文章编号: 0254 - 5357(2014)03 - 0321 - 06

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

杨小莉, 杨小丽, 李小丹, 邵 鑫, 杨 梅
(武汉地质矿产研究所, 湖北 武汉 430205)

摘要: 钨矿石和锡矿石成分复杂,具有丰富的共生或伴生元素。在国家标准方法中,对其中的微量共生或伴生元素含量多采用单元素测定,分析强度大,效率低。本文采用混合酸在敞开体系中消解样品,以 50% 盐酸提取盐类,电感耦合等离子体质谱仪(ICP - MS)同时测定钨矿石和锡矿石中的锂钪铬钴镍铜铅锌铷钼铯锑铋钍等 14 种微量元素。通过比较碱熔法、盐酸 + 氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸四酸溶矿法、氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸三酸溶矿法这三种样品前处理方法,确定选择使用氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸三酸溶矿法溶解样品。ICP - MS 测定过程中,选择铑和铼作为内标元素,有效监控分析信号的漂移。测定结果表明,各元素的检出限为 0.003 ~ 1.64 μg/g,相对标准偏差在 0.1% ~ 3.1%,方法回收率在 93.1% ~ 104.3%。方法应用于实际钨矿石和锡矿石分析,测定结果与各元素标准测定值吻合较好。相对于传统处理方法,本法一次溶样,多元素同时测定,使分析效率得到了有效提高,更适合大批量多元素钨矿石和锡矿石样品的分析。

关键词: 钨矿石; 锡矿石; 微量元素; 敞开酸溶; 电感耦合等离子体质谱法
中图分类号: P618.67; P618.44; O657.63 **文献标识码:** B

钨、锡、锑、稀土并称为中国为数不多的具有定价能力的四大战略资源。随着我国工业化进程的加速,通讯技术、冶金工业、航天技术、汽车产业、光电材料等行业发展迅猛,工业中对钨和锡的需求量逐年递增,所以钨矿石和锡矿石也一直是地质行业找矿的热点。钨矿石和锡矿石成分复杂,具有丰富的共生或伴生元素,检测其中共生或伴生元素有利于矿产资源的综合利用。

由于钨矿石和锡矿石存在成分复杂、共存元素干扰多、样品处理繁琐等特点,对其中的微量共生或伴生元素分析多采用传统碱熔法处理,单元素逐个测定,如原子吸收光谱法测定铜[1-2]、铅[2-4]、锌[2,4-5]、钴[4,6]、镍[4,7]、铋[8-9]、银[10]、铁[11];极谱法测定钴[6]和镍[7];氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定锡[12]、砷[13];原子荧光光谱法测定砷、锑、铋[14-15];石墨炉原子吸收光谱法测定砷和锡[16];原子发射光谱法测定锡[17]等。这些方法普遍存在分析流程长,效率低,劳动强度大的缺点。近年来,地质分析者在不断地对矿石类复杂样品分析进行新方法新仪器的探索和研究[18-20],先后又有电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES)测定钨矿石、锡矿石中微量元素[21-26]的报道,ICP - AES 灵敏度高、精密度好、可多元素同时测定,标准曲线线性范围宽,测定速度快,已被广泛应用于不同领域各种类型样品的分析,然而其存在的光谱干扰问题一直是困扰分析者的一大难题。

到目前为止,尚未见电感耦合等离子体质谱仪(ICP - MS)对钨矿石和锡矿石中微量元素同时测定的报道。因此本文尝试比较了碱熔法、盐酸 + 氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸四酸溶矿法、氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸三酸溶矿法三种样品前处理方法处理钨矿石和锡矿石,最终确定在敞开体系中采用氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸混合酸消解样品,以 ICP - MS 为检测手段,建立了一种同时测定钨矿石和锡矿石中的锂钪铬钴镍铜铅锌铷钼铯锑铋钍等 14 种微量元素的方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

分析仪器采用 X - Series Ⅱ型电感耦合等离子

收稿日期: 2013 - 08 - 16; **接受日期:** 2013 - 09 - 12
基金项目: 中国地质大调查项目(12120113014700)
作者简介: 杨小莉,工程师,主要从事岩石矿物分析测试研究。E-mail: yxli502@163.com。

体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司)。在 ICP – MS 分析中,存在的主要问题是质谱干扰和非质谱干扰,如氧化物、双电荷离子等,而最佳化仪器工作条件可以明显降低这些干扰,提高仪器的检测准确度和精密度。经实验参数优化得到的仪器工作参数如表 1 所示。

表 1　ICP – MS 仪器工作参数

Table 1　Working parameters of the ICP-MS instrument

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
射频功率	1250 W	采样深度	115 mm
雾化气(Ar)流量	0.90 L/min	数据采集方式	跳峰
冷却气(Ar)流量	13.0 L/min	每个质量数通道数	3
辅助气(Ar)流量	0.80 L/min	样品间隔冲洗时间	15 s
蠕动泵泵速	30 r/min	样品采集总时间	40 s

1.2　主要试剂

氢氟酸、高氯酸、硝酸、盐酸均为优级纯。

实验用水为 18 MΩ · cm 的高纯水(Milli Q Element,德国 Merck 公司)。

1.3　样品前处理

实验样品为中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制的钨矿石标准物质(GBW 07240、GBW 07241)和锡矿石标准物质(GBW 07281、GBW 07282)。

碱熔法:称取 0.5000 g 试样置于已铺有 2.00 g 过氧化钠的刚玉坩埚中,用细玻璃棒搅匀,再覆盖一薄层过氧化钠,置于马弗炉中 700℃ 恒温保持 10 min。取出刚玉坩埚,冷却后放入 200 mL 烧杯中,加入 30 mL 水提取溶液,待剧烈反应过后,边搅拌边滴加盐酸至沉淀恰好完全溶解,再过量 3 ~ 5 滴,用去离子水洗出坩埚,将试液移至 100 mL 容量瓶中,稀释,定容,摇匀,静置待测。

盐酸 + 氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸四酸溶矿法:准确称取 0.1000 g 样品于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用几滴水湿润。加入 20 mL 盐酸,置于 230℃ 电热板上加热 30 min,取下稍冷后,再加入 5 mL 硝酸、10 mL 氢氟酸、1 mL 高氯酸,继续置于电热板上加热至高氯酸白烟冒尽,取下稍冷,加入 3.5 mL 50% 盐酸溶解盐类。取下冷却后,将溶液转移至 100 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀,待测。

氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸三酸溶矿法:准确称取 0.1000 g 样品于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用几滴水湿润。依次加入 3 mL 氢氟酸、2 mL 硝酸、1 mL 高氯酸,在 230℃ 电热板上加热,待白烟冒尽,加入 1 mL 50% 盐酸溶解盐类。取下冷却后,将溶液转移到 100 mL 容量瓶中,稀释定容,摇匀,待测。

以上所有方法都同标准物质分析流程制备样品空白。

1.4　标准溶液及仪器灵敏度校正

标准溶液:单元素标准储备液采用超高纯化学试剂及金属(纯度 > 99.99%)配制,分别储存于聚四氟乙烯塑料瓶中。根据仪器灵敏度和实际样品中元素含量,将各元素的单元素标准储备液逐级稀释配制成混合标准溶液,介质均为 3% 硝酸。

在 ICP – MS 工作过程中,随着仪器工作时间的延长,元素灵敏度将发生漂移,从而影响分析的准确度和精密度。为了降低灵敏度漂移对测定结果的影响,本实验采取内标校正的方式,有效监控分析信号的漂移和补偿不同样品的基体效应。从而,在待测样品测定过程中,加入 10 μg/L 的铑、铼混合内标进行校正。内标铑、铼标准溶液(1.000 g/L)由国家标准物质研究中心提供,使用前用 3% 硝酸逐级稀释至 10 μg/L。

2　结果与讨论

2.1　溶矿方法的选择

待测样品中 W 和 Sn 含量很高(W 含量在 1% 左右,Sn 含量在 2% ~ 4%),采用碱熔方法能够将样品分解更为完全,并且样品溶液能够长时间保持清亮;但同时会引入大量碱金属离子,造成溶液盐分过高,测定过程中容易堵塞雾化器和取样锥口,且碱熔法操作繁琐,耗时耗力,要求分析者有丰富的操作经验。故本实验不采用碱熔法。

盐酸 + 氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸四酸溶矿法利用四种混合酸消解样品,操作简便,易于流程化,但是实验过程中用酸量较大,提高了实验的成本,同时对环境造成了更大的污染,而且实验的空白值很高,对低含量元素的影响较大。

氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸三酸溶矿法采用三种混合酸消解样品,使用试剂量小,操作简便也易于流程化。采用无机酸浸取盐分,长时间静置溶液易析出沉淀,故本实验对样品溶液静置过夜后测定,减少因析出沉淀对测定结果的影响。

2.2　分析条件的选择及检出限

ICP – MS 技术中潜在的质谱干扰较多,也较复杂,为确保分析结果的准确性,需要对不同的分析对象仔细辨别质谱干扰,以选择合适的测定同位素及内标同位素。本方法选择 ^{103}Rh 和 ^{185}Re,在试样的测

定中起到很好的校正作用;在质谱测定中,同位素选择的一般原则是选择丰度大、干扰小、灵敏度高的同位素。在仪器的最佳工作条件下测定,绘制各元素的标准曲线,得出其相关系数,用所建立的标准曲线测定空白溶液 11 次,在上述分析条件下,以空白溶液标准偏差的 3 倍作为检出限,10 倍作为该方法测定下限。各项结果汇总列于表 2。结果表明,各元素的相关系数均大于 0.9991;文献中报道的各元素的检出限在 0.05 ~55.2 μg/g[13-15, 23-26],本文中各元素的检出限在 0.003 ~1.64 μg/g,与文献数据相比有不同程度的降低。由此可见,本方法检出限低,线性范围宽,测定结果可靠。

表 2　元素同位素、内标同位素、曲线相关系数、检出限和干扰校正

Table 2　Isotopes, internal standard isotopes, correlative coefficients, detection limits and interference corrections

分析同位素	内标	相关系数	检出限 (μg/g)	测定下限 (μg/g)	干扰及校正系数	校正方式
^{7}Li	^{103}Rh	0.9999	0.009	0.03	-	-
^{45}Sc	^{103}Rh	0.9997	0.012	0.04	-	-
^{52}Cr	^{103}Rh	0.9997	0.072	0.24	-	-
^{59}Co	^{103}Rh	0.9998	0.006	0.02	-	-
^{60}Ni	^{103}Rh	0.9999	0.066	0.22	-	-
^{65}Cu	^{103}Rh	0.9996	0.087	0.29	-0.655 * ^{49}Ti^{16}O	在线校正
^{66}Zn	^{103}Rh	0.9995	0.036	0.12	-	-
^{85}Rb	^{103}Rh	0.9993	0.006	0.02	-	-
^{95}Mo	^{103}Rh	0.9994	1.64	5.48	-	-
^{121}Sb	^{185}Re	0.9991	0.015	0.05	-	-
^{133}Cs	^{185}Re	0.9998	0.003	0.03	-	-
^{208}Pb	^{185}Re	0.9993	0.108	0.36	-	-
^{209}Bi	^{185}Re	0.9999	0.006	0.02	-	-
^{232}Th	^{185}Re	0.9998	0.003	0.01	-	-

注:"-"表示该元素无干扰或者存在的干扰极小,可忽略不计;对应的"-"表示无需校正。

2.3　方法精密度和准确度

选取国家一级标准物质 GBW 07240、GBW 07241、GBW 07281、GBW 07282,按照本实验选取的消解程序制备成溶液各 11 份,在上述给定的仪器条件下进行测定并计算出平均值。对有给定标准值的元素分别计算相对标准偏差(RSD)、相对误差,未给定标准值的元素计算 RSD。表 3 结果表明,RSD(n =11)在 0.1% ~3.1% 之间,准确度大部分小于 10%,说明方法的精密度和准确度较好。

表 3　方法的精密度和准确度

Table 3　Precision and accuracy tests of the method

标准物质编号	元素	标准值 (μg/g)	测量值 (μg/g)	相对误差 (%)	RSD (%)
GBW 07240 (钨矿石)	Li	200	206	2.96	1.9
	Sc	1.8	1.95	8.00	3.1
	Cr	6.50	6.44	-0.94	2.6
	Co	2.70	2.74	1.47	1.6
	Ni	4.10	4.33	5.55	1.5
	Cu	790	770	-2.56	1.8
	Zn	2900	2977	2.62	1.7
	Rb	800	813	1.61	0.9
	Mo	4.20	4.45	5.78	0.3
	Sb	5.10	5.11	0.27	1.8
	Cs	36	38.32	6.24	1.0
	Pb	2600	2563	-1.43	1.0
	Bi	110	101	-8.53	1.1
	Th	2.20	2.37	7.48	2.2
GBW 07241 (钨矿石)	Li	300	289	-3.74	0.8
	Sc	5.40	5.19	-3.93	1.4
	Cr	30.00	28.33	-5.73	0.6
	Co	3.70	3.68	-0.54	0.5
	Ni	2.80	3.02	7.56	1.4
	Cu	960	983	2.37	0.4
	Zn	1030	1100	6.57	0.6
	Rb	500	489	-2.22	0.4
	Mo	980	926	-5.67	2.8
	Sb	3.10	3.13	1.06	1.8
	Cs	41	45.40	10.16	0.6
	Pb	81.2	75.26	-7.59	2.5
	Bi	680	677	-0.35	1.1
	Th	28.30	28.81	1.80	0.4
GBW 07281 (锡矿石)	Li	39.10	36.93	-5.69	1.6
	Sc	16.40	14.58	-11.75	1.0
	Cr	-	83.15	-	1.7
	Co	26.20	25.81	-1.50	1.9
	Ni	70.9	72.96	2.86	1.2
	Cu	2600	2385	-8.59	0.7
	Zn	7400	7263	-1.87	0.7
	Rb	-	36.82	-	1.2
	Mo	270	269	-0.37	0.8
	Sb	180	177.5	-1.40	1.0
	Cs	-	10.35	-	0.6
	Pb	27200	27610	1.49	0.6
	Bi	80.30	81.52	1.51	1.5
	Th	-	14.74	-	1.3
GBW 07282 (锡矿石)	Li	33.7	30.76	-9.13	0.7
	Sc	-	5.90	-	1.3
	Cr	-	45.18	-	1.0
	Co	9.60	9.90	3.11	0.3
	Ni	44.10	45.54	3.21	0.1
	Cu	3200	3015	-5.97	0.5
	Zn	9100	8751	-3.91	0.2
	Rb	-	33.62	-	0.6
	Mo	330	328	-0.61	0.7
	Sb	120	123.6	2.95	1.3
	Cs	-	7.16	-	0.7
	Pb	28200	27920	-1.00	0.6
	Bi	80.9	77.76	-3.96	1.1
	Th	-	7.01	-	0.9

注:"-"表示该元素尚无标准值,对应的无法计算相对误差。

表 4　方法回收率

Table 4　Recovery tests of the method

样品编号	元素	原含量 (μg/g)	加标量 (μg/g)	测定量 (μg/g)	回收率 (%)
GBW 07240 (钨矿石)	Li	200	100	294	98.0
	Sc	1.80	0.5	2.17	94.3
	Cr	6.50	3	9.29	97.8
	Co	2.70	1	3.51	94.9
	Ni	4.10	2	6.20	101.7
	Cu	790	300	1069	98.1
	Zn	2900	1000	3904	100.1
	Rb	800	400	1187	98.9
	Mo	4.20	2	6.16	99.4
	Sb	5.10	2	6.99	98.5
	Cs	36	10	45.82	99.6
	Pb	2600	1000	3550	98.6
	Bi	110	30	130	93.1
	Th	2.20	1	3.21	100.3
GBW 07241 (钨矿石)	Li	300	50	349	99.7
	Sc	5.40	3	8.44	100.5
	Cr	30.00	10	39.68	99.2
	Co	3.70	1	4.68	99.6
	Ni	2.80	1	3.78	99.5
	Cu	960	300	1222	97.0
	Zn	1030	300	1350	101.5
	Rb	500	100	587	98.1
	Mo	980	300	1283	100.2
	Sb	3.10	1	4.00	97.6
	Cs	41	10	50.44	98.9
	Pb	81.20	20	97.05	95.9
	Bi	680	200	848	96.4
	Th	28.30	10	37.50	97.9
GBW 07281 (锡矿石)	Li	39.10	10	46.25	94.2
	Sc	16.40	5	20.74	96.9
	Cr	83.15	30	110.32	97.5
	Co	26.20	10	34.57	95.5
	Ni	70.9	20	94.80	104.3
	Cu	2600	1000	3610	100.3
	Zn	7400	2000	9353	99.5
	Rb	36.82	10	45.55	97.3
	Mo	270	100	361	97.6
	Sb	180	50	224.7	97.7
	Cs	72	20	93.65	101.8
	Pb	27200	10000	36605	98.4
	Bi	80.30	20	99.30	99.0
	Th	14.74	10	24.00	97.0
GBW 07282 (锡矿石)	Li	33.7	10	42.61	97.5
	Sc	5.90	3	8.4	94.4
	Cr	45.18	10	55.01	99.7
	Co	9.60	4	12.81	94.2
	Ni	44.10	20	64.04	99.9
	Cu	3200	1000	4208	100.2
	Zn	9100	2000	10323	93.0
	Rb	35.62	10	45.20	99.1
	Mo	330	100	432	100.5
	Sb	120	50	164.56	96.8
	Cs	71.6	20	90.2	98.5
	Pb	28200	10000	37512	98.2
	Bi	80.9	30	103.14	93.0
	Th	7.01	3	9.78	97.7

(续表 4)

样品编号	元素	原含量 (μg/g)	加标量 (μg/g)	测定量 (μg/g)	回收率 (%)
样品 1	Li	111	100	200	94.8
	Sc	4.65	1	5.31	94.0
	Cr	13.33	5	18.32	99.9
	Co	7.62	4	11.51	99.1
	Ni	5.71	2	7.38	95.7
	Cu	1201	300	1500	99.9
	Zn	3785	1000	4750	99.3
	Rb	45.67	20	62.23	94.8
	Mo	6.5	2	8.2	96.5
	Sb	53.2	20	70	95.6
	Cs	44.2	10	52.36	96.6
	Pb	3720	1000	4800	101.7
	Bi	121	30	154	102.0
	Th	3.33	1	4.44	102.5
样品 2	Li	398	100	499	100.2
	Sc	4.23	3	7.42	102.6
	Cr	22.3	10	31.1	96.3
	Co	5.66	2	7.23	94.4
	Ni	4.03	2	6.00	99.5
	Cu	1010	300	1313	100.2
	Zn	2100	500	2610	100.4
	Rb	566	100	663	99.5
	Mo	1037	300	1327	99.3
	Sb	5.63	2	7.7	100.9
	Cs	55.4	20	71.2	94.4
	Pb	103.2	20	120	97.4
	Bi	876	200	1088	101.1
	Th	30.3	10	39.8	98.8

2.4　加标回收实验

为了验证方法的可靠性,同时取标准物质、钨矿石和锡矿石未知样品进行微量元素的加标回收实验,按照样品溶液的制备方法进行溶样,并向其中加入各元素的单标准溶液,上机测试。表 4 结果表明,各元素的加标回收率在 93.1% ~104.3% 之间,回收效果良好,能满足实际分析要求。

2.5　方法验证

随机抽取 5 个钨矿石和锡矿石未知样品,分别用原子吸收光谱法(AAS)测定铜、铅、锌、锂、铷、铯,原子荧光光谱法(AFS)测定锑、铋,ICP - AES 法测定铬、钴、镍、钼、铜、铅、锌,本方法(ICP - MS)测定全部 14 个元素。各方法的测定结果(见表 5)表明,本方法和传统单元素分析方法的测定结果相吻合,说明本方法的准确度较高。

3　结语

本文建立了一种在敞开体系中,采用氢氟酸 - 硝酸 - 高氯酸混合酸消解钨矿石和锡矿石,以盐酸浸取盐类后直接用 ICP - MS 测定矿石中 14 种微量

表 5　检测方法比较

Table 5　Comparison of different measurement methods

样品编号	方法	元素含量(μg/g)													
		Li	Sc	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Mo	Sb	Cs	Pb	Bi	Th
1	本方法	100	2.4	8.1	4.7	5.1	510	2600	700	8.2	5.1	39	1720	120	3.2
	AAS	98	–	–	–	–	501	2566	685	–	–	37	1700	–	–
	AFS	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4.9	–	–	109	–
	ICP - AES	–	–	7.8	5.2	5.7	532	2619	–	8.9	–	–	1750	–	–
2	本方法	72	7.4	10.8	3.1	2.8	36	85	475	56.5	1.18	18	157	148	56.3
	AAS	69	–	–	–	–	35	82	462	–	–	16	166	–	–
	AFS	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1.23	–	–	155	–
	ICP - AES	–	–	12.31	4.0	3.2	35	88.3	–	57.3	–	–	162	–	–
3	本方法	29.1	18.4	15.2	6.2	118	3150	306	145	1.70	130	50	1270	99	12
	AAS	28	–	–	–	–	3170	300	149	–	–	46	1198	–	–
	AFS	–	–	–	–	–	–	–	–	–	142	–	–	92.3	–
	ICP - AES	–	–	16.1	6.5	123	1255	296	–	1.89	–	–	1159	–	–
4	本方法	111	4.65	13.33	7.62	5.71	1201	3780	45.67	6.5	53.2	44.2	3720	121	3.33
	AAS	102	–	–	–	–	1190	3720	47	–	–	46	3690	–	–
	AFS	–	–	–	–	–	–	–	–	–	55.7	–	–		–
	ICP - AES	–	–	12.50	8.00	6.02	1250	3850	–	6.8	–	–	3750	–	–
5	本方法	398	4.23	22.3	5.66	4.03	1010	2100	566	1037	5.63	55.4	103.2	876	30.3
	AAS	410	–	–	–	–	1000	2130	542	–	–	51.3	113	–	–
	AFS	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5.32	–	–	912	–
	ICP - AES	–	–	24.6	4.8	4.0	1050	2160	–	1001	–	–	110	–	–

注:“ - ”表示该方法未能给出对应元素的测定值。

元素的分析方法。本方法一次溶样,多元素同时测定,简便快速,试剂用量少,劳动强度低,能够满足钨矿石和锡矿石样品中部分微量元素的快速测定要求,也为其他矿石样品中相关组分的分析提供借鉴。

由于锡矿石较难溶解于各种酸中,本方法将样品磨成极细的微粒(74 μm 以下)进行消解,且仅对含量不高的 14 种微量元素进行了研究,结果表明极少量的可能未打开的锡矿石中包裹的微量元素并没有对最终测定结果造成大的影响。本方法对钨矿石和锡矿石中其他元素是否适用有待进一步实验研究。

4　参考文献

[1] GB/T 14352.3—2010, 钨矿石、钼矿石化学分析方法;第 3 部分:铜量测定[S].

[2] 张锂,韩国才. 流动注射在线离子交换柱富集 - 火焰原子吸收光谱法测定钨矿中的铜、锌和铅[J]. 光谱实验室, 2005, 22(5):1056 - 1059.

[3] GB/T 14352.4—2010, 钨矿石、钼矿石化学分析方法;第 4 部分:铅量测定[S].

[4] 许孙曲,许菱. 用 AAS 法测定黑钨矿中微量元素的溶样法[J]. 中国钨业, 1996(10):30 - 31.

[5] GB/T 14352.5—2010,钨矿石、钼矿石化学分析方法;第 5 部分:锌量测定[S].

[6] GB/T 14352.7—2010,钨矿石、钼矿石化学分析方法;第 7 部分:钴量测定[S].

[7] GB/T 14352.8—2010,钨矿石、钼矿石化学分析方法;第 8 部分:镍量测定[S].

[8] GB/T 14352.11—2010,钨矿石、钼矿石化学分析方法;第 11 部分:铋量测定[S].

[9] 王燕平,陈青. 火焰原子吸收风光光度法测定钨矿石中铋[J]. 分析试验室, 2000, 19(2): 87 - 88.

[10] 陈素兰. 原子吸收法测定砷、锑、锡矿石中银[J]. 江苏地质,1998, 22(2):91 - 93.

[11] 吴志敏. 火焰原子吸收分光光度法测定钨矿石中铁[J]. 甘肃冶金, 2009, 31(1):68 - 69.

[12] 刘加召,刘美晨,王琳. 氢化物发生法测定地质样品中锡含量[J]. 山东国土资源, 2011, 27(8):35 - 37.

[13] 雷美康,彭芳,祝子铜,汪小红,葛小红. 氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定钨矿石中的砷[J]. 光谱实验室, 2012, 29(6):3654 - 3656.

[14] 郭彪. 钨精矿中砷、锑、铋原子荧光光谱测定方法[J]. 中国钨业, 1992(7):35 - 36.

[15] 雷美康,彭芳,曹培林,梅凯,杨靖. 微波消解 - 氢化物发生原子荧光光谱法同时测定钨矿中砷汞[J]. 冶金分析, 2013, 33(4):44 - 47.

[16] 刘子瑜,耿东方,李岩. 石墨炉原子吸收光谱法测定纯钨粉中痕量砷和锡[J]. 兵器材料科学与工程, 2007, 30(4):61 - 63.

[17] 刘江斌,武永芝. 原子发射光谱法快速测定矿石中锡

[J]. 冶金分析, 2013, 33(3):65 - 68.
[18] Panteeva S V, Gladkochoub D P, Donskaya T V, Markova V V, Sandimirova G P. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, 58: 341 - 350.
[19] García de Madinabeitia S, Sánchez Lorda M E, Ibarguchi J I. Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion-dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 625:117 - 130.
[20] Ayranov M, Cobos J, Popa K, Rondinella V V. Determination of REE, U, Th, Ba, and Zr in simulated hydrogeological leachates by ICP-AES after matrix solvent extraction[J]. *Journal of Rare Earths*, 2009, 27(1):123 - 127.
[21] 孟红,云作敏,金丽. 电感耦合等离子体发射光谱测定钨矿石中三氧化钨[J]. 湖南有色金属,2004,20(6): 38 - 40.
[22] 李贤珍,高小飞,姚明星,倪文山,毛香菊. 电感耦合等离子体发射光谱法测定黑钨矿精矿和中矿中的锰[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3):438 - 441.
[23] 吕振生,赵庆令,李清彩,葛童. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨矿石中 8 种成分[J]. 冶金分析, 2010, 30(9):47 - 50.
[24] 黄光明,蔡玉曼,王冰,乔爱香,高孝礼,江冶. 敞开酸溶 - 电感耦合等离子体光谱法测定钨矿石和钼矿石中微量元素[J]. 岩矿测试, 2013, 32(3):431 - 435.
[25] 杨秀环,汪丽,唐宝英. ICP - AES 直接测定钨产品中杂质元素[J]. 光谱学与光谱分析, 1998, 18(5): 576.
[26] 盛献臻,张汉萍,李展强,李海萍,何光涛. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定地质样品中次量钨锡钼[J]. 岩矿测试, 2010, 29(4):383 - 386.

Simultaneous Determination of 14 Trace Elements in and Tin Ore with Open Acid Digestion by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

YANG Xiao-li, YANG Xiao-li, LI Xiao-dan, SHAO Xin, YANG Mei
(Wuhan Institute of Geology and Mineral Resources, Wuhan 430205, China)

Abstract: Tungsten and tin ores have abundant paragenesis or associated elements with complicated composition. At present, the contents of these trace elements are detected respectively by the national standard methods for tungsten ore and tin ore, which have a great labour intensity and low efficiency. The tungsten ore and tin ore samples were dissolved by mixed acid at normal pressure and extracted by hydrochloric acid (50% HCl), and 14 trace elements of Li, Sc, Cr, Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Rb, Mo, Cs, Sb, Bi and Th were simultaneously measured by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). Three sample pre-treatment methods were compared among alkali fusion method, HCl-HNO_3-HF-$HClO_4$ method and HNO_3-HF-$HClO_4$ method. It was found that the HNO_3-HF-$HClO_4$ method is a simple operation and requires fewer reagents than traditional methods, which was chosen to dissolve the tungsten ore and tin ore samples. In the measurement, Rh and Re were selected as the internal standards to compensate for analytical signal drift. The results indicate that the detection limits of this method are 0.003 - 1.64 μg/g with a relative standard deviation (RSD, n = 11) in the range of 0.1% - 3.1%. The recovery rates were between 93.1% - 104.3%. This method has been verified using practical tungsten and tin ore samples, and the results are in good agreement with the certified values. Comparing with the traditional treatment, this method has improved analysis efficiency, and is more suitable for analysis and detection of tungsten ore and tin ore samples in large batches.

Key words: tungsten ore; tin ore; trace elements; open acid digestion; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry