

电感耦合等离子体质谱法 (ICP/MS)测定植物样品中痕量元素

温宏利 尹 明

(中国地质科学院岩矿测试技术研究所)

引 言

近年来,随着环境地球化学和生物地球化学的迅速崛起,环境中化学元素和微量成份的含量、形态、分布和迁移规律引起了许多学者的浓厚兴趣。这些领域的研究成果已在地质、农业、医药和环境保护等方面广泛地被应用,并取得了很大的社会 and 经济效益,其中一些植物样品中某些痕量元素分布的信息和资料,已开始用于探矿^[1]、中草药的药用和营养价值的评定^[2]、地方病病理和痕量元素与人体健康关系的研究^[3]以及环境污染源的确定^[4]等工作中。

许多分析技术可用于环境样品中痕量元素的测定,例如火焰和石墨炉原子吸收分光光度法,中子活化分析和电感耦合等离子体发射光谱分析法等。然而这些方法并不能很好地满足环境研究中大量样品的痕量多元素分析。石墨炉原子吸收分光光度法具有很低的检出限,但无法进行快速多元素同时测定。中子活化分析具有好的检出限和多元素同时测定能力,但设备昂贵,分析程序繁杂,很难满足大量样品常规分析的需要。电感耦合等离子体发射光谱分析技术是一个快速多元素同时分析的技术,但不能提供足够低的检出限,以满足环境样品中某些痕量及超痕量元素的测定。

电感耦合等离子体质谱法(ICP/MS)是八十年代发展起来的新的分析技术。它集多元素同时分析、高灵敏度和快速分析为一体,引起了分析化学界很大的兴趣。ICP/MS技术的主要优点在于:

- (1)分析元素的范围广,可分析元素周期表中的绝大多数元素。
- (2)高的灵敏度和低的检出限。大多数元素的灵敏度高于 10^5 计数/秒·ppm(视不同元素的同位素丰度),检出限低于 1ppb。
- (3)谱线简单,干扰较少。
- (4)低而均一的背景,大多数元素的背景计数率低于 20 计数/秒。
- (5)宽的动态线性范围($>10^5$)。
- (6)快速多元素分析能力。通常在 1~2 分钟内可扫描获取几十个元素的分析数据。
- (7)对绝大多元素具有大致均一的灵敏度。
- (8)可进行同位素比值测定和同位素稀释分析。

自 1983 年第一台商品仪器问世以来,ICP/MS 技术已被广泛地应用于各个领域,但在环境样品分析方面应用的报道还不多见。在 ICP/MS 发展的初期,Douglas D. J. 和 Van Loon 等人曾分别报道了用同位素稀释-ICP/MS 法测定 NBS 果树叶样品(SRM1571)中的 Cu^[5-7]; Andrew Boorn^[8] 等人将高温高压酸溶处理样品的方法与 ICP/MS 技术相结合测定

了标准物质小麦粉(SRM1567)、稻粉(SRM1568)和柑桔叶(SRM1572)中的 Co、Ni、As、Mo、Cd、Sn、La、Ce、Tl 和 Pb 等 10 个元素。Pickford 和 Brown^[9] 通过对三个 NBS 标准样品中一些痕量元素的分析将 ICP/MS 与 ICP/AES 进行了比较,结果表明,ICP/MS 技术的检出限优于 ICP/AES,但精度不及 ICP/AES。John, R. Deem^[10] 等人将流动注射技术与 ICP/MS 结合,用同位素稀释法测定了食物粉末样品中的 Pb 和 μl 血液样品中的 Zn,但目前的分析工作仅限于为数较少的元素,尚未完全发挥 ICP/MS 技术的快速、多元素同时分析的潜力。

本工作将封闭溶样技术与 ICP/MS 分析手段相结合,采用内标法分析了植物标准样品中近三十个元素,并对检出限、精度及准确度进行了评价。

实 验

1. 仪器

VG Plasma Quad ICP/MS。图 1 为结构简图。ICP 部分与常规 ICP/AES 相同,不同点在于其炬管水平放置。质谱仪为一高精度四极滤质器,它具有高的传输率和好的丰度灵敏度。其工作过程如下:样品溶液经蠕动泵送入雾化器雾化后喷入带水冷的雾室,形成的气溶胶由载气带入等离子炬,而大部分冷凝的气溶胶由废液管排出,等离子炬的高温(约 7000K)将气溶胶蒸发、原子化并电离。离子由采集电压经采样锥和截取锥进入离子透镜系统,经聚焦后进入四极滤质器。在施加于杆上的直流和射频电压的作用下,离子按不同的质荷比选择性地通过滤质器,出射在电子倍增器上,输出信号经前置放大和多道分析器检测,由计算机进行数据处理并打印结果。

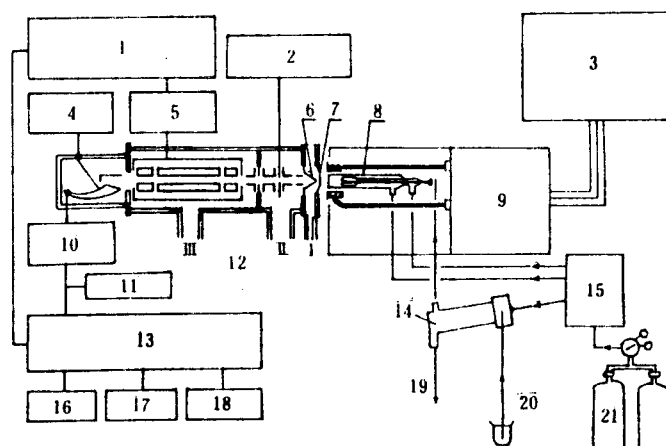


图 1 ICP/MS 仪器简图

- | | | | |
|---------------|----------|---------|-----------|
| 1—滤质器控制 | 2—电极偏转装置 | 3—射频发生器 | 4—EHT 倍增器 |
| 5—四极射频头 | 6—截取器 | 7—采样锥 | 8—炬管 |
| 9—等离子体匹配箱 | 10—脉冲放大器 | 11—速率计 | 12—真空级 |
| 13—多通道分析器和显示器 | 14—雾化器 | 15—气流控制 | 16—作图仪 |
| 17—电传打印 | 18—磁带记录 | 19—废液出口 | 20—样品 |
| 21—氦气瓶 | | | |

仪器在扫描方式下工作,参数如下:

(1)等离子体参数:正向功率 1.25KW,反射功率 $<5W$,冷却气(Ar)15 升/分,辅助气(Ar) <0.5 升/分,载气(Ar)0.75 升/分,样品提升率 1.5 毫升/分。

(2)接口参数:采样深度 10mm,采样锥(A1)孔径 1.0mm,截取锥(A1)孔径 0.7mm,冷却水温度 10°C 。

(3)真空系统:膨胀室压力 2.5mb,前级压力 $1\times 10^{-4}\text{mb}$,分析室压力 $4\times 10^{-6}\text{mb}$ 。

(4)数据测量:分辨率 0.7amu,扫描质量范围 6~240amu,跳峰质量区间 12~44amu,通道数 2048,扫描次数 120,每道停留时间 250 μs ,分析时间 61 秒。

2. 试剂与标准

本工作所用的标准溶液全为光谱纯金属、金属氢化物或其化合物配制,贮备液浓度均为 1mg/ml。根据元素性质,将标准溶液分成两组,见表 1。最终混合标准溶液中,各元素的浓度均为 100ng/ml。

表 1 混合标准溶液分组

低 点 标 准	高 点 标 准 (各元素均为 100ng/ml, 2% HNO_3)	
	I 组	II 组
2% HNO_3 溶液	B, Sc, Ti, Cr, Mn, Mo, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Cd, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Eu, Pb, Th, U, Hg, Sb	V, As Se

在标准溶液和样品的制备中均采用高纯试剂和去离子水。

3. 样品制备及分析

样品的分解过程在封闭坩内进行。封闭坩由两部分组成,内芯为约 25ml 容积的聚四氟乙稀密封式溶样坩,外壳为一带弹簧的不锈钢套。小于 200 目的植物样品粉末在 $80\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下烘 8 小时。称取 0.200g 样品至封闭坩中,加入 3ml 浓 HNO_3 预硝化过夜,将聚四氟乙稀坩封闭后放入不锈钢套中,拧紧,在 130°C 的烘箱中分解 13 小时,冷却后,取出封闭坩,在低温电热板(低于 80°C)将溶液蒸至近干,然后用 5ml 2% HNO_3 提取,并在低温电热板上密封回流半小时,使附在坩壁上的痕量元素回到溶液中,冷却后将溶液转入 10ml 刻度的塑料试管中,用 2% HNO_3 洗净坩壁,洗液转入试管,最后加入 $1\mu\text{g/ml}$ Rh 的内标溶液 1ml,用 2% HNO_3 冲至刻度,备用。

每批分析样品中,以 2% HNO_3 作为空白溶液(兼作标准曲线低点)。为避免样品间的交叉污染,在分析下一个样品前,用 2% HNO_3 (V/V)清洗系统 1 分钟,每批样品最后分析高点标准溶液。

结 果 与 讨 论

1. 等离子体参数的选择

输入功率、载气流量和采样深度是等离子体的重要参数,它们将直接影响单电荷离子、双电荷离子以及氧化物、氢氧化物的产率。

采样深度是指等离子体负载线圈至采样锥孔的距离。采样深度越小,进入质谱仪的离子越多,离子强度(以计数率表示)越大,但当采样距离太小时,将出现基体离子分解不完全,分子离子干扰增大,影响测定结果;采样深度过大时,进入质谱仪的离子明显降低,灵敏度下降。采样深度对各种离子强度的影响不是孤立的,它与载气流量存在一定关系。实验表明,采样深度在 9~12mm 之间,灵敏度较高,且无明显差异,分子离子的干扰也很小,因此选用采样深度为 10mm。

影响 ICP/MS 测定的另一个重要因素是 ICP 功率。图 2 是用元素 Ba 获得的载气流量对 ICP 功率的特性曲线。曲线表明,随功率的增加,要保持单电荷离子的强度最大,载气流量也需增加。但当功率增加至 1.25KW 后,即使再增加功率,离子强度也不会有明显的增加,而且维持这有限增加的计数将导致氦气消耗的増加。另外,长期工作在高功率下,会造成 ICP 功率管寿命降低,增加分析成本。对于其它元素也可获得类似于 Ba 的曲线,因此,选择功率为 1.25KW。

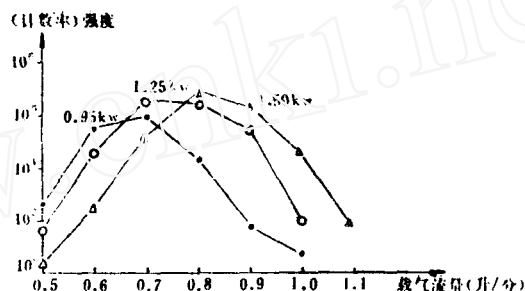


图 2 ICP 功率对 Ba^+ 离子强度的影响
·—0.95KW, o—1.25KW, △—1.50KW

载气流量是影响各种离子分布及强度的重要因素之一。表 2 给出了在 1.25KW 条件下,不同载气流量时的 Ba^{2+}/Ba^+ 、 BaO^+/Ba^+ 、 $BaOH^+/Ba^+$ 的比值。

表 2 载流对于各种离子分布状态的影响

载流 比 值 (升/分)	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Ba^{2+}/Ba^+	0.001	0.001	0.005	0.04	1.3
BaO^+/Ba^+	0.001	0.0007	0.001	0.001	0.1
$BaOH^+/Ba^+$	0.003	0.0009	0.001	0.003	0.2

从表 2 看出,在 1.25KW 功率下,载流在 0.7 升/分至 0.8 升/分之间,不仅 Ba^+ 具有较高强度(见图 2),而且 Ba^{2+} 、 BaO^+ 、 $BaOH^+$ 强度相对于 Ba^+ 强度也很低,因此载流选为 0.75 升/分。由于载流的重要性,所以本仪器采用了载流控制器来保证载气流量的稳定性。

2. 酸介质的选择

不同酸介质的质谱背景是不同的,对 5% HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 及去离子水的背景谱图的比较表明,质量数在 80 以下,背景谱图较为复杂,而质量数大于 80 时则无明显的背景产生;结果还表明,对于上述三种酸和去离子水,质量数 40 以下的背景谱基本是一致的,这是由于水溶液中的 O、H 和氦气中存在的杂质 C、N 等离子及它们复合而成的分子离子存在的结果。然而对于不同介质,质量数大于 40 的谱图存在着很大的差异。

当以 HCl 为介质时,由于大量 Cl 元素的存在,它与 O、Ar 等元素复合成为分子离子,如 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ 等,它们将分别在 $M=51, 53, 75, 77$ 处产生重叠谱线,严重干扰 ^{51}V (99.7%)、 ^{53}Cr (9.5%)、 ^{75}As (100%) 和 ^{77}Se (7.5%) 的测定,使 V、As、Se 等元素无法测定。

当以 H_2SO_4 为介质时,由于元素 S 的存在,产生 SO^+ 、 SO_2^+ 等分子离子,在 $M=48, 64$ 处产生重叠谱线,干扰 ^{48}Ti (73.7%) 和 ^{64}Zn (48.9%) 的测定。

相对而言, HNO_3 作为介质,谱图最为简单,与去离子水的背景基本一致,因此,本工作在样品处理过程中选用了 HNO_3 作为介质酸。酸度应控制在 5% 以下,以避免高酸度溶液对采样锥的腐蚀。由于质量数 40 以下(氢峰为 40)背景很大,为延长倍增器寿命,故在扫描时跳过这个区域(跳峰区间为 12~44amu)。

3. 干扰及其消除

ICP/MS 的干扰可分为谱线干扰(即同位素重叠干扰)和非谱线干扰两类。

谱线干扰包括元素间的同质异位素的干扰,如 ^{87}Rb (27.8) 和 ^{87}Sr (7.0) 的谱线重叠;双电荷离子干扰,如 $^{138}\text{Ba}^{2+}$ 对于 $^{69}\text{Ga}^+$ 测定的干扰;以及由于一些元素的氧化物、氢氧化物、氯化物等形成的分子离子干扰,如 $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ 对于 $^{151}\text{Eu}^+$ 及 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 对于 $^{75}\text{As}^+$ 的干扰。由于周期表上所有元素(除 In 外)都至少有一个不受其它元素同质异位素干扰的同位素,因此可通过适当选择测定同位素而对这种干扰加以克服。但对后两种干扰,由于它们是 ICP/MS 技术所固有的,并与样品的性质和实验条件有关,虽然可通过实验条件的最佳化加以改善,但无法从根本上消除。除通过选线克服外,必要时还需对结果加以校正,本工作中,由于 Eu 的两个同位素 ^{151}Eu (47.8) 和 ^{153}Eu 分别受 $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ 的干扰,因此用固定干扰系数校正法对结果进行了校正,即每批样品中用适当浓度的 Ba 溶液求出 BaO^+/Ba^+ 的干扰系数,用它对 Eu 的结果进行校正。

非谱线干扰是一个较复杂的问题,包括基体效应和接口效应。基体效应是由于溶液中相对较高浓度的基体元素(通常为易电离元素)的存在,使等离子体中不同元素电离平衡受到破坏而产生对被测元素电离的增强或抑制效应。而接口效应则是 ICP/MS 技术固有的,是分析中发生在 ICP 炬焰与质谱仪接口处的一种复杂理化反应的综合效应,目前对其机理仍在不断探讨。造成接口效应的一个重要原因是分析过程中样品溶液中的盐份在采样锥或截取锥孔处逐渐沉积,使锥孔逐渐堵塞,从而造成灵敏度的漂移。这一效应尤以样品溶液盐量高时更为明显。可见,非谱线干扰均与溶液中基体含量有关,为了消除非谱线干扰,本工作对溶液的含盐量进行了限制,使溶液的含盐量在 0.1% 以下。其次,选用 Rh 为内标元素以补偿由于接口效应造成的元素灵敏度的漂移。另外,在分析过程中尽可能使用短程序,一般一个分析程序中连续测定的样品数不超过十个。使分析时间控制在半小时左右,在灵敏度变化不大的情况下完成测定。实验证明上述措施对绝大多数元素的效果是比较好的。

4. 测定同位素的选择及元素的检出限

测定同位素的选择原则是在避开同位素谱线干扰的前提下,尽可能选择元素的高丰度同位素作为测定同位素。表 3 给出了所用测定同位素和用它们获得的各元素的检出限(用 2% HNO_3 、空白溶液 11 次测定的 3σ 表示)及灵敏度(以计数/秒·ppm 表示)。多数元

素的检出限低于 1ppb。

表 3 所选测定同位素、丰度及检出限和灵敏度

元素	测定用同位素	丰度 (%)	检出限 ppb	灵敏度 (计数/秒 ppm)	元素	测定用同位素	丰度 (%)	检出限 ppb	灵敏度 (计数/秒 ppm)
B	11	89	5.6	6090	Y	89	100	0.03	448230
Sc	45	100	0.3	297230	Zr	90	51.16	0.10	218840
Ti	47	7.5	1.34	20750	Mo	98	24.0	0.14	104700
V	51	99.76	0.65	262900	Cd	114	28.81	0.30	38190
Cr	52	83.76	0.23	304180	Sn	120	32.75	0.32	118970
Mn	55	100	0.29	720340	Sb	121	57.25	0.13	143140
Co	59	100	0.07	324770	Cs	133	100	0.015	305320
Ni	60	26.4	1.43	78300	Ba	138	71.88	0.051	279090
Cu	63	69.09	0.28	163640	La	139	99.91	0.03	373260
Zn	66	27.81	0.79	68670	Ce	140	88.48	0.04	358250
Ga	71	40	0.10	182660	Eu	151	47.8	0.04	276930
Ge	74	36.54	0.32	89230	Hg	202	29.8	0.08	60370
As	75	100	0.61	11690	Pb	208	52.38	0.13	309070
Se	77	7.5	4.04	2800	Th	232	100	0.02	725470
Rb	85	72.15	0.11	199780	U	238	99.28	0.02	854750
Sr	88	82.56	0.08	333530					

表 4 一些元素的谱线重叠干扰及测定同位素的选择

被干扰的元素			干扰元素		分析用同位素		说 明
元素	同位素质量	丰度 (%)	元素 (分子离子)	丰度 (%)	同位素质量	丰度 (%)	
Se	80	50	$^{40}\text{Ar}^+$		^{78}Se	7.5	等 离 子 体 工 作 气 为 Ar, 所以双氬分子离子干扰严重
	78	23.5	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$				
Ti	48	73.7	$^{44}\text{Ca}^+$	0.19	^{47}Ti	7.5	Ca 在植物样品中为高含量元素
	46	8.0	$^{46}\text{Ca}^+$	0.03			
Ni	58	67.8	$^{56}\text{Fe}^+$	0.31	^{60}Ni	26.4	Fe 在样品中为高含量元素
Zn	64	48.9	$^{64}\text{Ni}^+$	0.95	^{66}Zn	27.8	
Ga	69	60	$^{138}\text{Ba}^{2+}$	71.9	^{71}Ga	40	Ba 含量高, $^{138}\text{Ba}^{2+}$ 产率高 Ce 含量低, $^{140}\text{Ce}^{2+}$ 产率低
	71	40	$^{140}\text{Ce}^{2+}$	11.1			

一些元素由于其主同位素受到谱线重叠干扰,所以选择了低丰度同位素作为分析同位素,见表4。Se是环境样品分析中重要的元素,但由于其本身灵敏度低,且由于其主同位素又受到 $^{40}\text{Ar}^+$ 谱线干扰,只好选用低丰度同位素 ^{77}Se (7.5),所以其检出限很差。Ga的两个同位素 $^{69}\text{Ga}^+$ 和 $^{71}\text{Ga}^+$ 分别受到 $^{138}\text{Ba}^{2+}$ 和 $^{142}\text{Ce}^{2+}$ 的干扰。干扰元素Ba和Ce的第二电离电势分别为10.01eV和12.3eV,实验测得的 $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$ 和 $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+$ 分别为0.009和0.0027, Ba^{2+} 的产率高于 Ce^{2+} 的产率,且在一般样品中Ba含量远高于Ce含量,所以选用了低丰度同位素 ^{71}Ga 。

5. 结果

应用本方法对柑桔叶(美国NBS标样SRM1572)、茶叶标样85601(中国地矿部物化探研究所提供)、桃叶标样82301(中国地矿部物化探研究所提供)中的一些痕量元素进行了测定,结果分别列在表5、表6中。其中柑桔叶是十次取样测定的平均结果,并给出了测定精度数据。桃叶、茶叶是三次测定的平均结果。

表5 美国SRM1572柑桔叶标样的分析结果(ppm)

元素	平均值 (ppm)	σ	RSD(%)	标准值 (ppm)	元素	平均值 (ppm)	σ	RSD(%)	标准值 (ppm)
B	36.0	3.5	9.72		Y	0.33	0.017	5.15	
Sc	0.027	0.0023	8.52	(0.01)	Zr	0.15	0.024	16.0	
Ti	8.46	0.45	5.32		Mo	0.19	0.025	13.16	0.17
V	0.20	0.016	8.0		Cd	0.039	0.0049	12.56	0.03
Cr	1.1	0.23	20.91	0.8	Sn	0.24	0.017	7.08	(0.24)
Mn	19.9	1.0	5.02	23	Sb	0.036	0.0062	17.22	(0.04)
Co	0.044	0.0034	7.73	(0.02)	Cs	0.092	0.0061	6.63	(0.098)
Ni	0.78	0.10	12.82	0.60	Ba	18.0	0.85	4.72	21
Cu	16.5	1.1	6.67	16.5	La	0.17	0.0072	4.24	(0.19)
Zn	23.2	1.4	6.03	29	Ce	0.32	0.012	3.75	(0.28)
Ga	0.41	0.022	5.36		Eu	0.0095	0.0015	15.79	
Ge	0.015	0.0037	24.67		Pb	11.1	0.46	4.14	
As	3.18	0.18	5.66	3.1	Th	0.021	0.0059	28.1	
Se	—			(0.025)	U	0.03	0.0033	11.0	
Rb	5.2	0.24	4.62	4.82	Hg	0.07	0.011	16.67	0.08
Sr	87.8	3.8	4.33	100					

注:括号中为参考值

表 6 茶叶 85601 及桃叶 82301 标样分析结果(ppm)

元素	茶叶 85601		桃叶 82301		元素	茶叶 85601		桃叶 82301	
	平均值	推荐值	平均值	推荐值		平均值	推荐值	平均值	推荐值
B	857		23.1	(45.8)	Y	0.24		0.23	
Sc	0.105	(0.1)	0.18		Zr	0.24		0.35	
Ti	36.8	(36)	30.2		Mo	0.028		0.20	
V	0.83		1.05		Cd	0.039	0.032	0.014	0.018
Cr	1.0	(0.8)	1.17	0.94	Sn	0.053		0.077	
Mn	724	766	63.5	75.4	Sb	0.032	0.037	0.025	
Co	0.18	(0.2)	0.22	(0.25)	Cs	0.13	(0.13)	0.12	
Ni	7.09	7.61	1.3		Ba	12.9	15.7	15.9	18.4
Cu	14.3	16.2	8.7	10.4	La	0.41	0.458	0.43	
Zn	36.7	38.7	22.5	22.8	Ce	0.69	0.686	0.82	
Ga	0.33		0.44		Eu	0.017		0.019	
Ge	0.025		0.027		Pb	0.96	1.06	0.86	0.99
As	0.20	0.191	0.33	0.34	Th	0.072	0.105	0.13	
Se	—	0.04	—	(0.04)	U	0.025		0.03	
Rb	36.4	36.9	13.3		Hg	—	(0.004)	—	0.046
Sr	9.02	10.8	52.0	61.6					

注:括号中为参考值

从表中看出,柑桔叶样品中 Sc 的测定值高于标准值较大,这是由于 $^{44}\text{CaH}^+$ (^{44}Ca 丰度为 2.08%) 对 ^{45}Sc 的谱线重叠干扰所致。此样品中 Ca 含量较高,达 3.15%;而茶叶样品中 Ca 的含量为 0.284%,因此,该样品中 Sc 的测定值(0.105ppm)与参考值(0.1ppm)较为符合。

表 5 给出的柑桔叶样品中 Cr 和 Ni 的测定精度较差且结果偏高,这是因为测定的背景值较高,空白值不稳定所致,可能是由于采样锥、截取锥的 Al 材料中含有的杂质 Cr 和 Ni,在测定过程中从锥体上腐蚀下来,而这种腐蚀作用是不均匀的,因而造成精度较差。

三个样品中 Ba、Sr 和 Zn 的结果系统偏低。选用单一内标元素(Rh)是重要原因之一。因为基体效应是一个很复杂的问题,它对各元素电离的增强或抑制作用是不同的,不可能用一个内标元素很好地补偿由于基体效应造成的所有元素的灵敏度漂移,因而采用多内标方法将有助于分析结果的改善,对此尚需进一步研究。

结 论

将封闭分解样品技术与 ICP/MS 的高灵敏度、多元素快速分析的特点相结合,为分析测定植物样品中痕量元素提供了一个有效的手段。对于三个植物标准样品的分析结果表明,该方法具有较好的分析精度和准确度,基本上能满足植物样品中许多痕量元素测定的要求。

参 考 文 献

- [1] 程承旗,《环境地球化学与健康》,地震出版社,51~53 (1987)
- [2] 李成义、叶汉光,同上,44~47 (1987)
- [3] 王忠成,同上,263~266 (1987)
- [4] 韩文基、黄微文,同上,48~49 (1987)
- [5] Douglas D. J. et al, Trace Subst. Environ. Health, 17, 385 (1983)
- [6] Van Loon et al, "Heavy Metals in the Environment", 4th Int. Conf., Vol. 1, CEP Consult, Edinburgh, 78~81 (1983)
- [7] Douglas D. J., Can Res, 16 and 59 (1983)
- [8] Andrew Boorn et al, Mikrochemica Acta, I, 171~178 (1985)
- [9] Pickford C. J. and Brown R. M., Spectrochim Acta, Part B, 41, 183~187 (1986)
- [10] John R. Dean et al, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol. 3, No. 2, 349 (1988)