具备常压电离特性,一般会经质子化、去质子化或其他基团结合后形成待测物离子,能够保留完整分子信号。MPT具有体积小、功耗低、操作方便和激发效率高等优点。微波发生模块化设计,使其能够灵活适配光谱、质谱等多种检测终端,已在食品污染物筛查、工业原料痕量组分测定及生物医学样品多组分同步分析等领域取得应用^[3-6]。Zhang等^[7]将MPT源与线性离子阱质谱仪联用,研究有机分析物的准分子离子及其特征离子片段,实现了对药物制剂和大蒜活性成分的检测及人体呼出气中尼古丁含量的实时分析。蒋等^[8]人采用MPT离子源在正离子模式下,确定了黄曲霉毒素B1的稳定电离形态为 $[\text{M}+\text{H}]^+(m/z\ 285)$,据此建立了大米中黄曲霉毒素的定量分析方法,检出限为 $0.12 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

与ICP电离源相比,MPT电离能量低,很难将待测元素电离成金属离子,限制了在无机检测领域的应用。Xiong等^[9]采用MPT离子源与LTQ-MS相结合,研究了水体中稀土元素(Y、La、Ce、Pr、

Nd、Sm和Eu)的电离行为,由于 NO_3^- 是亲电子基团,金属离子是电子给体,因此金属元素M通常以 $\text{M}(\text{NO}_3)_n$ 或加多个水分子或加OH基的形式存在,根据数字 n 的不同,结果可以是阳离子或阴离子。以La为例,MPT中存在 $[\text{La}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+$ 和 $[\text{La}(\text{NO}_3)_4]^-$ 两种不同的电离模式,因MPT-LTQ-MS在负离子模式下运行噪声小,定量分析效果优于正离子模式。Xiong等^[9]在负离子模式下,分析了稀土元素的标准溶液及水样,结果表明:该方法检出限接近ICP-MS水平,相对标准偏差(RSD)介于2.4%~21.2%之间,回收率介于97.6%~122.1%之间。

随着大量含锆材料的使用,锆不可避免地进入环境,通过食物链影响人类的健康。研究表明^[10],环境中的锆含量与多种癌症的死亡率呈正相关。因此,开展环境领域锆的监控有重要的意义。锆的检测方法主要有电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[11]、原子发射光谱法(ICP-AES)^[12-14]和原子吸收光谱法(AAS)^[15]。除AAS法外,ICP-MS和ICP-AES法均以ICP为激发源,ICP源是高温等离子体,电离效率高,灵敏度高,检出限低,适合多种元素分析,但它依赖高纯度氩气,运行成本高。

本文在前人的研究基础上,采用MPT-

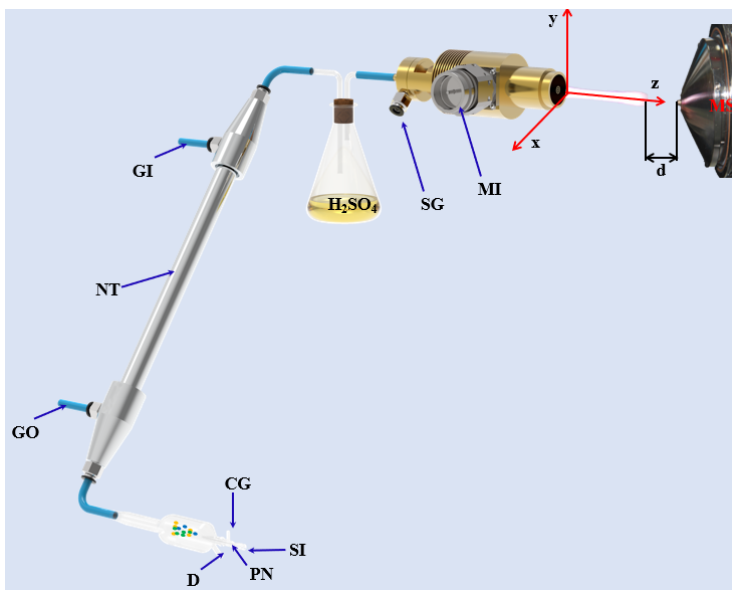
LTQ-MS 技术,在负离子模式下对水中锆的电离行为及质谱特征峰进行研究,通过分析质谱峰强度与锆离子浓度的线性关系,从而实现锆元素的定量分析。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

微波等离子体炬(MPT):采购于浙江大学

金钦汉教授课题组;线性离子阱质谱仪:(LTQ-MS,美国 Finnigan 科技有限公司);Nafion-H₂SO₄干燥进样装置:实验室自主设计制作。整体 MPT-LTQ-MS 的实验装置如图 1 所示,主要由气动雾化进样系统(图 1 左部)和质谱检测系统两部分组成(如图 1 右部)。微波等离子体火焰尖端即 MPT 的电离区距线性离子阱质谱仪进样口距离(d)约为 1 cm。



注: SI-Sample Input (样品引入端); PN-Pneumatic Nebulizer (雾化器); CG-Carrier Gas (载气输入口); D-Drain (废液口); SC-Spray Chamber (雾化室); GO-Gas Out (出气口); GI-Gas In (进气口); NT-Nafion Tube (Nafion管); SG-Support Gas (支持气输入口); MI-Microwave input (微波输入端); d -The distance (12~15 mm) between the tip of MPT plasma and the inlet of LTQ (LTQ 质谱口距 MPT 炬焰尖端的距离 d)。

图 1 MPT-LTQ-MS 的实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device of MPT-LTQ-MS

1.2 主要材料与试剂

锆标准溶液:国家有色金属及电子材料分析测试中心,以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸溶液为溶剂配制;硝酸(分析纯);硫酸(分析纯);去离子水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)由超纯水仪制得。

1.3 试验条件

仪器运行参数:LTQ-MS 采用负离子模式进行数据采集,离子传输管恒温控制在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$,质量扫描区间设定为 $80 \sim 500 \text{ m/z}$,其他参数由 LTQ-MS 自动系统优化;微波等离子体炬(MPT)激发源工作条件如下:MPT 的载气和维持气均为氩气,流量分别为 600 和 $900 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,最大微波功率上限配置为 150 W 。

1.4 实验方法

本实验锆的标准曲线采用标准加入法来构建:以去离子水为基体,梯度制备锆浓度为 5 、 10 、 25 、 50 和 $100 \text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸基体的锆标准溶液。实际样品为不同地域的地表湖泊水样,加入 3% 的硝酸酸化后待测。

上机测试过程中将锆溶液导入 MPT-LTQ-MS 的实验装置(图 1)的进样系统形成锆的气溶胶,随后气溶胶进入浓硫酸脱水单元进行深度干燥处理,充分干燥后的气溶胶粒子由微波等离子体的中心管道导入电离区,等离子体中的气溶胶组分在此发生电离,产生的离子群在压力差的驱使下迁移至线性离子阱质谱仪(LTQ-MS)分析腔体的检测器中进行负离子模式质谱分析。

2 实验结果与讨论

2.1 锆元素 MPT-LTQ-MS 定性分析

锆元素天然存在的同位素组成为: ^{90}Zr (51.45%)、 ^{91}Zr (11.22%)、 ^{92}Zr (17.15%)、 ^{94}Zr (17.38%) 和 ^{96}Zr (2.80%)。其相对丰度比为 100:22:33:34:5。MPT-LTQ-MS 分析结果显示(图2),在 m/z 292 与 400 处分别存在两组峰型近似的特征信号簇,两簇中心质量数差值

$\Delta m/z=108$ 。其中 m/z 292 簇包含 5 个特征峰(m/z 292、293、294、296 和 298),其强度分布比为 100:24:36:28:5,与锆同位素理论丰度比高度吻合,因标准溶液为硝酸基体,所以根据质荷比初步推测该信号簇应归属于 $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3]^-$ 络合离子。MPT 电离源产生的锆特征质谱信号与传统电离源中观测到的单电荷离子存在显著差异,可能由于 MPT 体系中相对温和的低温电离环境与硝酸配位诱导的稳定簇离子生成机制。

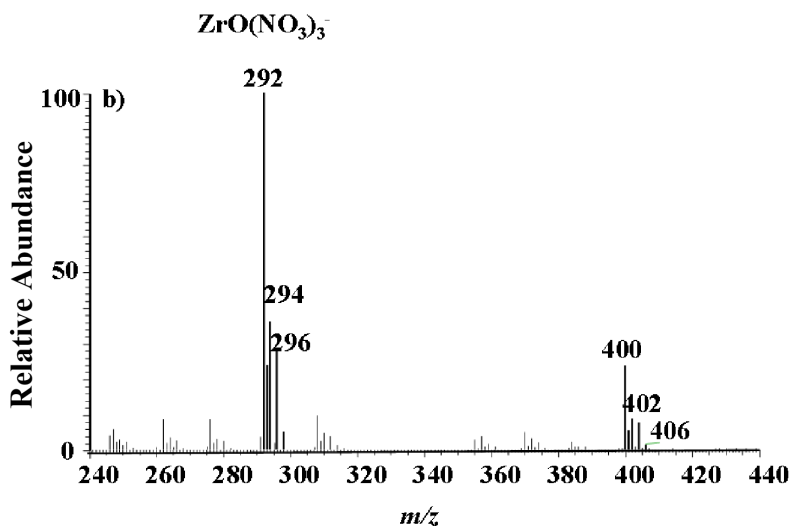


图2 锆的 MPT-LTQ-MS 质谱图

Fig. 2 MPT-LTQ-MS mass spectrum of zirconium

2.2 锆的 MPT-LTQ-MS 多级质谱分析

为验证 m/z 292 信号簇是否归属于 $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3]^-$ 络合离子,对母离子(m/z 292)开展碰撞诱导解离(CID)多级质谱研究,二级质谱分析(图3a):母离子碎裂后生成 m/z 246 特征碎片,失去质量数为 46(NO_2^-)。以 m/z 246 为次级母离子进行二次碎裂,得到三级质谱分析图(图3b):发现 m/z 218(丢失 N_2 , $\Delta m/z=28$)、 m/z 200(丢失 NO_2^- , $\Delta m/z=46$)、 m/z 186(丢失 $(\text{NO})_2$, $\Delta m/z=60$)及 m/z 168(丢失 O & NO_3^- , $\Delta m/z=78$)等碎片峰。而图4c、d是 m/z 294 信号簇的碰撞诱导多级质谱图,碎裂机理同上。上述多级质谱碎裂路径与 $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3]^-$ 的理论裂解行为一致,确认被激发的锆气溶胶以该复合阴离子形式存在, m/z 292 处质谱特征峰是 ^{90}Zr 的信号,而不是其他元素或者络合物离子的信号。据此,可构建质谱特征峰强度与浓度的相关曲

线,为锆的定量分析打下基础。

2.3 锆标准溶液定量分析

基于已经确定的仪器参数,本研究以质谱特征峰 m/z 292(^{90}Zr)为例,研究 MPT-LTQ-MS 方法针对锆元素的定量分析能力,并进行系统评价。以去离子水为基体,梯度添加锆标准溶液制备浓度范围介于 $5\sim 100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间的标准样品。每个浓度点进行 5 次平行测定,以背景校正后的 m/z 292(^{90}Zr)特征峰值作为纵坐标,对应标准样品的锆浓度为横坐标,绘制出锆工作曲线(图4)。结果表明:在所选定浓度区间内,质谱特征峰强度与锆浓度呈现良好的线性关系($R^2 = 0.9988$),依据 $\text{LOD} = 3\sigma c/S$ (σ 标准偏差 = 1.05, c 标准浓度 = $5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, S 对应信号强度 = 6.06) 计算得出检出限(LOD)为 $2.6\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。综上所述,本方法具备水样痕量锆定量分析的可行性。

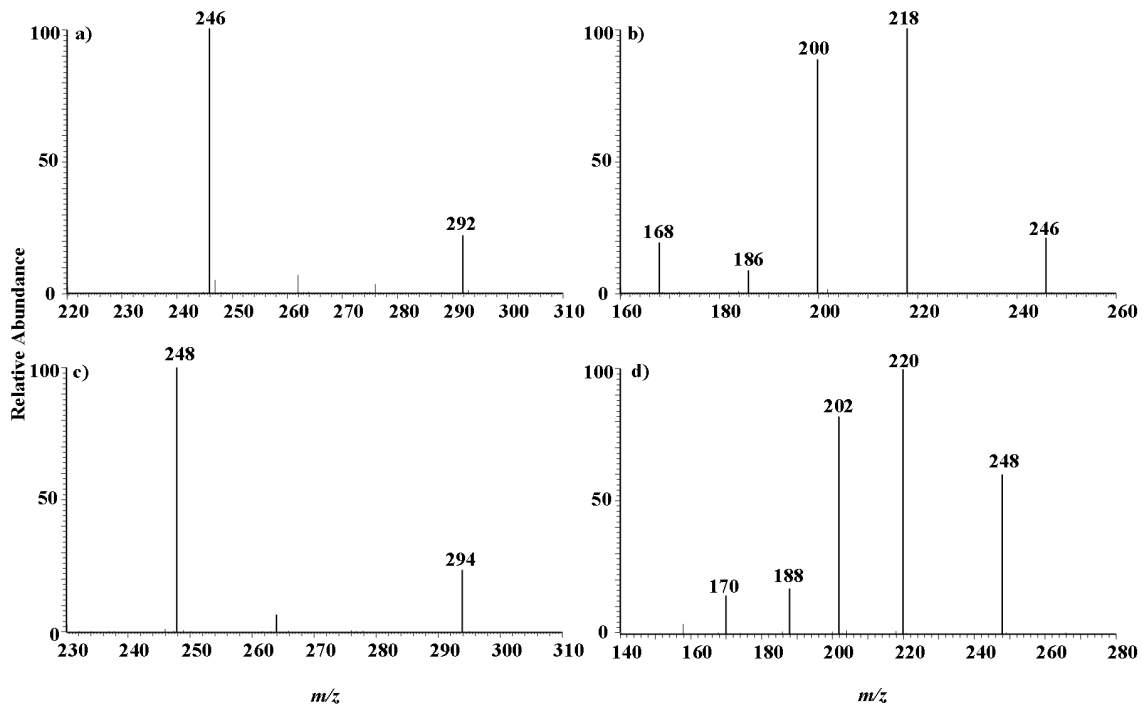


图3 锆的二级(a,c)和三级(b,d)MPT-LTQ-MS质谱图

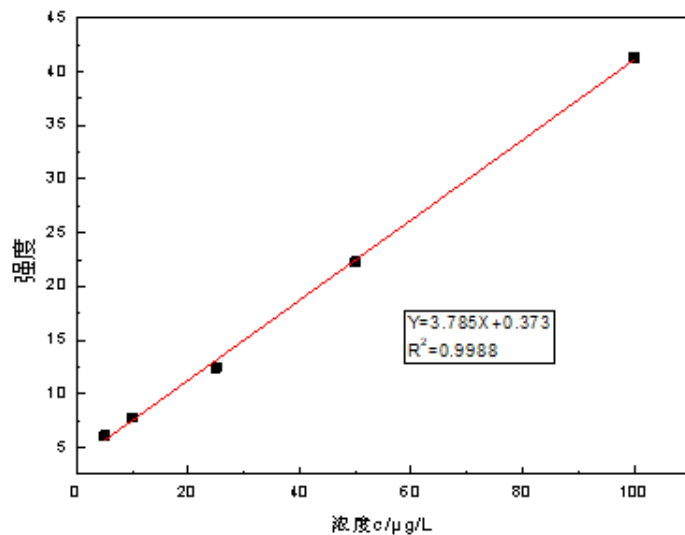
Fig. 3 MPT-LTQ-MS²(a, c) and MPT-LTQ-MS³(b, d) spectra of zirconium

图4 Zr的标准曲线

Fig. 4 Standard curve for Zr

2.4 方法精密度测试

为验证方法的稳定性,对不同含量Zr标准溶液进行测试,每个浓度点配制6份样品进行平行测定,结果见表1。本方法精密度优于8.9%,具有比较好的重现性。

2.5 实际样品分析

选取不同地域的地表水,经硝酸酸化后直接采用MPT-LTQ-MS测定,初测后,根据其中锆含

量加入适量的标准溶液进行加标回收试验,计算加标回收率。结果见表2,样品中锆含量范围介于 $0.34\sim 3.22\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,加标回收率介于94%~105%之间,回收率较高。实际样品的分析结果表明,MPT-LTQ-MS实验方法可以准确测定实际水样中的锆含量,方法操作简便快捷,可作为锆元素的一种简便的检测方法,在环境监控、饮用水检验等方面具有广阔的应用前景。

表1 方法精密度

Table 1 Precision of the method

Zr标准溶液/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)			平均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	精密度/%
1.00	1.13	1.02	0.98	1.06	8.8
	1.05	0.97	1.21		
5.00	5.49	5.65	5.45	5.36	4.0
	5.11	5.12	5.32		
25.00	23.93	23.15	26.33	25.45	6.5
	25.45	26.18	27.65		
50.00	47.95	46.81	50.54	49.34	5.1
	46.76	52.63	51.37		

表2 MPT-LTQ-MS对实际湖泊水样中的锆含量直接测定和加标测定结果

Table 2 Test results of zirconium content in actual lake water samples by MPT-LTQ-MS

实际样品	初始测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%
样品1	1.56	1.50	3.08	101.7
样品2	1.18	1.50	2.67	99.2
样品3	0.34	0.50	0.81	94.2
样品5	3.22	2.50	5.69	99.0
样品6	1.16	1.50	2.74	105.3
样品7	1.71	2.50	4.12	96.4
样品8	0.84	1.50	2.39	103.0

3 结论

1)通过分析微波等离子体炬与线性离子阱质谱仪联用检测金属锆的特征谱图,结合碰撞诱导解离多级质谱研究,确认 m/z 292处质谱特征峰是 ^{90}Zr 的信号,被激发的锆气溶胶以复合阴离子 $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3]^-$ 形式存在。

2)选取 m/z 292的质谱特征信号(^{90}Zr),在 $5\sim 100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度区间内,质谱特征峰强度与锆浓度呈现良好的线性相关性($R^2 = 0.9988$),方法检出限(LOD)为 $2.6\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,精密度(RSD)良好,优于8.9%,具备水样痕量锆定量分析的可行性。

3)实际水样结果显示,所测地表水样中锆含量范围介于 $0.34\sim 3.22\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,加标回收率介于94%~105%之间。说明微波等离子体线性离子阱质谱法可以作为锆元素的一种简便的检测方法,可在环境监测、饮用水检验等方面得到应用。

参考文献

- JIN Qinhan, YANG Guangde, YU Aimin, et al. A novel plasma emission source [J]. Natural Science Journal of Jilin University, 90-92, 1985.
- JIN Qinhan, ZHU Chu, Matthew W. Border, et al. A microwave plasma torch assembly for atomic emission spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 46(3): 417-430, 1991.
- 张金生, 李丽华, 孙淑英, 等. 微波消解 MPT-AES 测定催化剂中的铈 [J]. 分析科学学报, 2003, 19(5): 57-58.
ZHANG Jinsheng, LI Lihua, SUN Shuying, et al. The determination of cerium in catalyst by microwave digestion MPT-AES [J]. Chinese Journal of Analytical Science, 2003, 19(5): 57-58 (in Chinese).
- 赵丽, 张金生, 李丽华. 微波消解-微波等离子体炬原子发射光谱法测定膨化食品中铅和铝 [J]. 分析科学学报, 2014, 30(4): 563-565.
ZHAO Li, ZHANG Jinsheng, LI Lihua. Determination of plumbum and aluminum in puffed

- food by microwave digestion microwave plasma torch atomic emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Sciences, 2014, 30(4): 563-565(in Chinese).
- 5 DUAN Yixiang, SU Yongxuan, JIN Zhe, et al. Design and development of a highly sensitive, field portable plasma source instrument for on-line liquid stream monitoring and real-time sample analysis[J]. Review of Scientific Instruments, 2000, 71(3): 1557-1563.
 - 6 JIANG Tao, PENG Zhen, XIE Mengping, et al. Rapid analysis of tetracycline in honey by microwave plasma torch mass spectrometry with ablation samples [J]. Analytical Methods, 2020, 71(3): 1557-1563.
 - 7 ZHANG Tiqiang, ZHOU Wei, JIN Wei, et al. Direct desorption/ionization of analytes by microwave plasma torch for ambient mass spectrometric analysis [J]. Journal of Mass Spectrometry, 2013, 48(6): 669-676.
 - 8 蒋涛, 李云, 赵晓静, 等. 微波等离子体炬质谱法快速测定大米中黄曲霉毒素 B1 的研究[J]. 分析测试学报, 2016, 35(12): 1575-1580(in Chinese).
JIANG Tao, LI Yun, ZHAO Xiaojing, et al. Rapid determination of Aflatoxin B1 in rice by microwave plasma torch mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(12): 1575-1580.
 - 9 XIONG Xiaohong, JIANG Tao, QI Wenhao, et al. Some rare earth elements analysis by microwave plasma torch coupled with the linear ion trap mass spectrometry [J]. International Journal of Analytical Chemistry, 2015: 156509.
 - 10 曾昭华, 曾雪萍. 癌症与土壤环境中锆元素的关系[J]. 江苏环境科技, 2003, 16(2): 26-27.
ZENG Zhaohua ZENG Xueping. Relationship of cancer and zirconium element in soil environment [J]. Jiangsu Environmental Science and Technology, 2003, 16(2): 26-27(in Chinese).
 - 11 严冬, 曾祥程, 宋娟娥, 等. 电感耦合等离子体质谱测定水体中可溶性 65 种元素[J]. 环境化学, 2014, 33(8): 1418-1421.
 - YAN Dong, ZENG Xiangcheng, SONG Juan'e, et al. Determination of 65 soluble elements in water by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(8): 1418-1421 (in Chinese).
 - 12 戴亚明, 陶美娟, 马冲先. 电感耦合等离子体发射光谱法测定镁合金中铝锌锰硅铁铜镍铍锆[J]. 理化检验: 化学分册, 2004, 40(3): 155-158.
DAI Yaming, TAO Meijuan, MA Chongxian. Determination of Aluminum, zinc, manganese, silicon, iron, copper, nickel, beryllium and zirconium in magnesium alloys by inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. Physical and Chemical Examination: Chemistry Branch, 2004, 40(3): 155-158 (in Chinese).
 - 13 赵庆令, 李清彩. 电感耦合等离子体发射光谱法测定锆钛砂矿中钪钛锆[J]. 岩矿测试, 2013, 32(6): 883-886.
ZHAO Qingling, LI Qingcai. Determination of Hf, Ti and Zr in zirconium-titanium placer by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Testing, 2013, 32(6): 883-886 (in Chinese).
 - 14 许菱, 许孙曲, 等. 用 ICP-AES 法测定富铀地质物料中的钇、铈和其他稀土元素[J]. 世界核地质科学, 2000, 17(3): 278-284.
XU Ling, XU Sunqu, et al. Determination of yttrium, scandium and other rare earth elements in uranium-rich geological materials by ICP-AES [J]. World Science of Nuclear Geology, 2000, 17(3): 278-284 (in Chinese).
 - 15 宋桂兰, 刘玉亭, 王兴恩, 等. 间接原子吸收分光光度法测定锆[J]. 分析化学, 2000, 28(9): 1099-1102.
SONG Guilan, LIU Yuting, WANG Xing'en, et al. Determination of zirconium by indirect atomic absorption spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2000, 28(9): 1099-1102 (in Chinese).