

电感耦合等离子体质谱技术在核地质分析中的应用实践

郭冬发, 谢胜凯, 刘瑞萍, 谭 靖, 崔建勇, 张彦辉, 张良圣,
常 阳, 曾 远, 李 黎, 范增伟, 刘桂方

(核工业北京地质研究院, 北京 100029)

摘要:电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术已有40年发展历史,到目前为止,该方法仍然是无机元素分析领域最具影响力的高灵敏度分析技术。在核地质研究领域,ICP-MS已经成为铀矿地质勘查和高放废物地质处置的核心分析技术,每年为核地质科研生产提供大量的分析测试数据。应用ICP-MS分析的对象涉及水、土壤、沉积物、岩石、矿物、气体和天然类似物等,分析的元素达到70多种。本文总结了本实验室在核地质研究中应用ICP-MS的实践。

关键词:电感耦合等离子体质谱(ICP-MS);核地质;应用实践

中图分类号:O657.63 文献标志码:A 文章编号:1004-2997(2019)05-0416-11

doi:10.7538/zpxb.2019.0090

Application Practice of ICP-MS in Nuclear Geology

GUO Dong-fa, XIE Sheng-kai, LIU Rui-ping, TAN Jing, CUI Jian-yong,
ZHANG Yan-hui, ZHANG Liang-sheng, CHANG Yang, ZENG Yuan,
LI Li, FAN Zeng-wei, LIU Gui-fang

(Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: Although inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) technology has been developed for nearly 40 years, it is still the most influential high sensitivity and high efficiency analysis technology in the field of inorganic element analysis. In the field of nuclear geology, ICP-MS has become the core technology of uranium geological exploration and geological disposal of high-level radioactive waste, providing a large number of analytical test data for nuclear geological research and production every year. The samples for ICP-MS analysis include water, soil, sediment, rock, mineral, gas and natural analogues. More than 70 elements in those samples have been measured in the past years. This paper summarized the application of ICP-MS in nuclear geology in our laboratory.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); nuclear geology; application practice

1979年,电感耦合等离子体光谱分析的先驱 Fassel 获得了美国化学会分析化学奖^[1],在该研究基础上,其学生 Robert 发明了电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术^[2]。1983年,美国匹茨堡展会上,VG公司推出了首款商用四极杆 ICP-MS 仪器^[3]。从此,ICP-MS 如雨后春笋般地出现在各应用领域^[4-6]。经过四十年年的发展,ICP-MS 仪器已经成为无机元素和同位素分析的强有力工具,将其与各种样品前处理和进样技术联用,建立了许多样品分析的标准方法。有关 ICP-MS 的综述、专著、论文和标准非常多,已有文献对其进行了回顾^[7-8],在此不再赘述。本文主要综述 ICP-MS 技术在核地质分析中的应用实践。

1 溶液进样 ICP-MS 分析实践

在核地质领域的各个阶段,包括铀在内的微量元素分析是基本工作。根据微量元素的含量差异,需要采用不同的方法分析目标物^[9],其中溶液进样 ICP-MS 微量元素分析是最重要的分析方法之一。本实验室引进日本岛津公司的 ICP Q-100 型 ICP-OES^[10-11]后,于1997年建立了 ICP-MS 实验室,配备高分辨 ICP-MS 和四极杆 ICP-MS,开展了包括铀在内的溶液进样微量元素分析方法研究与应用^[12-30]。实验室建立的 ICP-MS 分析方法涵盖各类水样、土壤、岩石、矿石、矿物和其他材料中的微量元素,主要应用列于表 1。

1.1 水样、土壤和水系沉积物样品分析

水样经过滤和酸化处理后,可用 ICP-MS 测量其中微量元素的含量,当样品中盐含量较高时,需要稀释或者分离去除基质后进行测量,如采用树脂分析方法分离盐湖水中铀,然后测定其含量和同位素比值^[31]。通常采用标准方法^[32]进行样品处理,按照标准方法^[33-34]测定土壤和水系沉积物中相应元素。

1.2 产铀岩石及伴生放射性矿中微量元素的测定

在核地质分析中,需要针对产铀岩石和伴生放射性矿建立单独的分析方法。本实验室建

立了产铀岩石中铀、钍等 46 种元素含量的电感耦合等离子体质谱测定方法,将样品用氢氟酸、硝酸和高氯酸在密闭溶样罐中溶解,待样品消解完全后在电热板上蒸发赶尽氢氟酸,再加入硝酸复溶,将溶液转化为硝酸体系,最后用稀硝酸溶液将样品稀释至一定体积。对于锆、铌、钨、钼等难溶元素,采用该方法会导致被测元素测定结果偏低,故应采用高压密闭消解的方法:在高压密闭溶样罐中加入氢氟酸和硝酸,电热板上赶尽氢氟酸,然后用硝酸密闭复溶,稀释至一定体积后用 ICP-MS 直接测定。

本实验室还开展了电感耦合等离子体质谱法测定伴生放射性矿,如稀土矿、铌钽矿、锆矿、钒矿和石煤矿中铀钍含量的方法研究。通过敞开体系溶样,采用硝酸-盐酸-氢氟酸-硫酸溶解铌钽矿中的铀钍,稀释至一定体积后,采用 ICP-MS 法测定样品中铀钍含量,方法的精密密度为 2.3%,检出限为 0.005 $\mu\text{g/g}$ 。该方法简单快速,结果能够满足要求。

利用本实验室建立的方法,在热液铀矿(火山岩型)成分标准物质研制过程中,用 ICP-MS 方法进行了定值研究。同时,在制定铀钼矿及碳酸盐型铀矿标准物质和铀矿物标准物质时都可采用 ICP-MS 方法作为定值方法之一。

1.3 含铀化合物中杂质元素测定

对于沥青铀矿、铀矿物、铀氧化物等铀含量较高的样品,采用直接分析法测定其中杂质元素存在基体效应的影响,因此,需要建立合适的方法处理此类样品。本实验室建立了两种方法:1) 基体匹配-电感耦合等离子体法直接测定铀化合物中杂质元素,将样品和铀化合物标准物质消解后,通过制作一系列不同铀含量的工作曲线,将标准溶液和样品中铀含量控制在相同水平,采用基体匹配法测定各杂质元素的含量。该方法的检出限为 0.008~0.038 $\mu\text{g/L}$,当铀浓度控制在 100 mg/L 以下时,可以得到准确结果;2) 先对样品进行分离,去除基体铀后进行测定。该分析步骤较多,个别元素的回收率较低,易受到流程空白的影响,但可降低检出限并避免铀基体对仪器的污染。

表1 溶液进样 ICP-MS 测定微量元素

Table 1 Determination of trace elements by ICP-MS using solution sample introduction

序号 No.	样品类型 Samples	前处理方法 Pretreatment	测定元素 Determined elements	测定范围 Measuring range	参考文献 References
1	水	过滤,酸化至 2% HNO ₃	Cr, Cu, Zn, Ni, Cd, Pb	> 0.1 μg/L	[12]
2	铀化合物	硝酸溶解,基体浓度控制在 200 mg/L	B, Ti, V, Mo, Cr, Zn, Cd	>1 ng/g	[13]
3	深海铁锰结核	HNO ₃ -HF-HClO ₄ 密闭 低压消解	Li, Be, Sc, Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Cd, In, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U	>0.01 μg/L	[14]
4	深海沉积物	HNO ₃ -HF-HClO ₄ 密闭低压消解	Li, Be, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U	>0.01 μg/L	[15]
5	水系沉积物	HNO ₃ -HF-H ₂ SO ₄ 消解+微波消解	Li, Be, Mo, W, Tl, U	>0.018 μg/g	[16]
6	土壤	HNO ₃ -HF-HCl-HClO ₄ 密闭消解	Ti, Mn, Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Nb, Mo, Cd, In, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, W, Ge, As, Re, Se, Tl, Pb, Bi, Th, U, Zr, Hf, Sn, Te, Fe, Al, Na, Ca, Mg	未知	[17]
7	石英	低温密封焖罐酸溶	B	>51.7 ng/g	[18]
8	砂岩铀矿	混合酸密闭消解, 浓缩铀为稀释剂	U	1~10000 μg/g	[19-20]
9	硅酸盐岩石	脉冲增压毛细管 分离富集	Li	未知	[21]
10	铀基体	增压排空阴离子交换	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	>0.001 μg/L	[22]
11	难溶矿物	增压微波消解	Nb, Ta, Zr, Hf, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Th, U, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb	>0.001 μg/g	[23]
12	柴油	HNO ₃ -HCl-H ₂ O ₂ 密闭消解	S	>0.1 μg/g	[24]
13	泡沫塑料	灰化后酸消解	Th, U	>0.001 μg/g	[25]
14	碳酸盐岩石	HNO ₃ -HF-HClO ₄ 密闭消解	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	>0.1 ng/g	[26]
15	磷酸盐岩石	HF-HNO ₃ 低压密闭消解	Cu	>2.5 ng/g	[27]
16	萤石	H ₃ BO ₃ -HF-HNO ₃ 敞口消解	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	>0.002 μg/g	[28]
17	锆石	Na ₂ O ₂ 熔融/ KHF ₂ + NaF 熔融	U, Th, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	1%~12%	[29]
18	锡矿石	HNO ₃ -HF-HClO ₄ 敞开酸溶	Li, Sc, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Mo, Sb, Cs, Pb, Bi, Th	>0.003 μg/g	[30]

1.4 核地质样品中铀同位素比值测定

通过测定铀铅含量和同位素比值可计算得到铀矿物的形成年代。在各种铀矿的成岩成矿及矿床演化研究中,铀矿同位素年代学研究有着重要意义。目前,对铀矿中的晶质铀矿、沥青铀矿、铀石等矿石矿物进行铀同位素分析的主要方法有热电离质谱法(TIMS)、 α 能谱法、加速器质谱法、电感耦合等离子体质谱法、激光烧蚀-电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)、多接收器等离子体质谱法(MC-ICP-MS)等,其中TIMS和MC-ICP-MS得到的数据精密度较高。本实验室建立了MC-ICP-MS法测定铀矿物样品中铀同位素。样品测定前,首先通过X射线荧光光谱法分析得到铀含量,然后采用岩矿鉴定方法了解样品的矿物组成。根据铀含量及矿物组成,确定样品采用硝酸、盐酸和氢氟酸消解后蒸干,用5 mol/L硝酸复溶。样品采用CL-TBP树脂分离,在硝酸溶液中铀形成硝酸铀酰络合物,与TBP中磷酰基的氧以酸配位键形成 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}]$ 被吸附,保留在TBP萃淋树脂上,而杂质元素被淋洗至水相,从而使铀和其他元素分离。用5 mol/L HNO_3 淋洗杂质,用去离子水淋洗铀,淋洗液置于15 mL聚四氟乙烯消解罐中,低温加热蒸至近干,用2% HNO_3 定容,采用ICP-MS测定铀的浓度。将铀浓度稀释至50 $\mu\text{g/L}$ 后进行铀同位素比值测定。仪器的检测器由16个法拉第杯和6个电子倍增器组成,由于法拉第杯和电子倍增器的工作原理不同,优化仪器参数并调整好峰位置后需要对检测器进行增益系数校正。确定增益系数后测量样品中铀同位素比值,并经过同位素标准物质GBW04428进行校正。

1.5 在地电化学和核素比对中的应用

电吸附找矿是通过物理化学手段发现后生地球化学异常的找矿方法,是寻找隐伏矿的新方法。泡沫塑料常用于富集微量元素,在地电化学化探中应用广泛。实验中得到的泡塑样品中微量元素含量很低,通过对其进行定量分析,得到的异常值指示了重要的勘探靶区,为寻找隐伏矿提供了重要的地球化学信息。由于泡塑样品密度小,实验采用的10 g泡塑样品体积很大,不宜采用浸泡的方法进行处理,因此,本实验室开发了先碳化、

再灰化,酸提取稀释后进行测定的前处理方法。将大块泡塑置于105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中烘干2 h后,用电子天平称其质量,精确至0.01 g,挤压后置于100 mL石英平底坩埚中。将石英坩埚置于电阻丝电炉上逐步加热,随着温度升高,样品依次发生冒烟、收缩体积、碳化,将碳化完全的样品置于650 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中灰化3 h,样品完全变成白色。冷却后加入硝酸提取样品中铀、钍等元素,稀释后进行测定。实验称取6份空白泡塑、6份加入100 ng的U和Th标准溶液的空白泡塑、6份流程空白样品,得到铀和钍的检出限为0.001 $\mu\text{g/g}$ 。实验结果表明,此方法适合大体积泡塑样品的测定,其检出限能够满足要求。王铁健等^[35]采用ICP-MS测量铀钍的含量并参与核素比对测试,测量的铀矿地质样品可用于实验室内部质量控制。

对于大量样品分析,分析测试质量控制具有重要作用。2018年度岩石和水系沉积物中铀分析质量控制图示于图1。可见,ICP-MS对岩石和水系沉积物中的铀含量分析结果稳定可靠。

2 激光烧蚀进样 ICP-MS 分析

20世纪80年代,Gray开创了激光烧蚀电感耦合等离子体质谱固体微区原位分析技术,实现了花岗岩的元素与铅同位素分析^[36]。在过去的几十年中,该技术成为发展最快的微区原位分析技术,在地质、环境、冶金、生物等领域得到了广泛应用^[37-43]。激光器发展迅速,最早的Nd:YAG($\lambda=1\ 064\ \text{nm}$)^[44]红外波长激光器分析精密度为10%~20%,经过四倍频输出的266 nm激光器精密度达到2%~15%,成为20世纪90年代LA-ICP-MS分析使用最广泛的激光器。1988年Jeffries等^[45]首次将5倍频Nd:YAG($\lambda=213\ \text{nm}$)激光器用于矿物分析,得到了更持久、稳定、灵敏的信号响应和更小的分馏效应,精密度可达1%~10%。21世纪以来,由于准分子深紫外激光系统(ArF193 nm和157 nm)在降低分馏效应和对透明材料的吸收等性能方面的优越性,受到研究者青睐,其中193 nm激光器是目前应用最广泛的激光器。

本实验室将激光烧蚀进样系统与 ICP-MS 联用的研究工作始于 1999 年,采用 UV266 nm 激光器与四极杆质谱联用,开展了鱼耳石元素比值分析,用于识别鱼类的不同群体^[46]。此外,还开展了特种材料的表面分析工作。由于 266 nm 固体激光器能量密度低、稳定性差、对透明矿物的烧蚀效果较差,将其更换为美国 CETAC 公司生产的 Nd-YAG213 nm 固体激光器,将岩石粉末制成四硼酸锂玻璃熔融玻璃片,实现了微量元素的快速定量分析^[47],并依

托核工业地质局项目开展了含铀矿物及铀化合物中微量元素含量特征参数的测量及分布成像研究。2015 年,针对核地质研究应用的需要,本实验室引进了 Coherent 193 nm 准分子激光烧蚀系统,与 HR-ICP-MS(ELEMENT XR)和 MC-ICP-MS(NU Plasma II)联用,主要进行锆石 U-Pb 同位素、Hf 同位素及锡石、铀矿物(晶质铀矿、沥青铀矿)U-Pb 同位素分析方法研究。使用 LA-ICP-MS 测定各类样品的详情列于表 2。

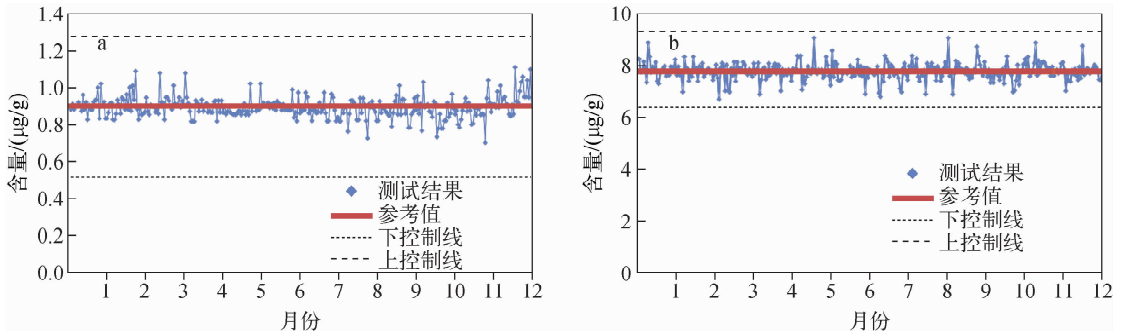


图 1 2018 年度岩石 (a) 和水系沉积物 (b) 中铀分析质量控制图

Fig. 1 Quality control chart of uranium analysis in rocks (a) and sediments (b) in 2018

表 2 LA-ICP-MS 测定各类样品的详情

Table 2 Determination of various samples by LA-ICP-MS

序号 No.	样品类型 Samples	激光烧蚀 系统条件 Conditions of laser ablation	测定元素/同位素及干扰控制 Elements and disturbance control	测定范围 Measuring range	参考文献 References
1	鱼耳石	50 μm , 15 Hz, 10 J/cm ²	Na, Mg, Ca, Cr, Ga, Rb, Sr, Te, Ba, Hg, Tl	>0.1 $\mu\text{g/g}$	[46]
2	岩石	60 μm , 20 Hz, 10 J/cm ²	Mg, Fe, Ti, Mn, Sr, Ba, Be, Sc, Co, Cu, Zn, Ga, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Tl, Pb, Th, U, Ag	>0.02 $\mu\text{g/g}$	[47]
3	晶质铀矿	10 μm , 1~2 Hz, 2 J/cm ²	U-Pb	U-Pb 体系封闭的 晶质铀矿	[54-56]
4	锆石	24/32/44 μm , 6~15 Hz, 6~10 J/cm ²	U-Pb, Hf	U 含量 >10 $\mu\text{g/g}$; Hf 含量 >0.5%	[51-53, 58-59]
5	锡石	44 μm , 10~15 Hz, 8~15 J/cm ²	U-Pb	U 含量 >10 $\mu\text{g/g}$	[60]

2.1 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年

锆石广泛存在于各类岩石中,是岩浆岩、变质岩、沉积岩和月岩中分布最广的副矿物之一。由于锆石富含 U 和 Th,低普通 Pb 以及非常高的矿物稳定性^[48-49],使得锆石 U-Pb 定年成为同位素年代学研究中最常用和最有效的方法之一^[50]。LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年技术在地质领域得到广泛应用,用于指示成岩年代,推断岩石成因和构造背景。陈金勇^[51]通过对铀矿区内岩浆岩的 U-Pb 年龄的测定,来确定岩浆活动期次,判别岩浆演化与铀成矿关系;虞航等^[52]将赋矿岩石锆石 U-Pb 年龄与区域铀成矿规律相结合,提出铀矿床成矿模式,并进一步指导找矿;王正庆等^[53]将 U-Pb 年龄与岩石主、微量元素特征结合,为判别铀矿床成因类型和成矿物质来源提供理论依据。

2.2 LA-ICP-MS 铀矿物 U-Pb 同位素定年

近年来,随着 LA-ICP-MS 分析技术的发展,其在铀矿物 U-Pb 定年中得到了广泛应用。LA-ICP-MS 铀矿物 U-Pb 同位素定年是当前铀矿床成矿年代学研究的重要手段,获得的铀矿物的形成年代直接反映了铀成矿作用年代,避免了采用与矿石矿物共生的脉石矿物、热液蚀变矿物及含铀副矿物的形成年代反映成矿年代带来的不确定性。利用 LA-ICP-MS 分析技术获得的铀矿物 U-Pb 同位素年龄可以确定铀矿床成矿年龄,与岩浆岩成岩时代相结合,探索成岩成矿之间的关系^[54-55]。由于 LA-ICP-MS 分析技术空间分辨率高,可以识别铀矿床多期次叠加的复杂成矿作用,准确测定不同期次的成矿年代,对探索矿床成因、成矿物质来源以及后续的找矿勘查工作具有指导意义^[56]。

2.3 LA-MC-ICP-MS 锆石 Hf 同位素测定

LA-MC-ICP-MS 技术分析速度快、制样简单、空间分辨率高,是进行 Lu-Hf 同位素原位分析的主要手段。锆石是 Hf 同位素分析的理想矿物,具有较高的 Hf 含量(通常为 0.5%~2%)和较低的 Lu/Hf 比值(通常 <0.002),由¹⁷⁶Lu 衰变产生的¹⁷⁶Hf 极少,所测定的¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值基本代表了锆石形成时的 Hf 同位素组成^[57]。近年来,LA-MC-ICP-MS 锆石 Hf 同位素分析技术在铀地质领域的应用发展迅速,研究者将锆石 Hf 同位素数据与 U-Pb 年龄

相结合,可以解释成矿区域的岩浆作用过程、物质来源和岩石成因,示踪大陆地壳增长和演化过程^[58-59]。

3 其他联用技术进样 ICP-MS 分析

GC、HPLC、IC 和 CE 等具有分离功能的进样技术均可与 ICP-MS 联用,这些技术在其他领域应用较广^[61-62],但在核地质分析领域应用不多。此外,为减轻操作人员的劳动强度,高通量离线自动样品前处理和自动分离技术是不可或缺的 ICP-MS 配套技术。本实验室将 ICP-MS 与扫描电镜联用,采用三坐标定位法微粒定位测定了微粒铀样品的元素组成。

4 结论

溶液进样 ICP-MS 微量元素分析、激光烧蚀进样 ICP-MS 分析和其他联用技术进样 ICP-MS 分析是 ICP-MS 在核地质领域的主要应用。未来,将实现从称样到数据处理的 ICP-MS 智能化应用。

致谢

本实验室得到国家原子能机构、中核集团有限公司的大力支持。在 ICP-MS 技术发展过程中,得到了中核集团李金英研究员的精心指导,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] FASSEL V A, HORNING E C. American chemical society 1979 award winners[J]. Analytical Chemistry, 1978, 50(12): 1 089-1 092.
- [2] HOUK R S, FASSEL V A, FLESCHE G D, SVEC H J, GRAY A L. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements[J]. Analytical Chemistry, 1980, 52(14): 2 283-2 289.
- [3] VG Instrument Inc. VG instruments debuts ICP/MS[J]. Anal Chem, 1984, 56(7): 801A-802A.
- [4] HOUK R S. Mass spectrometry of inductively coupled plasmas[J]. Anal Chem, 1986, 58(1): 97A-105A.
- [5] OLESIK J W. Peer reviewed: fundamental research in ICP-OES and ICP-MS[J]. Anal Chem, 1996, 68(15): 469A-474A.

- [6] DATE A R, GRAY A L. 电感耦合等离子体质谱分析的应用[M]. 李金英,译. 北京:原子能出版社,1998.
- [7] 李金英,郭冬发,姚继军,曹淑琴. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)新进展[J]. 质谱学报,2002,23(3):164-179.
LI Jinying, GUO Dongfa, YAO Jijun, CAO Shuqin. Recent progress of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2002, 23(3): 164-179(in Chinese).
- [8] 郭冬发,李金英,李伯平,谢胜凯,谭靖,张彦辉,刘瑞萍. 电感耦合等离子体质谱分析方法的重要进展(2005~2016年)[J]. 质谱学报,2017,38(5):599-610.
GUO Dongfa, LI Jinying, LI Boping, XIE Shengkai, TAN Jing, ZHANG Yanhui, LIU Ruiping. Major advances in inductively coupled plasma mass spectrometry (2005-2016)[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2017, 38(5): 599-610(in Chinese).
- [9] 郭冬发. 集成铀矿地质分析平台特点及若干关键技术进展[J]. 世界核地质科学,2019,36(1):43-51.
GUO Dongfa. Progress of some key techniques and features of integrated uranium geology analysis platform[J]. World Nuclear Geoscience, 2019, 36(1): 43-51(in Chinese).
- [10] 蒋铁珊,郑永凤,吴锡凤,张丽华,魏国有. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定硅酸盐岩石中主要和次要元素[J]. 分析化学,1983,11(1):56-59.
JIANG Tieshan, ZHENG Yongfeng, WU Xifeng, ZHANG Lihua, WEI Guoyou. Simultaneous determination of major and minor elements in silicate rocks by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1983, 11(1): 56-59 (in Chinese).
- [11] 吴锡凤,蒋铁珊. 743 离子交换快速分离—等离子体光谱法同时测定十五个稀土元素[J]. 铀矿地质,1993,9(5):309-314,320.
WU Xifeng, JIANG Tieshan. Simultaneous determination of 15 rare earth elements by 743 cationic exchange rapid separation ICP atomic emission spectrometry[J]. Uranium Geology, 1993, 9(5): 309-314, 320(in Chinese).
- [12] 郭冬发,武朝辉. 等离子体质谱法同时测定矿化水样中的 6 个痕量元素[J]. 铀矿地质,1999,15(2):46-49.
GUO Dongfa, WU Zhaohui. Determination of six trace elements in mineralized water samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Uranium Geology, 1999, 15(2): 46-49(in Chinese).
- [13] 郭冬发,武朝辉,黄秋红,裴玲云,李振涛. 电感耦合等离子体质谱法测定二氧化铀和八氧化三铀粉末中的杂质元素[J]. 铀矿地质,1999,15(3):50-53.
GUO Dongfa, WU Zhaohui, HUANG Qihong, PEI Lingyun, LI Zhentao. Determination of trace impurities in uranium dioxide and uranium trioxide powders by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Uranium Geology, 1999, 15(3): 50-53(in Chinese).
- [14] YAO D, XIA N, GUO D F, WU Z H. Multielement analysis of deep sea ferromanganese nodules by ICP-MS[J]. Marine Georesources & Geotechnology, 2003, 21(2): 93-103.
- [15] XIA N, WU Z H, GUO D F, YAO D. Multielement analysis of deep-sea sediments by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Ocean University of China, 2008, 7(2): 137-144.
- [16] 程志中,刘妹,张勤,顾铁新,黄宏库. 水系沉积物标准物质研制[J]. 岩矿测试,2011,30(6):714-722.
CHENG Zhizhong, LIU Mei, ZHANG Qin, GU Tiexin, HUANG Hongku. Preparation of geochemical reference materials of stream sediments [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(6): 714-722(in Chinese).
- [17] 胡勇. 应用 PCA 算法对土壤中 56 种元素含量的聚类分析[C]. 中国化学会首届全国质谱分析学术研讨会会议论文集,2014:90-95.
- [18] 姚海云,谭靖,郭冬发,崔建勇,罗明标,武朝晖,张彦辉. 同位素稀释电感耦合等离子体质谱法测定高纯石英中痕量硼[J]. 质谱学报,2004,25(2):77-83.
YAO Haiyun, TAN Jing, GUO Dongfa, CUI Jianyong, LUO Mingbiao, WU Zhaohui, ZHANG Yanhui. Determination of boron in high purity quartz by isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of

- Chinese Mass Spectrometry Society, 2004, 25 (2): 77-83(in Chinese).
- [19] 郭冬发,武朝晖,崔建勇,谭靖,张彦辉. 砂岩铀矿地质样品中铀含量仲裁分析方法——同位素稀释电感耦合等离子体质谱法[J]. 原子能科学技术, 2008, 42(3): 277-283.
- GUO Dongfa, WU Zhaohui, CUI Jianyong, TAN Jing, ZHANG Yanhui. Arbitral analysis of uranium in sandstone uranium geological samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2008, 42(3): 277-283(in Chinese).
- [20] 武朝晖,郭冬发,张彦辉,刘汉彬,郭虹,薛丽丽. 电感耦合等离子体质谱法测定砂岩型铀矿样品中分步提取的铀[J]. 铀矿地质, 2007, 23(6): 371-379.
- WU Zhaohui, GUO Dongfa, ZHANG Yanhui, LIU Hanbin, GUO Hong, XUE Lili. Determination of sequential extracted uranium speciation in geological samples with HR-ICP-MS method [J]. Uranium Geology, 2007, 23(6): 371-379 (in Chinese).
- [21] 郭冬发,崔建勇,武朝晖,张彦辉. 脉冲增压毛细管分离富集 ID-ICP-MS 测定地质样品中微量锂的方法研究[J]. 质谱学报, 2002, 23(4): 193-199.
- GUO Dongfa, CUI Jianyong, WU Zhaohui, ZHANG Yanhui. Pulse-pressurized capillary column for separation and preconcentration of lithium and determination of trace lithium in geological samples by ID-ICP-MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2002, 23(4): 193-199(in Chinese).
- [22] 姜永青,李金英,郭冬发,刘峻岭. 增压排空阴离子交换法分离-ICP-MS 测定铀基体中痕量稀土[J]. 核化学与放射化学, 2004, 26(2): 118-121.
- JIANG Yongqing, LI Jinying, GUO Dongfa, LIU Junling. Separation of rare earths from uranium by anion exchange with preexclusion of loading solution under pressure and determination by ICP-MS[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2004, 26(2): 118-121(in Chinese).
- [23] 张彦辉,张良圣,常阳,范增伟,郭冬发. 增压-微波消解电感耦合等离子体质谱法测定含难溶矿物岩石样品中的微量元素[J]. 铀矿地质, 2018, 34(2): 105-111.
- ZHANG Yanhui, ZHANG Liangsheng, CHANG Yang, FAN Zengwei, GUO Dongfa. Determining trace elements in rock samples containing refractory minerals by pressurize-microwave inductively coupled plasma mass spectrometry Uranium Geology, 2018, 34(2): 105-111(in Chinese).
- [24] 武朝晖,郭冬发,郭虹,张彦辉,薛丽丽. 高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS)测定毫克级柴(煤)油中硫含量的方法研究[J]. 质谱学报, 2001, 22(4): 16-23.
- WU Zhaohui, GUO Dongfa, GUO Hong, ZHANG Yanhui, XUE Lili. Determination of total sulfur in milligram diesel fuel and kerosene samples by high resolution ICP-MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2001, 22(4): 16-23(in Chinese).
- [25] 谢胜凯. 电感耦合等离子体质谱法测定泡沫塑料中的铀和钍[C]. 中国化学会第二届全国质谱分析学术报告会会议摘要集, 2015: 262.
- [26] 李清澜,胡圣虹. 电感耦合等离子体质谱法直接测定碳酸盐岩中超痕量稀土元素[J]. 岩矿测试, 2000, 19(4): 249-253.
- LI Qinglan, HU Shenghong. Determination of ultra-trace rare earth elements in carbonate by ICP-MS[J]. Rock And Mineral Analysis, 2000, 19(4): 249-253(in Chinese).
- [27] 徐俊俊,梅朋,李秋荣,段太成,徐永春. 电感耦合等离子体质谱法测定磷酸钡激光玻璃中超痕量铜[J]. 分析化学, 2015, 43(1): 27-32.
- XU Junjun, MEI Peng, LI Qiurong, DUAN Taicheng, XU Yongchun. Determination of ultratrace copper in barium phosphate laser glass by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(1): 27-32(in Chinese).
- [28] 吴磊,曾江萍,刘义博,吴良英,张莉,郝爽,王家松. 硼酸溶液敞口酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定萤石中稀土元素[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 20-24.
- WU Lei, ZENG Jiangping, LIU Yibo, WU Liangying, ZHANG Li, HAO Shuang, WANG Jiasong. Determination of rare earth elements in fluorite samples by open boric acid dissolution and inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(1): 20-24(in Chinese).
- [29] SINGH A K, PADMASUBASHINI V, GOPAL

- L. Determination of uranium, thorium and rare-earth elements in zircon samples using ICP-MS [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012, 294(1): 19-25.
- [30] 杨小莉, 杨小丽, 李小丹, 邵鑫, 杨梅. 敞开酸溶-电感耦合等离子体质谱法同时测定钨矿石和锡矿石中 14 种微量元素 [J]. *岩矿测试*, 2014, 33(3): 321-326.
- YANG Xiaoli, YANG Xiaoli, LI Xiaodan, SHAO Xin, YANG Mei. Simultaneous determination of 14 trace elements in and tin ore with open acid digestion by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(3): 321-326 (in Chinese).
- [31] 李伯平, 刘立坤, 郝伟林, 常阳, 崔建勇. 树脂分离测定盐湖水中铀的含量及 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 活度比值 [J]. *核化学与放射化学*, 2014, 36(2): 104-108.
- LI Boping, LIU Likun, HAO Weilin, CHANG Yang, CUI Jianyong. Determination of uranium and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ alpha-activity ratios in saline waters [J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2014, 36(2): 104-108 (in Chinese).
- [32] GB/T 14506.30—2010 硅酸盐岩石化学分析方法第 30 部分: 44 个元素量测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [33] HJ 700—2014 水质 65 种元素的测定电感耦合等离子体质谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [34] DZ/T 0064.80 地下水水质检测方法等离子体质谱法测锂等 39 个元素 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [35] 王铁健, 郭冬发, 李振涛. 铀矿地质样品中天然放射性核素比对分析结果的利用 [J]. *计量学报*, 2017, 38(3): 367-371.
- WANG Tiejian, GUO Dongfa, LI Zhentao. Utilization of results for interlaboratory comparison analysis of natural radionuclides in uranium geology samples [J]. *Acta Metrologica Sinica*, 2017, 38(3): 367-371 (in Chinese).
- [36] GRAY A L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry [J]. *Analyst*, 1985, 110: 551-556.
- [37] FRYER B J, JACKSON S E, LONGERICH H P. The application of laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ (U)Pb geochronology [J]. *Chemical Geology*, 1993, 109(4): 1 049-1 064.
- [38] JARVIS K E, WILLIAMS J G. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS): a rapid technique for the direct, quantitative determination of major, trace and rare-earth elements in geological samples [J]. *Chemical Geology*, 1993, 106(3/4): 251-262.
- [39] GRAFENSTEIN U, ERLLENKEUSER H, KLEINMANN A, MUELLER J, TRIMBORN P. High-frequency climatic oscillations during the last deglaciation as revealed by oxygen-isotope records of benthic organisms (ammersee, southern germany) [J]. *Journal of Paleolimnology*, 1994, 11(3): 349-357.
- [40] BLEINER D, PLOTNIKOV A, VOGT C, WETZIG K, GÜNTHER D. Depth profile analysis of various titanium based coatings on steel and tungsten carbide using laser ablation inductively coupled plasma-“time of flight” mass spectrometry [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 368(2/3): 221-226.
- [41] GAO S, LIU X M, YUAN H L, HATTENDORF B, GÜNTHER D, CHEN L, HU S H. Determination of forty two major and trace elements in USGS and NISTSRM glasses by laser ablation-inductively coupled plasma mass [J]. *Spectrometry Geostandards Newsletter*, 2002, 26(2): 181-196.
- [42] HUMAYUN M, DAVIS F A, HIRSCHMANN M M. Major element analysis of natural silicates by laser ablation ICP-MS [J]. *Anal At Spectrom*, 2010, 25(7): 998-1 005.
- [43] ZHU L Y, LIU Y S, HU Z C, HU Q H, TONG X R, ZONG K Q, CHEN H H. Simultaneous determination of major and trace elements in fused volcanic rock powders using a hermetic vessel heater and LA-ICP-MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2012, 37(2): 207-229.
- [44] ARROWSMITH P. Laser ablation of solids for elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1987, 59(10): 1 437-1 444.
- [45] JEFFRIES T E, JACKSON S E, LONGERICH H P. Application of a frequency quintupled Nd: YAG source ($\lambda=213\text{ nm}$) for laser ablation

- ICPMS analysis of minerals[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, 13(9): 935-940.
- [46] 张国华. 耳石形态和元素组成及其与鱼类群体识别的研究[D]. 武汉:中国科学院水生生物研究所, 2000.
- [47] 谭靖, 郭冬发, 张彦辉, 谢胜凯, 张良圣. 激光烧蚀光谱-电感耦合等离子体质谱联用技术在地质分析中的应用[J]. *质谱学报*, 2012, 33(4): 212-218.
TAN Jing, GUO Dongfa, ZHANG Yanhui, XIE Shengkai, ZHANG Liangsheng. Laser ablation spectroscopy (LAS) coupled with icp-ms and its applications in geoanalysis[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2012, 33(4): 212-218(in Chinese).
- [48] CHERNIAK D J, WATSON E B. Pb diffusion in zircon[J]. *Chemical Geology*, 2000, 172: 5-24.
- [49] LEE J K W, WILLIAMS I S, ELLIS D. Pb, U and Th diffusion in natural zircon[J]. *Nature*, 1997, 390: 159-163.
- [50] 吴元保, 郑永飞. 锆石成因矿物学研究及其对 U-Pb 年龄解释的制约[J]. *科学通报*, 2004, 49(16): 1 589-1 604.
WU Yuanbao, ZHENG Yongfei. Zircon genetic mineralogy and its constraints on U-Pb age interpretation[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(16): 1 589-1 604(in Chinese).
- [51] 陈金勇. 纳米比亚欢乐谷地区白岗岩型铀矿成矿机理研究[D]. 北京:核工业北京地质研究院, 2014.
- [52] 虞航, 蔡煜琦, 李伟林, 黄国龙, 庞雅庆, 江卫兵, 张闯. 诸广山南部高坪地区细粒花岗岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄及其地质意义[J]. *地质论评*, 2017, (3): 781-792.
YU Hang, CAI Yuqi, LI Weilin, HUANG Guolong, PANG Yaqing, JIANG Weibing, ZHANG Chuang. LA-ICP-MS zircon U-Pb ages of the fine-grained granites in gaoping area, south zhuguang mountains and their geological significances[J]. *Geological Review*, 2017, (3): 781-792(in Chinese).
- [53] 王正庆, 范洪海, 陈东欢, 谢财富, 肖为, 罗桥花, 郑可志, 管太阳, 林子瑜. 桂东北苗儿山张家花岗岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄与地球化学特征[J]. *地质通报*, 2018, 37(5): 895-907.
WANG Zhengqing, FAN Honghai, CHEN Donghuan, XIE Caifu, XIAO Wei, LUO Qiaohua, ZHENG Kezhi, GUAN Taiyang, LIN Ziyu. Geochronology and geochemistry of the zhangjia granitic pluton in the miaoershan uranium ore-field, northeastern guangxi province[J]. *Geological Bulletin of China*, 2018, 37(5): 895-907(in Chinese).
- [54] 邹东风, 李方林, 张爽, 黄彬, 宗克清. 粤北下庄 335 矿床成矿时代的厘定——来自 LA-ICP-MS 沥青铀矿 U-Pb 年龄的制约[J]. *矿床地质*, 2011, 30(5): 912-922.
ZOU Dongfeng, LI Fanglin, ZHANG Shuang, HUANG Bin, ZONG Keqing. Timing of No. 335 ore deposit in Xiazhuang uranium orefield, northern Guangdong Province: evidence from LA-ICP-MS U-Pb dating of pitchblende[J]. *Mineral Deposits*, 2011, 30(5): 912-922(in Chinese).
- [55] WU Y, QIN M Q, GUO D F, FAN G, LIU Z Y, GUO G L. The latest in-situ uraninite U-Pb age of the Guangshigou uranium deposit, Northern Qinling Orogen, China: constraint on the metallogenic mechanism[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2018, 92(6): 2 445-2 447.
- [56] 薛伟, 韩军. 多伦火山盆地核桃坝地区 7-5 铀矿点沥青铀矿定年及其地质意义[J]. *矿物学报*, 2013, (增刊 2): 288-289.
XUE Wei, HAN Jun. Dating and geological significance of pitchblende at 7-5 uranium ore site in Hetaoba area, Duolun volcanic basin[J]. *Journal of Minerals*, 2013, (Suppl 2): 288-289(in Chinese).
- [57] AMELIN Y, LEE D C, HALLIDAY A N, PIDGEON R T. Nature of the Earth's earliest crust from hafnium isotopes in singledetrital zircons[J]. *Nature*, 1999, 399(6 733): 1 497-1 503.
- [58] 王彦斌, 王登红, 陈郑辉, 王清利, 侯可军. 江西黄蜂岭铀矿床花岗岩时代、成因: 锆石 U-Pb 年龄和 Hf 同位素证据[J]. *地质与勘探*, 2011, 47(2): 284-293.
WANG Yanbin, WANG Denghong, CHEN Zhenghui, WANG Qingli, HOU Kejun. Age and genesis of the granite in the huangfengling uranium deposit, jiangxi province: evidence from zircon U-Pb dating and Hf isotopes[J]. *Geology and Prospecting*, 2011, 47(2): 284-293(in Chinese).

nese).

- [59] 杨水源, 蒋少涌, 赵葵东, 姜耀辉, 范洪海. 江西相山铀矿田邹家山矿床中流纹斑岩的锆石 U-Pb 年代学、岩石地球化学与 Sr-Nd-Hf 同位素组成[J]. 岩石学报, 2012, 28(12): 3 915-3 928.
YANG Shuiyuan, JIANG Shaoyong, ZHAO Kuidong, JIANG Yaohui, FAN Honghai. Zircon U-Pb geochronology, geochemistry and Sr-Nd-Hf isotopic compositions of the rhyolite porphyry from the Zhoujiaoshan deposit in Xiangshan uranium ore field, Jiangxi Province, SE China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2012, 28(12): 3 915-3 928(in Chinese).
- [60] YUAN S, PENG J, HAO S, LI H M, GENG J Z, ZHANG D L. In situ LA-MC-ICP-MS and ID-TIMS U-Pb geochronology of cassiterite in the giant Furong tin deposit, Hunan Province, South China: new constraints on the timing of tin-polymetallic mineralization[J]. Ore Geology Reviews, 2011, 43(1): 235-242.
- [61] 张更宇, 吴超, 邓宇杰. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)联用技术的应用及展望[J]. 中国无机分析化学, 2016, 6(3): 19-26.
ZHANG Gengyu, WU Chao, DENG Yujie. Application and outlook of the hyphenated ICP-MS technique[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(3): 19-26 (in Chinese).
- [62] 王中瑗, 张宏康, 陈思敏, 李蔼琪, 林小可. 电感耦合等离子体质谱法分析元素形态的研究进展[J]. 理化检验: 化学分册, 2016, 52(11): 1 359-1 364.
WANG Zhongyuan, ZHANG Hongkang, CHEN Simin, LI Aiqi, LIN Xiaoke. Recent progress of ICP-MS in speciation analysis of elements[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2016, 52(11): 1 359-1 364(in Chinese).