

王小强, 夏辉, 秦九红, 等. 过氧化钠碱熔 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定多金属矿中的锡钨钛等主次量成分[J]. 岩矿测试, 2017, 36(1): 52 - 58.

WANG Xiao-qiang, XIA Hui, QIN Jiu-hong, et al. Determination of Sn, W, Ti and Other Elements in Polymetallic Ore by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry with Sodium Peroxide Fusion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1): 52 - 58. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2017.01.008]

## 过氧化钠碱熔 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定多金属矿中的锡钨钛等主次量成分

王小强<sup>1,2</sup>, 夏辉<sup>1,2</sup>, 秦九红<sup>1,2</sup>, 王书勤<sup>1,2</sup>, 杨惠玲<sup>1,2</sup>, 宋志敏<sup>1,2</sup>, 杜天军<sup>1,2</sup>

(1. 河南省有色金属地质勘查总院, 河南 郑州 450052;

2. 河南省有色金属深部找矿勘查技术研究重点实验室, 河南 郑州 450052)

**摘要:** 准确、快速测定多金属矿中的主次量成分,对矿产资源的综合利用具有十分重要的意义,但针对锡、钨、钛三种元素等难以被酸溶解的元素,选择适宜的样品前处理方法和电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)技术结合起来,有利于提高准确度和测试效率。本文以过氧化钠为熔剂,样品经高温熔融,盐酸+酒石酸+过氧化氢混合酸提取,结合内标法建立了测定多金属矿中铜铅锌以及锡钨钛等15个主次量成分的分析方法。实验优化了各元素的分析谱线和背景校正模式,系统研究了坩埚、熔剂的选择、铝元素和内标元素的影响,获得方法检出限为7~995 μg/g,加标回收率为90.3%~105.0%,精密度(RSD, n=12)为0.8%~6.6%。本方法针对5种不同类型的典型多金属矿,具有不分矿种、前处理步骤相同、多成分同时测定和测试范围宽(40 μg/g~25%)的技术特点,尤其对于矿种类型不确定、测定范围在百分含量以上的多金属矿具有优势。

**关键词:** 多金属矿; 锡钨钛; 过氧化钠碱熔; 电感耦合等离子体发射光谱法; 内标法

**中图分类号:** O657.31; O614.432; O614.613; O614.411

**文献标识码:** B

多金属矿是泛指以铜、铅、锌等有色金属矿床为主,并伴生有其他金属矿物的矿床。这些矿产资源的一个重要特点,就是单一矿种的矿床少,共(伴)生矿床多,成分复杂,常含有铜、铅、锌、钨、钼、锡、钙、镁、硫、磷、锰、钒和钛等<sup>[1]</sup>。准确、快速测定多金属矿中主次量成分的含量,对矿产资源的综合利用具有十分重要的意义。

经典的多金属矿国家标准分析方法包括 GB/T 14352—2010、GB/T 14353—2010、GB/T 15924—2010 等,其中的方法不仅测定过程繁琐,而且测试元素单一、测定范围较窄,不能满足分析要求。近年来,电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)广泛应用于地质样品分析<sup>[2-4]</sup>,在多金属矿中的化学成分分析方面,已有多篇文献报道<sup>[5-17]</sup>,然而,在使用过程中存在

着很大的局限性。例如,盛献臻等<sup>[2]</sup>采用氢氟酸挥硅-过氧化钠熔融-盐酸提取处理地质样品,ICP-OES法测定其中钨、钼、锡,存在过程繁琐、器皿不易清理,测试结果偏低等问题;张宁<sup>[8]</sup>采用碱熔酸化处理样品,ICP-OES法测定矿石中的钨和钼,由于其测试溶液介质为低浓度的盐酸,该方法对于钨的测试稳定性不好;黎香荣等<sup>[14]</sup>采用王水溶样-氢氟酸挥硅-硝酸提取处理样品,ICP-OES法测定多金属矿中钙、镁、铜等主次量元素,该方法不能准确测定亲碱元素钨、钼,而且其他元素测定范围较窄。本课题组<sup>[16]</sup>曾开展了五酸和硝酸微波消解处理样品,ICP-OES法测定多金属矿中多种元素的对比研究,结果表明采用五酸微波消解溶样时间较长,可测定铜、铅、锌、钼、锰、钒,采用硝酸微波消解可测定铜、铅、锌、钼,但由

收稿日期: 2016-03-05; 修回日期: 2016-08-22; 接受日期: 2016-09-15

基金项目: 河南省2016年度“两权价款”地质科研项目(豫招2015-1992-3)

作者简介: 王小强, 硕士研究生, 工程师, 主要从事岩矿测试和光谱分析工作。E-mail: flywangxq@163.com。

于锡、钨、钛3种元素不能完全被酸溶解,两种消解方法均不能准确测定。

本文在已有研究的基础上,选用原有的典型多金属矿样品,持续开展样品前处理试验和测试方法的研究,建立了过氧化钠碱熔,ICP-OES法测定多金属矿中主次量成分的分析方法。方法的创新性在于,针对5种不同类型的典型多金属矿,通过一次完全相同的样品前处理步骤,即可利用ICP-OES法同时测定样品溶液中铜、铅、锌以及包括锡、钨、钛在内的15种成分。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

ICAP 6300 Radial 全谱直读等离子体发射光谱仪(美国 ThermoFisher 公司)。仪器工作条件为:射频功率 1150 W,辅助气(Ar)流量 1.0 L/min,雾化器压力 0.20 MPa,蠕动泵泵速 50 r/min,长波曝光时间 5 s,短波曝光时间 15 s,积分时间 1~20 s,自动积分。高盐雾化器。

高纯氩气(质量分数大于 99.99%)。

氩气加湿器。

AL104 型电子分析天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司)。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

各组分(Cu、Pb、Zn、WO<sub>3</sub>、Mo、Sn、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、MnO、CaO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrO)标准储备溶液:采用高纯或光谱纯试剂配制,各组分浓度均为 1.0000 g/L。

混合标准工作溶液由标准储备溶液逐级稀释配制而成,其中,Cu、MnO、Mo、TiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>3</sub>、Zn、CaO、MgO、SrO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浓度为 0、10、50、100、200 μg/mL,Pb、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浓度为 0、10、25、50、100 μg/mL,Sn浓度为 0、10、50、100、200、250 μg/mL,介质均为 10% 盐酸,混合标准工作溶液保存期一周。

内标溶液:1 μg/mL 的 Eu 溶液,介质为 5% 盐酸,内标溶液经在线三通泵入。

L-酒石酸(阿拉丁,99%)、过氧化钠、盐酸、过氧化氢:均为分析纯。

水:去离子水(电阻率 18 MΩ·cm)。

混合浸提液配制方法:称取 20 g 酒石酸于 3000 mL 烧杯中,加入 800 mL 浓盐酸,加入 50 mL 过氧化氢(30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),加水至 2000 mL,搅匀。

### 1.3 实验方法

准确称取 0.5000 g 样品于 30 mL 高铝坩埚中,

加入 2.0 g 过氧化钠,用玻璃棒搅匀后再加入 1.0 g 过氧化钠覆盖于样品表面。置于已升温至 700℃ 的马弗炉中加热熔融 7~10 min 后,取出坩埚。稍冷后放入装有 50 mL 混合浸提液的 250 mL 烧杯中进行提取,盖上表面皿,待剧烈反应后用温热去离子水洗出高铝坩埚,搅拌下迅速转移至 100 mL 容量瓶中,洗净玻璃棒和烧杯,待溶液完全冷却后定容至刻度,摇匀。抽取上述溶液 5.00 mL 于 25 mL 比色管中,补加 5.00 mL 50% 的盐酸,摇匀,样品空白同上。放置,溶液上部澄清后待 ICP-OES 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 各元素分析谱线选择及扣背景模式

由于多金属矿种类繁多,成分复杂,在选择各元素的分析谱线时必须同时考虑光谱干扰和非光谱干扰(基体干扰)<sup>[7,12,18]</sup>,为了保证较高的灵敏度和尽量宽的线性范围,本方法通过试验对比选择了背景值低、灵敏度高、干扰少的谱线作为分析谱线,见表 1。

表 1 各元素分析谱线及扣背景模式

Table 1 Analytical spectral line and background deduction model for each element

元素	分析谱线 (nm)	扣背景 模式	元素	分析谱线 (nm)	扣背景 模式
Eu	381.967	左、右	Pb	220.353	左、右
Ca	422.673	-	Zn	213.856	左、右
Mg	279.553	-	W	239.709	左
Fe	259.940	-	Mo	202.030	左、右
Mn	257.610	左、右	Sn	189.989	左、右
Ti	336.121	左、右	V	310.231	左、右
P	178.284	左、右	Cr	267.716	左、右
Cu	324.754	右	Sr	407.771	左、右

### 2.2 坩埚的选择

由于多金属矿样品中加入了过氧化钠以使其形成熔融态,因此对碱熔坩埚提出了较高的要求。实验室常用的坩埚有石墨坩埚、瓷坩埚、铁坩埚、镍坩埚、锆坩埚和高铝坩埚<sup>[2]</sup>。理论上,石墨坩埚熔融样品,由坩埚本身引入的样品空白低,熔样似乎应首选石墨坩埚,但在实际工作中,石墨坩埚容易发生底漏和侧漏,造成坩埚损坏和样品损失。瓷坩埚在高温碱熔过程中极易发生损耗,造成坩埚的损坏,不适用于碱熔方法;对于铁坩埚和镍坩埚,虽然两者经常用于碱熔样品,但是本碱熔溶样方法在浸取过程中不是采用热水浸取,而是采用 50 mL 混合浸提液浸取,此浸提液中盐酸浓度达到 40%,酸度非常大。

铁坩埚和镍坩埚容易与酸发生化学反应,对坩埚的损坏非常大,从而也不适用于本方法。锆坩埚也常用于碱熔分解矿石样品,然而,实验发现采用锆坩埚熔样时,内标元素的信号强度下降明显,而且极易造成雾化器的堵塞,因此锆坩埚也不适用于本课题的碱熔方法。致密的高铝坩埚在高温下与熔融态碱和高浓度盐酸只发生微小的反应,可用于多金属矿样品的碱熔。后续试验也证明,使用高铝坩埚熔样,可以满足多金属矿中15个主次量成分的测试要求。

### 2.3 熔剂的选择

分别选择过氧化钠、氢氧化钠+过氧化钠、碳酸钠+硝酸钾、硼砂+碳酸钠四种熔样试剂,选取锡矿石标准物质 GBW07281 和钨矿石标准物质 GBW07284 进行熔剂选择试验,分析结果见表2,结果表明,对于 Cu、MnO、Mo、Pb、TiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Zn、CaO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrO,上述四种试剂结果相差不大;对于 Sn 和 WO<sub>3</sub>,尤其是 Sn,四种熔样试剂对低含量测定结果无明显差异;对于 Sn ≥ 1% 含量的样品,采用氢氧化钠+过氧化钠、碳酸钠+硝酸钾、硼砂+碳酸钠熔样,结果明显偏低,采用过氧化钠熔样,测定结果和标准值吻合较好,主要是因为自然界锡钨矿石一般较难分解<sup>[7]</sup>,采用通常的碱熔试剂很难完全打开其内部结构,Sn 和 WO<sub>3</sub> 不能完全释放出来,致使分析结果偏低。因此,本实验最终确定过氧化钠为最佳熔样试剂。事实上偏硼酸锂也是本

课题选择的熔剂之一,但由于偏硼酸锂高温熔融样品通常需要铂金坩埚,而且温度要在 1000℃ 以上,考虑到经济成本,选择偏硼酸锂作为熔剂,不利于地质样品的批量分析。

### 2.4 高铝坩埚中铝元素的干扰

由于前处理过程采用高铝坩埚高温熔融分解样品,坩埚自身损耗的铝随样品一起进入浸取液中,对于此部分铝的干扰<sup>[9-10]</sup>,本课题组进行了试验。选择标准物质 GBW07281 和 GBW07284 进行碱熔酸化溶解样品,外带三份空白,空白样品处理过程随样品进行,上机测试标准物质各组分含量和空白溶液中铝的含量,三份空白铝的测定值分别为 388 μg/mL、384 μg/mL 和 390 μg/mL,标准物质中各组分的定值与标准值基本吻合。测定结果表明,高铝坩埚溶解下来的铝对待测组分无明显影响。

### 2.5 内标元素的选择

根据内标元素的选择要求<sup>[1,12]</sup>,分别选择钴、铯、铟和铷作为内标元素进行试验,内标溶液的浓度分别为 10、20、20、10 和 1 μg/mL,内标元素钴、铯、铟和铷测定的仪器响应值分别为 7770、2846、1791、2653 和 9681 Cts/S。实验结果表明,铷作为本测定方法的内标元素具有三个优点:一是光谱干扰少;二是铷在 5 种多金属矿中的含量极低,盐分少,仪器信号值高;三是内标溶液浓度低,仅为 1 μg/mL。最终确定铷为内标元素。

表2 熔剂对分析结果的影响

Table 2 Effect of the flux on the determination of elements

元素	GBW07281					GBW07284				
	标准值 (%)	测定值 (%)				标准值 (%)	测定值 (%)			
		过氧化钠 (4 g)	氢氧化钠 + 过氧化钠 (3 g + 1 g)	碳酸钠 + 硝酸钾 (5 g + 2 g)	硼砂 + 碳酸钠 (2 g + 5 g)		过氧化钠 (4 g)	氢氧化钠 + 过氧化钠 (3 g + 1 g)	碳酸钠 + 硝酸钾 (5 g + 2 g)	硼砂 + 碳酸钠 (2 g + 5 g)
Cu	0.26	0.26	0.26	0.27	0.26	0.13	0.13	0.13	0.13	0.12
MnO	1.17	1.16	1.18	1.20	1.22	-	0.61	0.63	0.62	0.62
Mo	0.027	0.029	0.030	0.029	0.034	0.0085	0.0086	0.0081	0.0079	0.0082
Pb	2.72	2.72	2.74	2.74	2.96	0.081	0.083	0.087	0.083	0.078
Sn	4.47	4.49	1.76	1.81	0.18	0.017	0.019	0.020	0.019	0.020
TiO <sub>2</sub>	0.85	0.83	0.82	0.75	0.69	-	0.84	0.85	0.85	0.83
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0.088	0.091	0.095	0.10	-	0.034	0.036	0.035	0.034
WO <sub>3</sub>	0.086	0.089	0.087	0.087	0.096	4.62	4.58	4.16	3.51	3.39
Zn	0.74	0.73	0.73	0.74	0.80	0.032	0.032	0.034	0.035	0.034
CaO	7.73	7.75	7.74	7.75	7.74	-	1.77	1.75	1.72	1.74
MgO	0.99	1.00	0.98	1.01	1.01	-	1.75	1.76	1.69	1.69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.19	34.15	32.32	31.68	25.26	-	8.44	8.47	8.39	8.32
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.25	0.24	0.24	0.26	0.24	-	0.52	0.51	0.51	0.49
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.016	0.016	0.015	0.016	-	0.015	0.015	0.014	0.014
SrO	-	9.65	9.59	9.61	9.61	-	4.08	4.09	4.05	4.04

## 2.6 方法技术指标

### 2.6.1 检出限和测定范围

按本实验方法及在最佳的仪器条件下,对 12 个样品空白进行测定,以测定值的 3 倍标准偏差作为检出限,同时考虑试样的称样量及稀释倍数(0.5000 g 样品定容于 100 mL 容量瓶中,移取 5 mL 分液二次定容于 25 mL 比色管中),稀释因子为 1000,得到方法的检出限,以检出限的 5 倍作为方法的测定下限;在仪器的最佳工作条件下测定标准曲线溶液,在选定的分析元素浓度范围内,标准曲线呈线性,相关系数均为 0.9995 以上,由此确定方法的测定上限。方法的检出限为 7 ~ 995  $\mu\text{g/g}$ ,测试范围为 40  $\mu\text{g/g}$  ~ 25%。可见测试范围明显宽于类似文献[14,17]研究中的结果。

### 2.6.2 准确度和精密度

为验证方法的准确度和精密度,选用国家标准物质 GBW07240 和 GBW07281 按本方法分析步骤独立处理并测定 12 次,计算其相对误差和相对标准偏差,结果见表 3。实验结果表明,准确度和精密度满足地质矿产行业标准 DZ/T 0130—2006 中对各成分的技术要求。

表 3 准确度和精密度试验

Table 3 Accuracy and precision tests of the method

元素	GBW07240				GBW07281			
	标准值 (%)	测定平均值 (%)	相对误差 (%)	RSD (%)	标准值 (%)	测定平均值 (%)	相对误差 (%)	RSD (%)
Cu	0.079	0.084	6.33	2.9	0.26	0.26	0.00	0.8
MnO	0.97	1.01	4.12	3.0	1.17	1.19	1.71	0.8
Mo	0.0004	0.0006	-	2.6	0.027	0.028	3.70	5.7
Pb	0.26	0.27	3.85	3.0	2.72	2.73	0.37	1.0
Sn	0.14	0.14	0.00	3.1	4.47	4.47	0.00	1.2
TiO <sub>2</sub>	0.079	0.080	1.27	5.1	0.85	0.83	-2.35	2.6
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0.006	-	4.9	-	0.088	-	3.6
WO <sub>3</sub>	0.019	0.020	5.26	2.4	0.086	0.088	2.33	4.0
Zn	0.29	0.30	3.45	3.3	0.74	0.73	-1.35	0.8
CaO	37.30	37.41	0.29	3.6	7.73	7.75	0.26	3.1
MgO	1.45	1.43	-1.38	5.0	0.99	1.00	1.01	2.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.79	7.82	0.39	4.7	36.19	34.15	-	6.6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0.034	-	2.6	0.25	0.24	-4.00	1.2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00095	-	-	-	-	0.016	-	1.4
SrO	-	16.50	-	3.7	-	9.65	-	1.8

### 2.6.3 加标回收试验

为进一步验证方法准确度,选用提供标准值较少的国家标准物质 GBW07225 和 GBW07282 进行加标回收试验,分别加入不同量的 15 种元素标准溶液,按本方法进行加标回收试验,结果见表 4(表中

原始量为样品溶液稀释 5 倍后,1 mL 体积内各组分含量;加入量为在 1 mL 体积内加入待测组分的量),各元素的加标回收率为 90.3% ~ 105.0%。

表 4 加标回收试验

Table 4 Recovery tests of the method

元素	GBW07225				GBW07282			
	原始量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	加入量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/mL}$ )	回收率 (%)	原始量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	加入量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/mL}$ )	回收率 (%)
Cu	0.16	0.15	0.307	98.0	3.22	3.00	6.19	99.0
MnO	2.62	3.00	5.64	100.7	4.71	5.00	9.50	95.8
Mo	0.00	0.10	0.097	97.0	0.33	0.20	0.527	98.5
Pb	0.00	0.10	0.099	99.0	28.31	20.00	47.50	96.0
Sn	0.01	0.01	0.020	100.0	12.72	10.00	22.62	99.0
TiO <sub>2</sub>	97.5	100	197	99.5	3.76	3.00	6.78	100.7
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.63	3.00	5.65	100.7	0.55	0.50	1.04	98.0
WO <sub>3</sub>	0.02	0.02	0.041	105.0	0.18	0.20	0.383	101.5
Zn	0.03	0.04	0.069	97.5	9.07	10.00	18.87	98.0
CaO	74.8	75	152	102.9	182	180	360	98.9
MgO	61.8	65	126	98.8	16.09	15.00	31.80	104.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	365	300	636	90.3	342	300	615	91.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.21	1.00	2.22	101.0	1.56	1.50	3.10	102.7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.15	0.30	100.0	0.10	0.10	0.20	100.0
SrO	286	250	513	90.8	89.3	100	182	92.7

## 3 实际样品分析

选取云南马关锡钨多金属矿(L-31 和 L-40)、河南洛宁铅锌多金属矿(N-01 和 N-02)、内蒙毛登钼铜多金属矿(M-10 和 M-12)、河南嵩县钼铅多金属矿(A-10 和 A-16)和河南西簧钒多金属矿(X-03 和 X-08)有代表性样品各 2 个,采用本方法和传统化学方法(原子吸收光谱法、分光光度法、容量法、重量法)分别测定。其中 Cu、Pb、Zn、CaO、MgO、MnO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量小于 5% 采用原子吸收光谱法,含量大于 5% 采用容量法;WO<sub>3</sub>、Mo 含量小于 5% 采用分光光度法,含量大于 5% 采用重量法;Sn、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量小于 1% 采用分光光度法,含量大于 1% 采用容量法;Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量小于 5% 采用分光光度法,含量大于 5% 采用容量法;TiO<sub>2</sub> 采用分光光度法;SrO 采用原子吸收光谱法。结果见表 5,数据表明测定值与传统化学分析的结果吻合较好。

## 4 结论

本研究采用过氧化钠碱熔-混合酸提取前处理样品,与 ICP-OES 仪器相结合分析多金属矿,可一次性同时测定 15 种主次量成分,有利于大批量、多成分的分析测试,与同类研究相比,有效地拓宽了多金属矿中化学成分的测试范围,得到了比较理想的

表5 不同样品分析方法测定结果比较

Table 5 Comparison of the analytical results with different methods

样品 编号	方法	含量(%)														
		Cu	MnO	Mo	Pb	Sn	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	Zn	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO
A-10	化学法	0.005	0.19	0.038	0.076	0.012	0.54	0.032	0.015	0.029	6.32	1.86	5.81	0.18	0.025	1.49
	本法	0.005	0.18	0.039	0.075	0.010	0.54	0.033	0.018	0.028	6.35	1.87	5.79	0.17	0.026	1.47
A-16	化学法	0.005	0.21	0.11	0.38	0.008	0.38	0.048	0.011	0.055	7.93	2.38	6.31	0.11	0.063	1.23
	本法	0.006	0.22	0.10	0.38	0.005	0.37	0.049	0.014	0.056	7.95	2.41	6.33	0.10	0.064	1.22
L-31	化学法	0.052	0.98	0.003	0.022	0.31	0.78	0.12	0.023	0.31	9.64	1.01	11.73	0.28	0.075	0.037
	本法	0.052	0.98	0.001	0.023	0.30	0.77	0.12	0.023	0.32	9.60	1.02	11.69	0.28	0.074	0.033
L-40	化学法	0.060	0.54	0.006	0.008	0.12	0.66	0.067	0.17	0.069	7.72	3.63	13.87	0.26	0.096	0.005
	本法	0.059	0.54	0.007	0.010	0.12	0.65	0.068	0.16	0.068	7.77	3.59	13.99	0.25	0.094	0.007
M-10	化学法	0.016	0.081	0.045	0.003	0.050	0.53	0.019	0.011	0.061	1.28	1.74	6.21	0.11	0.13	0.005
	本法	0.016	0.080	0.044	0.002	0.051	0.55	0.020	0.013	0.061	1.30	1.77	6.18	0.10	0.12	0.006
M-12	化学法	0.013	0.069	0.061	0.003	0.046	0.59	0.022	0.012	0.063	1.76	2.05	5.75	0.10	0.037	0.007
	本法	0.014	0.070	0.059	0.002	0.046	0.58	0.023	0.015	0.060	1.74	2.08	5.72	0.10	0.036	0.005
N-01	化学法	0.055	1.13	0.003	0.79	0.010	0.20	0.018	0.001	0.39	3.97	2.39	8.67	0.059	0.081	0.015
	本法	0.054	1.10	0.001	0.81	0.008	0.19	0.015	0.005	0.38	4.01	2.41	8.72	0.060	0.078	0.012
N-02	化学法	0.32	0.81	0.003	8.47	0.008	0.14	0.015	0.015	1.44	1.41	1.34	6.51	0.025	0.12	0.003
	本法	0.32	0.91	0.001	8.50	0.010	0.13	0.011	0.013	1.42	1.39	1.36	6.48	0.020	0.12	0.006
X-03	化学法	0.007	0.019	0.001	0.003	0.008	0.57	0.11	0.004	0.024	3.01	1.64	4.82	0.25	0.53	0.021
	本法	0.006	0.020	0.002	0.006	0.005	0.58	0.12	0.006	0.025	2.97	1.67	4.88	0.24	0.55	0.028
X-08	化学法	0.025	0.021	0.004	0.003	0.003	0.29	1.03	0.009	0.043	0.82	0.36	5.52	0.39	1.02	0.082
	本法	0.026	0.020	0.004	0.002	0.007	0.30	1.01	0.006	0.042	0.82	0.37	5.56	0.40	0.99	0.080

实验结果,测试范围为 40 μg/g ~ 25%。

该方法由于采用高铝坩埚熔样,仍然无法准确测定多金属矿中的常量组铝,此外,通常制备的溶液需要稀释后才能上机分析,对于低含量组分的测定误差较大。下一步,课题组将开展坩埚的选择试验,结合 ICP-MS 分析技术扩大研究的测试范围,建立以 ICP-OES 测定多金属矿中主次量成分和 ICP-MS 测定痕量成分的技术体系。

### 5 参考文献

[1] 岩石矿物分析编委会编著. 岩石矿物分析(第四版第三分册)[M]. 北京:地质出版社,2011.  
The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (Fourth Edition; Volume III) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011.

[2] 盛献臻,张汉萍,李展强,等. 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.  
Sheng X Z, Zhang H P, Li Z Q, et al. Simultaneous determination of minor tungsten, tin and molybdenum in geological samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(4): 383-386.

[3] Kazuya A, Mitsuru E. Accurate determination of trace amounts of phosphorus in geological samples by

inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with ion-exchange separation [J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 779(5): 8-13.

[4] 张微,张丽微,艾倩娇,等. ICP-OES 法同时测定地质样品中 Cu-Pb-Zn-Sc-Mo[J]. 矿物学报,2013,33(4):521-524.  
Zhang W, Zhang L W, Ai Q J, et al. Simultaneous determination of Cu-Pb-Zn-Sc-Mo in the geological samples with inductively coupled plasma optical emission spectrometer [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2013, 33(4): 521-524.

[5] 王松君,常平,王璞珺,等. ICP-AES 法测定方铅矿中多元素的方法研究[J]. 分析试验室,2007,26(3):39-42.  
Wang S J, Chang P, Wang P J, et al. Study on determination of multi-elements in galena by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007, 26(3): 39-42.

[6] 袁秀茹,谈建安,王建波,等. ICP-AES 法测定铜镍矿、铅锌矿中铜、镍、铅、锌、钴[J]. 分析测试技术与仪器,2009,15(1):47-50.  
Yuan X R, Tan J A, Wang J B, et al. Determination of copper, nickel, lead, zinc and cobalt in copper-nickel ore and lead-zinc ore by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Analysis and Testing

- Technology and Instruments,2009,15(1):47-50.
- [7] 吕振生,赵庆令,李清彩,等.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.  
Lü Z S,Zhao Q L,Li Q C, et al. Determination of eight components in tungsten ore by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2010,30(9):47-50.
- [8] 张宁.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定矿石中的钨钼[J].冶金分析,2010,30(10):25-28.  
Zhang N. Determination of tungsten and molybdenum in ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2010,30(10):25-28.
- [9] 马生凤,温宏利,李冰,等.微波消解-耐氢氟酸系统电感耦合等离子体发射光谱法测定铌钽矿中的铌和钽[J].岩矿测试,2016,35(3):271-275.  
Ma S F,Wen H L,Li B, et al. Determination of Nb and Ta in Nb-Ta ore by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with a combined microwave digestion hydrofluoric acid-resistant system [J]. Rock and Mineral Analysis,2016,35(3):271-275.
- [10] 卢彦,冯勇,李刚,等.酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法测定密西西比型铅锌矿床矿石中的铅[J].岩矿测试,2015,34(4):442-447.  
Lu Y,Feng Y,Li G, et al. Determination of lead in Mississippi Valley-type ore by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry after acid digestion [J]. Rock and Mineral Analysis,2015,34(4):442-447.
- [11] 马生凤,温宏利,马新荣,等.四酸溶样-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁、铜、锌、铅等硫化物矿石中22个元素[J].矿物岩石地球化学通报,2011,30(5):566-571.  
Ma S F,Wen H L, Ma X R, et al. Determination of 22 elements in iron, copper, zinc and lead sulphide ores by ICP-AES with four acids digestion [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry,2011,30(5):566-571.
- [12] 孙朝阳,何颖婷,戴雪峰,等.密闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钼矿石中钼和铜[J].理化检验(化学分册),2011,47(11):1299-1304.  
Sun C Y, He Y T, Dai X F, et al. ICP-AES determination of molybdenum and copper in molybdenum ores with acid dissolution of sample in closed vessel [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis),2011,47(11):1299-1304.
- [13] 韦新红,陈永欣,黎香荣,等.微波消解-等离子体原子发射光谱法测定3种铅锌矿物中的10种组分[J].广西科学院学报,2012,28(3):194-196.  
Wei X H, Chen Y X, Li X R, et al. Determination of 10 components in lead ore, lead concentrates and lead-zinc ore using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry and microwave-assisted digestion [J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences,2012,28(3):194-196.
- [14] 黎香荣,陈永欣,刘顺琼,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定多金属矿中的主次量元素[J].冶金分析,2012,32(8):38-41.  
Li X R, Chen Y X, Liu S Q, et al. Determination of major and minor elements in polymetallic ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2012,32(8):38-41.
- [15] 闵国华,张庆建,刘稚,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铅矿、锌矿和铅锌矿中杂质元素[J].冶金分析,2014,34(5):51-55.  
Min G H, Zhang Q J, Liu Z, et al. Determination of impurity elements in lead ore, zinc ore and lead-zinc ore by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2014,34(5):51-55.
- [16] 夏辉,王小强,杜天军,等.五酸和硝酸微波消解法结合ICP-OES技术测定多金属矿中多种元素的对比研究[J].岩矿测试,2015,34(3):297-301.  
Xia H, Wang X Q, Du T J, et al. Determination of multi-elements in polymetallic ores by ICP-OES with mixed acids and nitric acid microwave digestion [J]. Rock and Mineral Analysis,2015,34(3):297-301.
- [17] 王干珍,汤行,叶明,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定含碳质钒矿石中硅铝铁钒磷[J].冶金分析,2016,36(5):30-34.  
Wang G Z, Tang X, Ye M, et al. Determination of silicon, aluminum, iron, vanadium and phosphorus in carbon-bearing vanadium ore by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2016,36(5):30-34.
- [18] 赵君威,梅坛,鄢国强,等.电感耦合等离子体原子发射光谱分析中的光谱干扰及其校正的研究进展[J].理化检验(化学分册),2013,49(3):364-369.  
Zhao J W, Mei T, Yan G Q, et al. Recent progress of researches on spectral interference and its correction in ICP-AES analysis [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis),2013,49(3):364-369.

# Determination of Sn, W, Ti and Other Elements in Polymetallic Ore by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry with Sodium Peroxide Fusion

WANG Xiao-qiang<sup>1,2</sup>, XIA Hui<sup>1,2</sup>, QIN Jiu-hong<sup>1,2</sup>, WANG Shu-qin<sup>1,2</sup>, YANG Hui-ling<sup>1,2</sup>,  
SONG Zhi-min<sup>1,2</sup>, DU Tian-jun<sup>1,2</sup>

(1. General Institute for Nonferrous Metals and Geological Exploration of Henan Province, Zhengzhou 450052, China;

2. Key Laboratory of Deep Ore-prospecting Technology Research for Non-ferrous Metals of Henan Province, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** For tin, tungsten, titanium and other elements not easily digested by acid, a suitable sample preparation method combined with Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) can help to improve the accuracy and efficiency. Polymetallic ore samples were melted with  $\text{Na}_2\text{O}_2$  and then extracted by mixed leaching solution (hydrochloric acid-tartaric acid-hydrogen peroxide). 15 major and minor elements including Cu, Pb, Zn, Sn, W and Ti were determined by ICP-OES using an internal standard method. The analytical lines of analyzed elements and the correction mode of the background were optimized. The effect of crucible contamination, solvent, Al and internal standard element on the results were systematically studied. The method has detection limits of 7–995  $\mu\text{g/g}$ , recoveries of 90.3%–105.0% (in Table 4), and relative standard deviations (RSD,  $n = 12$ ) of 0.8%–6.6% (in Table 3) by the standard addition method. For five different types of polymetallic ores, the method has a wide test range (40  $\mu\text{g/g}$  to 25%).

**Key words:** polymetallic ore; Sn-W-Ti; sodium peroxide fusion; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry; internal method