

微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定 铜矿石中的分散元素

席秀丽,高艳敏,韩夫强,王生进

(河北省地质矿产勘查开发局第九地质大队,河北 邢台 054000)

摘要:铜矿床中常伴有镓、铟、镉、硒、碲、锗、铊等稀有分散元素,对这些元素的准确分析有利于矿物综合利用。建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定铜矿石中的 Ga、Ge、In、Tl、Se、Te、Cd。对称样量、酸体系、乙醇浓度、微波消解工作条件及质谱条件等进行了优化。结果表明:在优化条件下,方法校正曲线线性相关系数大于 0.999 5,检出限为 0.002~0.19 $\mu\text{g/g}$ 。测定值的相对标准偏差(RSD, $n=6$)为 2.63%~13.84%,加标回收率为 90.4%~110.6%。该法准确可靠,测定结果与标准方法测定结果相吻合。

关键词:铜矿石;分散元素;微波消解;乙醇浓度;电感耦合等离子体质谱法

中图分类号:O657.31 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)01-0105-07

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.01.017

镓、铟、镉、硒、碲、锗、铊等分散元素在地壳中丰度很低(多为 10^{-9} 级),在岩石中极为分散^[1]。分散元素的地球化学特征普遍具有亲石性和亲硫性:亲石性决定了它们与岩石结合的分散,亲硫性决定了它们在金属硫化矿物的富集。岩石或矿物与球粒之间分散元素各组分的相对比值可为揭示岩石和矿物成因、成岩成矿的地球化学条件、物质来源、岩浆演化等提供有用信息^[2-4]。此外,分散元素是当代高科技新材料的重要组成部分,具有极为重要的用途,广泛应用于航天、军事、医药等领域。可从矿石的焙烧及冶炼副产品中回收分散元素^[5-6]。铜矿石中常含有分散元素,对分散元素的准确测定和分析有利于铜矿石品级的评价及分散元素的综合利用。

目前,对分散元素的测定分析主要有光度法^[7]、极谱法^[8]、石墨炉原子吸收光谱法^[9]、氢化物原子荧光法^[10-11]、ICP-AES^[12]和 ICP-MS^[13]等方法。分散元素的赋存状态特征和测定方法的选择,决定了在测定过程中通常须预先进行分离富集,如蒸馏、离子交换与吸附、溶剂萃取、共沉淀等。不同分散元素的分离富集方法不同,且多种元素不能同时测定,导致分析过程繁琐冗长,分析

结果不确定度增加。ICP-AES 法、ICP-MS 法和中子活化法可同时测定多种元素,但 ICP-AES 测定一般试样中的分散元素,检出限达不到要求,仍需分离富集;中子活化法灵敏度和准确度很高,但是仪器设备昂贵,成本较高。相较而言,ICP-MS 法具有极高的灵敏度、背景低、干扰少,特别适用于各种地质样品中的痕量、超痕量分散元素分析。

样品前处理是 ICP-MS 测定的重要保证,矿石样品一般采用熔融分解法和酸溶分解法处理。熔融分解法可采用偏硼酸锂熔融样品。但其仅限于选择性分解造岩元素,不能分解硫化物相,导致分散元素测定结果偏低^[14]。酸溶分解法采用的酸体系包括王水、四酸(硝酸-盐酸-高氯酸-氢氟酸)体系、硝酸-盐酸-氢氟酸-过氧化氢体系等。但采用王水消解矿样,只能选择性分解硫化物相,不能分解硅酸盐相,导致含硅酸盐的矿样中某些分散元素测定结果偏低^[15]。选用四酸(硝酸-盐酸-高氯酸-氢氟酸)-电热板消解,矿石能分解完全,但 Se、Te、Ge 等易挥发造成损失^[16]。采用微波消解-ICP-MS 法测定金属硫化矿中的分散元素效果良好,但 Te 和其他元素所选酸体系不同,硝酸-盐酸-氢氟酸-过氧化氢体系适于测定镍精矿和

收稿日期:2023-10-16

第一作者简介:席秀丽(1990—),女,本科,工程师,主要研究方向为岩矿分析测试。

锌精矿中的 Ga、Ge、Se、Cd、In、Te、La、Tl 和铜精矿中的 Ga、Ge、Se、Cd、In、La、Tl, 各元素的回收率在 85.5%~116.6% 之间, 而王水更适合测定铜精矿中的 Te^[17]。Te、Se 为非金属, 灵敏度较低, 试样中含量一般很低, 直接测定时检出限有时不能满足要求, 因此, 需通过加入有机试剂增强灵敏度^[18], 其中乙醇作为增强剂, 可使灵敏度明显提高^[19]。

试验研究了采用微波消解-ICP-MS 法测定铜矿石中的稀散元素, 通过对称样量、酸体系、乙醇浓度、微波消解条件及质谱条件的优化, 拟建立一种普适性强、适用于铜矿石的分析方法, 提高测定效率。

1 试验部分

1.1 仪器与工作条件

电感耦合等离子体质谱仪: ICP-Q 型, 美国赛默飞公司, ICP-MS 工作条件见表 1。

微波消解仪: PYN 型, 北京东航科仪仪器有限公司, 其工作程序见表 2。

表 1 ICP-MS 工作条件

仪器工作参数	设定值	数据获取参数	设定值
ICP 功率/W	1 350	扫描模式	跳峰
冷却气流量/(L·min ⁻¹)	15.0	质量峰个数	3
辅助气流量/(L·min ⁻¹)	0.7	停留时间/ms	30
雾化气流量/(L·min ⁻¹)	1.0	扫描次数	50
取样锥孔径/mm	1.0	总测量时间/s	60
截取锥孔径/mm	0.7		

表 2 微波消解升温程序

试验条件	升温时间/min	消解温度/℃	保持时间/min
条件 1	5	室温~190	10
条件 2	5	室温~160	3
		160~190	10
条件 3	3	室温~120	3
		120~160	3
		160~190	10

1.2 主要试剂

Ga、Ge、In、Tl、Se、Te、Cd、Rh、Re、Fe、Ni、Mo、S 单元素标准储备液, 1 000 μg/mL, 国家有色金属及电子材料分析中心; Ga、Ge、In、Tl、Te、Cd 多元素标准使用液, 0.1 μg/mL; Se 标准使用液, 1 μg/mL;

Rh、Re 内标混合溶液, 各 10 μg/L; 干扰元素 Ni、Mo 标准溶液, 各 1 μg/mL; 干扰元素 S 标准溶液, 10 μg/mL; 干扰元素 Fe 标准溶液, 100 μg/mL;

铜矿石国家一级标准物质: GBW07233, 地质矿产部湖北省地质实验研究所。

硝酸、氢氟酸、双氧水, 优级纯, 天津科密欧化学试剂有限公司; 无水乙醇, 优级纯, 天津市大茂化学试剂厂; 试验用水为纯化水, 电阻率达 10 MΩ·cm, 氩气纯度大于 99.99%。

仪器调谐液: 含 Ba、Bi、Ce、Co、In、U 各 1.0 μg/L, 美国赛默飞世尔科技公司。

1.3 试验方法

将铜矿石标准物质 GBW07233 及 200 目铜矿石样品在 105 °C 下烘 2 h, 再置于干燥器中冷却至室温, 保存备用。

称取 0.1 g (准确至 0.000 1 g) 铜矿石样品, 置于微波消解罐中, 用少量水润湿后加入 8 mL HF-HNO₃-H₂O₂ (2+4+1) 混合液, 按照表 2 中条件 2 的升温程序进行消解。微波消解后样品冷却至少 15 min 后取出, 用少量纯化水将微波消解罐中全部内容物转移至 50 mL 聚四氟乙烯罐中, 将罐置于赶酸仪加热至 140 °C, 驱赶至白烟冒尽, 且内容物呈黏稠状。取下坩埚, 稍冷, 加入 3 mL 硝酸, 温热溶解残渣。冷却后转移至 100 mL 容量瓶中, 加入 4 mL 无水乙醇, 用水定容至标线, 混匀, 待测, 同时进行空白试验。每批样品测定同时分析干扰元素 Ni、Mo 的 1 μg/mL 溶液; 干扰元素 S 标准溶液, 10 μg/mL; Fe 的 100 μg/mL 溶液, 以获得干扰系数。

1.4 校准曲线

用 3% HNO₃ (3+97) 分别对 Ga、Ge、In、Tl、Te、Cd 的多元素标准使用液进行逐级稀释, 配制质量浓度分别为 0、0.05、1、5、20、50 μg/L 的校准系列; 用 3% HNO₃ (3+97) 稀释 Se 标准使用液, 配制质量浓度分别为 0、0.5、2、5、50、200 μg/L 的校准系列。

2 试验结果与讨论

2.1 称样量的选择

由于 ICP-MS 的基体效应比 ICP-AES 严重, 且存在因锥孔盐分累积造成的灵敏度漂移, 故要求限制进样溶液中的溶解性固体含量。减少试样量可降低溶液溶解性固体含量, 还可保护质量分

析器。但称样量过少,称量误差会引起试样平行性变差,且痕量元素浓度又受到检出限的限制。分别称取 0.050 0、0.100 0、0.200 0 g 铜矿石成分标准物质 GBW07233,按 1.3 节的试验方法处理并测定,结果见表 3。可以看出:称样量为 0.100 0 g 时,相对误差小于 10%,称样量为

0.050 0 g 和 0.200 0 g 时,相对误差大于 13%。原因在于称样量为 0.050 0 g 时,稀释因子为 2 000,测定灵敏度下降,仪器测量精密度也下降,造成结果产生偏差;称样量为 0.200 0 g 时,溶液固溶量较大,对测量信号有抑制作用。因此,试验选择称样量为 0.100 0 g,稀释因子为 1 000。

表 3 不同称样量下铜矿石标准物质 GBW07233 的测定结果

元素	标准值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.050 0 g		0.100 0 g		0.200 0 g	
		测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对误差/%	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对误差/%	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对误差/%
Ga	22.6±2.0	26.22	16.0	22.85	1.12	19.03	-15.8
Ge	0.89±0.41	1.07	20.0	0.94	6.12	0.71	-19.7
In	1.4±0.4	1.14	-18.9	1.51	7.81	1.11	-20.6
Tl	0.06±0.02	0.078	30.2	0.062	2.93	0.068	13.5
Se	5.1±0.8	5.98	17.2	5.25	2.89	4.24	-16.9
Te	0.62±0.12	0.49	-21.3	0.65	4.40	0.49	-20.8
Cd	0.42±0.10	0.53	25.8	0.44	4.26	0.35	-17.5

2.2 酸体系的选择

用氢氟酸或氢氟酸与其他无机酸组成的混合酸,在一定温度下于聚四氟乙烯塑料容器内微波消解试样,分解能力会明显增强。有研究表明, HF-HNO₃-H₂O₂ 酸溶体系^[20]和 HF-HCl-HNO₃-H₂O₂ 酸溶体系^[21]测定结果较好,但考虑到试剂含 HCl,⁴⁰Ar³⁷Cl 会对⁷⁷Se 产生干扰,因此选择 HF-HNO₃-H₂O₂ 酸溶体系。HF 会腐蚀仪器的进样系统及雾化系统,且氟化物的存在对某些元素测定有干扰,因此在满足试样完全分解的条件下,选择少量 HF。

试验以标准物质 GBW07233 为研究对象,对比研究了 3 种混酸体系消解效果:体系 1 为 HF-HNO₃-H₂O₂ (1+4+1)混合液 8 mL,体系 2 为 HF-HNO₃-H₂O₂ (2+4+1)混合液 8 mL,体系 3 为 HF-HNO₃-H₂O₂ (4+4+1)混合液 8 mL。结果表明,体系 1 消解溶液有微量黑渣,体系 2 和体系 3 的消解溶液澄清。考虑到铜矿石中硅酸盐含量较高,体系 1 中 HF 含量少,不能将样品完全分解;体系 3 中 HF 含量较高,会腐蚀仪器,因此选择体系 2 作为消解体系。

2.3 乙醇浓度的选择

有研究表明,浓度为 4%(体积分数,下同)的乙醇对 Te 信号强度增强明显^[22]。因此,试验分别选取浓度为 0%、2%、4%、6%、8%的乙醇作为

增强剂,考察了不同乙醇浓度对标准物质 GBW07233 测定分散元素质谱信号的影响,试验结果见表 4。可以看出:加入乙醇时,Ga、Ge、In、Tl、Se、Te、Cd 信号强度均比不加乙醇时增强,尤其对于电离能较大的 Se、Te,增强效果更为明显;随乙醇浓度增大,分散元素信号强度先增加后平稳降低;在乙醇浓度为 4%时,各元素增敏效果基本达最大。因此,选择乙醇浓度为 4%。

表 4 乙醇浓度对标准物质 GBW07233 测定分散元素质谱信号的影响

元素	乙醇浓度/%				
	0	2	4	6	8
Ga	58 821	88 231	91 760	89 987	88 232
Ge	2 015	2 217	2 519	2 015	1 998
In	24 658	35 261	36 987	36 740	36 001
Tl	1 006	1 278	1 328	1 157	1 006
Se	462	901	1 242	1 215	1 206
Te	497	895	1 243	1 145	1 044
Cd	411	674	719	666	658

2.4 微波消解升温模式的优化

微波消解升温程序对样品是否提取完全影响较大,是决定分析结果准确与否的关键因素。通常,地质样品中的分散元素可采用微波三阶升温模式消解^[23];土壤中的稀土元素可采用微波二阶

升温模式消解^[24],因此,试验对比研究了 3 种升温模式对稀散元素测定结果的影响,试验结果见表 5。

表 5 不同微波消解升温模式下铜矿石标准物质 GBW07233 的测定结果 $\mu\text{g/g}$

升温模式	Ga	Ge	In	Tl	Se	Te	Cd
直接升温	20.5	0.63	1.05	0.030	4.20	0.52	0.31
二阶升温	22.9	0.85	1.35	0.051	5.43	0.66	0.43
三阶升温	23.8	0.98	1.59	0.058	5.19	0.61	0.40
标准值	22.6	0.89	1.40	0.060	5.10	0.62	0.42

由表 5 看出:采用直接升温模式的测定结果偏低,这是因为消解试剂浸润样品时间短,不能充分打开样品晶格;二阶升温模式和三阶升温模式的测定结果相对更接近标准认定值,说明样品在这 2 种升温模式下被提取完全,但由于三阶升温模式消解时间比二阶升温模式更长,故选用二阶升温模式。

2.5 ICP-MS 的干扰及克服

2.5.1 非质谱干扰及克服

ICP-MS 的非质谱干扰主要是样品溶液引起的物理效应,通常表现为对分析元素的信号产生抑制作用。由于 ICP-MS 存在较明显的基体效应和信号随时间漂移现象,所以 ICP-MS 定量分析

中常采用内标法^[25]。内标元素的选择原则是样品中不含或含量极低的元素;内标元素与分析元素的质量和电离电位接近。试验选择¹⁰³Rh 为 Ga、Ge、In、Se、Te、Cd 的内标,¹⁸⁷Re 为 Tl 的内标,测定时单独采用内标管引入 10 ng/mL 的¹⁰³Rh 和¹⁸⁷Re 混合内标溶液。

2.5.2 质谱干扰及克服

某些质谱干扰会严重影响痕量分析结果,因此,须排除或降低干扰^[26]。通过 2 种方式有效降低质谱干扰:第 1 种是使用调谐液对仪器进行最佳化调整,要求仪器灵敏度计数率大于 $20 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$,氧化物产率小于 2%,双电荷离子产率小于 5%;第 2 种是选择无干扰同位素或使用数学校正公式进行校正,因⁷⁰Ge 受同质异位素⁷⁰Zn 的干扰,⁸⁰Se 受⁸⁰Ar₂ 干扰,因此选择⁷⁴Ge、⁷⁷Se,因¹¹⁴Cd 受¹¹⁴Sn 和⁹⁸Mo¹⁶O 干扰,¹²⁶Te 受¹²⁶Xe(氙气中含有杂质 Xe)和¹¹¹Cd¹⁶O 干扰,¹¹⁵In 受¹¹⁵Sn 干扰,可通过计算直接扣除。采用第 2 种方法时需根据干扰情况不同选择适宜的校正方法:对于干扰元素浓度较高而分析元素含量较低的,选择干扰系数脱机校正法;对于较简单的干扰,可通过数学公式在线校正法。待测定铜矿石样品来自河南某地区,主要干扰元素见表 6,8 种稀散元素的分析同位素、干扰及校正系数见表 7。

表 6 铜矿石中的主要干扰元素质量分数

$w_B/\%$			$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		
Fe	Zn	S	Ni	Mo	Sn
8~40	0.01~0.10	0.10~1.00	2~20	0.5~5.0	1~15

表 7 分析同位素、干扰及校正方程

分析同位素	丰度	质谱干扰	校正方程	校正方式
⁷¹ Ga	39.90	³⁶ Ar ³⁵ Cl		
⁷⁴ Ge	36.30	⁷⁴ Se, ⁴⁰ Ar ³⁴ S, ¹⁴⁸ Sm ²⁺ , ¹⁴⁸ Nd ²⁺ , ⁵⁸ Fe ¹⁶ O, ⁵⁸ Ni ¹⁶ O	⁵⁸ Fe ¹⁶ O 0.000 010, ⁴⁰ Ar ³⁴ S 0.000 03 ⁵⁸ Ni ¹⁶ O 0.000 7	脱机扣除
¹¹⁵ In	95.70	¹¹⁵ Sn, ⁴⁰ Ar ⁷⁵ As	¹¹⁷ Sn 0.046	在线扣除
²⁰⁵ Tl	70.48	⁴⁰ Ar ¹⁶⁵ Ho		
⁷⁷ Se	7.60	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl		
¹²⁶ Te	18.95	¹¹² Cd ¹⁴ N, ¹¹¹ Cd ¹⁶ O, ¹³¹ Xe	¹¹¹ Cd ¹⁶ O 0.976 2 ¹³¹ Xe 0.004 19	在线扣除
¹¹⁴ Cd	28.73	¹¹⁴ Sn, ¹⁰⁰ Mo ¹⁴ N, ⁹⁸ Mo ¹⁶ O	¹¹⁸ Sn 0.026/ ⁹⁸ Mo ¹⁶ O 0.001	在线/脱机

2.6 校准曲线与检出限

在上述优化试验条件下,测定 1.4 节标准溶液。以各元素质量浓度为横坐标,以各元素信号

强度值与所对应内标元素信号强度值的比值为纵坐标,绘制校准曲线,在相同条件下连续测定全流程空白溶液 11 次,以测定结果的 3 倍标准

偏差为检出限,结果见表 8。可以看出:各元素线性相关系数均大于 0.999 6,说明各元素在其测量范围内线性良好;各元素检出限在 0.002~

0.19 $\mu\text{g/g}$,均低于《区域地球化学样品分析方法》(DZ/T 0279.18—2016)^[27]规定的方法检出限。

表 8 校准曲线与检出限

元素	测定范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	线性回归方程	相关系数	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
Ga	0.05~50	$y=0.022\ 6x+0.001\ 5$	0.999 7	0.19
Ge	0.05~50	$y=0.009\ 4x+0.000\ 5$	0.999 8	0.06
In	0.05~50	$y=0.052\ 9x-0.003\ 7$	0.999 9	0.08
Tl	0.05~50	$y=0.048\ 1x+0.002\ 8$	0.999 8	0.002
Se	0.5~200	$y=0.000\ 81x+0.001\ 42$	0.999 9	0.007
Te	0.05~50	$y=0.005\ 4x+0.001\ 3$	0.999 6	0.009
Cd	0.05~50	$y=0.004\ 7x+0.002\ 5$	0.999 6	0.015

2.7 精密度及加标回收

按试验方法测定铜矿石样品中分散元素,平行测定 6 次,同时进行加标回收试验,结果见表 9。可以看出:相对标准偏差(RSD, $n=6$)为 2.63%~13.84%,加标回收率为 90.4%~110.6%。测试结果的精密度和准确度较高,说明方法可靠。

表 9 精密度和加标试验结果($n=6$)

元素	本底值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/ %	加标量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	测定总量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	回收 率/%
Ga	23.97	2.63	20.0	42.05	90.4
Ge	0.93	11.50	0.5	1.42	98.5
In	1.42	8.89	1.0	2.36	94.0
Tl	0.49	13.84	0.5	1.03	108.2
Se	2.45	3.32	2.0	4.69	110.6
Te	0.18	5.31	0.1	0.27	96.7
Cd	0.17	7.87	0.1	0.26	95.3

2.8 样品分析

取铜矿石样品,分别采用《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法》(GB/T 14353.17—2014)^[28]规定的石墨炉原子吸收光谱法测定 Cd、Te,敞口酸溶-ICP-MS 测定 Ga、In、Tl,氢化物发生原子荧光光谱法测定 Se、Ge,并将测定结果与本试验方法测定结果进行对比,结果见表 10。可以看出:2 种方法中分散元素的相对误差在 -5.13%~13.33%,均能满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)^[29]的分析质量要求。

表 10 不同方法对铜矿石样品分散元素测定结果的对比

元素	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		相对误差/%
	标准方法	本方法	
Ga	16.8	17.1	1.79
Ge	0.9	1.02	13.33
In	0.23	0.26	13.04
Tl	1.03	1.12	8.74
Se	0.39	0.37	-5.13
Te	0.66	0.71	7.58
Cd	0.16	0.18	12.5

3 结论

采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定铜矿石中分散元素 Ga、Ge、In、Tl、Se、Te、Cd 是可行的,加入 4%乙醇可大大提高分散元素的测试灵敏度,称样量为 0.100 0 g 时,测定准确度更高。采用 8 mL HF-HNO₃-H₂O₂(2+4+1)混合液及二阶微波消解升温模式能有效分解铜矿石,以¹⁰³Rh 和¹⁸⁷Re 为内标,能有效克服基体干扰。以⁷¹Ga、⁷⁴Ge、¹¹⁵In、²⁰⁵Tl、⁷⁷Se、¹²⁶Te、¹¹⁴Cd 为分析同位素并进行数学校正,调整仪器最佳状态,能有效克服质谱干扰。该法准确、快速,可为开展战略性分散元素赋存状态、成岩成矿富集机制等方面的研究提供技术参考。

参考文献:

- [1] 王学球,刘汉粮,张玮,等.中国稀有分散元素地球化学[M].北京:科学出版社,2021:1-4.
- [2] 张佳莉,张青伟,阳纯龙,等.桂西铝土矿中稀有和分散元素

- 地球化学特征[J]. 桂林理工大学学报, 2016, 36(1): 153-159.
- [3] 欧阳志强, 练翠侠, 宛克勇, 等. 湖南水口山典型矿床微量元素分布特征及其找矿意义[J]. 矿床地质, 2021, 40(4): 857-872.
- [4] 陶琰, 胡瑞忠, 唐永永, 等. 西南地区微量元素伴生成矿的主要类型及伴生富集规律[J]. 地质学报, 2019, 93(6): 1210-1230.
- [5] 程秀花, 唐南安, 张明祖, 等. 稀有分散元素分析方法的研究进展[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(6): 757-764.
- [6] 温汉捷, 周正兵, 朱传威, 等. 稀散金属超常富集的主要科学问题[J]. 岩石学报, 2019, 35(11): 3271-3291.
- [7] 胡宝珍, 罗丹明 B 萃取光度法测定铝土矿中镓的质量保证[J]. 冶金分析, 2005, 25(2): 95-96.
- [8] 夏尊宪. 黄铁矿单矿物中痕量硒、碲的测定[J]. 冶金分析, 1994, 14(2): 23-25.
- [9] 刘敬东, 林茂青, 肖克. 石墨炉原子吸收光谱法测定岩石中的镓、铟、铊[J]. 化学分析计量, 2003(1): 31-33.
- [10] 邹婷婷, 熊玉宝, 李俊洁, 等. 三酸消解-原子荧光光谱法测定多金属矿样品中 Se 的干扰因素的研究[J]. 新疆有色金属, 2023, 46(6): 26-27.
- [11] 张殿凯, 臧慕文, 刘英, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定高纯氧化镧中硒、碲的不确定度评定[J]. 分析实验室, 2010, 29(8): 28-32.
- [12] 倪文山, 张萍, 姚明星, 等. 萃取富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定矿石中镓[J]. 冶金分析, 2010, 30(4): 14-17.
- [13] 陈波, 刘洪青, 邢应香. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中锗硒碲[J]. 岩矿测试, 2014, 33(2): 192-196.
- [14] 杨惠玲, 杜天军, 王书勤, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定金属矿中稀土和稀散元素[J]. 冶金分析, 2022, 42(5): 8-14.
- [15] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析: 第三分册[M]. 4 版. 北京: 地质出版社, 2011: 39-41.
- [16] 王利华, 钟跃汉, 钟启升, 等. 四酸消解-ICP-MS 法测试土壤中的 19 种元素[J]. 云南化工, 2020, 47(11): 87-89.
- [17] 侍金敏, 冯廷建, 付鹏飞, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定金属硫化矿中的稀散元素[J]. 岩矿测试, 2019, 38(6): 631-639.
- [18] 黎卫亮, 程秀花, 张明祖, 等. 乙醇增强-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中镓铟铊铋[J]. 冶金分析, 2014, 34(3): 13-18.
- [19] 韩丽荣, 李冰, 马新荣. 乙醇增强-电感耦合等离子体质谱法直接测定地质样品中碲[J]. 岩矿测试, 2003(2): 98-102.
- [20] 李丽君, 薛静. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定高岭土中 10 种微量元素[J]. 岩矿测试, 2022, 41(1): 22-31.
- [21] 赵小龙, 燕娜, 侍金敏, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定镍精矿中 Ga、Ge、Se、Cd、In、Te、La 和 Tl[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(9): 1031-1035.
- [22] 鲁海妍, 谢海东, 胡兰基, 等. 湿法消解-电感耦合等离子体质谱法测定多金属矿中碲[J]. 桂林理工大学学报, 2023, 43(2): 211-217.
- [23] 李晓敬, 边朋沙, 金倩, 等. 高压微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中分散元素镓铟铊铋[J]. 冶金分析, 2019, 39(4): 38-44.
- [24] 张玮玮, 蒋俊平, 李浩, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中稀土元素条件优化[J]. 岩石矿物学杂志, 2021, 40(3): 605-613.
- [25] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析: 第一分册[M]. 4 版. 北京: 地质出版社, 2011: 749-751.
- [26] 武汉大学. 分析化学: 下册[M]. 6 版. 北京: 高等教育出版社, 2018: 151-155.
- [27] 中华人民共和国国土资源部. 区域地球化学样品分析方法: DZ/T 0279. 18—2016[S]. 北京: 中国地质出版社, 2016.
- [28] 中华人民共和国地质矿产部. 铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法: GB/T 14353. 17—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [29] 中华人民共和国国土资源部. 地质矿产实验室测试质量管理规: DZ/T 0130—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

Determination of Dispersed Elements in Copper Ores by Microwave Digestion and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

XI Xiuli, GAO Yanmin, HAN Fuqiang, WANG Shengjin

(The Ninth Geological Brigade of Hebei Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Xingtai 054000, China)

Abstract: Gallium, indium, cadmium, selenium, tellurium, germanium, thallium and other rare disperse elements are often present in copper deposits, and accurate analysis of these elements is beneficial to comprehensive utilization of minerals. The determination of Ga, Ge, In, Tl, Se, Te and Cd in copper ore by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry was established. The symmetric sample size, acid system, ethanol concentration, microwave digestion work conditions and

mass spectrum interference were optimized. The results show that under optimized conditions, the linear correlation coefficient of the calibration curve is greater than 0.999 5, and the detection limit is 0.002~0.19 $\mu\text{g/g}$. The relative standard deviations (RSD, $n=6$) are 2.63%~13.84%, and the standard recoveries are 90.4%~110.6%. The method is accurate and reliable, and the results are consistent with the standard method.

Key words: copper ore; scattered elements; microwave digestion; ethanol concentration; inductively coupled plasma mass spectrometry

欢迎订阅 2024 年《湿法冶金》

《湿法冶金》(双月刊)创刊于 1982 年,全国中文核心期刊,由中国核工业集团有限公司主管、核工业北京化工冶金研究院主办,主要内容涉及有色金属、稀有金属、稀散金属、稀土金属、贵金属的选矿及湿法冶金工艺,相关材料(萃取剂、离子交换树脂、吸附剂、絮凝剂等)的合成工艺,冶金过程自动控制系统,设备及仪器仪表的研发技术,分析测试方法,三废治理、二次资源综合回收流程,是一本湿法冶金技术综合性刊物,可供相关科研、设计、生产人员及高校师生参阅。

《湿法冶金》国内统一连续出版物号 CN 11-3012/TF,国际标准连续出版物号 ISSN 1009-2617,广告发布登记为京通市监广登字 20190002 号,由《湿法冶金》编辑部编辑出版。2024 年定价 15.00 元/期,全年 90.00 元,全国各地邮局均可订阅,邮发代号 80-181。编辑部常年办理订刊业务。

通信地址:北京市通州区九棵树 145 号《湿法冶金》编辑部

邮政编码:101149

开户银行:工行北京九棵树支行

开户名:核工业北京化工冶金研究院

账号:0200 0498 0900 8800 221(汇款备注:《湿法冶金》订刊费)

联系电话:010-51674124,51675321

电子邮箱:shifayejin@163.com

投稿网址:<https://sfyj.cbpt.cnki.net>

广告联系:13911227093(陈先生)

