

张洁, 阳国运. 树脂交换分离-电感耦合等离子体质谱法测定铅锌矿中钨钼锡锗硒碲[J]. 岩矿测试, 2018, 37(6): 657-663.
ZHANG Jie, YANG Guo-yun. Determination of Tungsten, Molybdenum, Tin, Germanium, Selenium and Tellurium in Lead-Zinc Ore by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Resin Exchange Separation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6): 657-663.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201803250028】

树脂交换分离-电感耦合等离子体质谱法测定铅锌矿中钨钼锡锗硒碲

张洁, 阳国运

(广西壮族自治区地质矿产测试研究中心, 广西南宁 530023)

摘要: 铅锌矿常与硫化矿共生形成复合多金属矿床, 其中伴生有益元素的含量对矿床的综合利用评估有重要的参考意义。在目前常用方法中, 钨钼锡锗硒碲主要采用分组或单独熔矿和测试的方法, 操作强度大、分析效率低, 且高含量铜、铅和含量高于 $1 \mu\text{g/g}$ 的硒分别干扰钨钼和碲的测定。本文采用过氧化钠碱熔, 提取后加入 0.8% 柠檬酸溶液络合钨、钼、锡形成金属复合物, 以 8~9 g 阳离子树脂交换分离高含量钠盐和铜、铅、锌、铁等主量元素, 采用动能歧视模式以铷、硼为内标用电感耦合等离子体质谱仪同时测定钨钼锡锗硒碲的含量。经树脂处理后, 铜铅锌铁的去除率均高于 96%, 在测定介质中实际浓度为 $0.192 \text{ ng/mL} \sim 1.28 \mu\text{g/mL}$, 基本消除了主量元素的干扰。各待测元素工作曲线相关系数为 $0.9994 \sim 0.9999$, 优于阳离子树脂处理前的 $0.9923 \sim 0.9992$ 。经标准物质验证, 各元素测定相对误差为 $-8.33\% \sim 7.00\%$, 加标回收率为 $94.9\% \sim 107.5\%$, 相对标准偏差 (RSD, $n=8$) 小于 8%。该方法在样品前处理环节将主量干扰元素从溶液体系中分离, 优化了测定介质, 实现了铅锌矿中多元素的准确快速测定。

关键词: 铅锌矿; 过氧化钠熔融; 阳离子树脂分离; 电感耦合等离子体质谱法

要点:

- (1) 采用过氧化钠碱熔使铅锌矿中多元素同时分解完全。
- (2) 以阳离子树脂交换分离钠盐及铜、铅、锌和铁降低基体效应和主量元素干扰。
- (3) 建立钨、钼、锡、锗、硒、碲的溶液体系共存和 ICP-MS 同时测定技术。

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** B

铅锌矿石多以硫化矿共生, 或与其他金属共生, 组成复合多金属硫化矿床。矿物中伴生的钨、钼、锡、锗、硒、碲等有益组分的含量对矿床的综合评价和矿产工业开发及利用具有重要意义^[1]。

对于铅锌矿石的分析, 在国家标准方法 GB/T 14353—2014 中, 钨和钼采用氢氟酸-硝酸-高氯酸体系进行样品分解, 以电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定, 当溶液中共存的铜含量 $>5\%$ 或铅含量 $>10\%$ 时, 对钨、钼的测定分别产生不同程度的正、负干扰, 该方法通过在标准溶液中等量补偿干扰

元素的方式扣除测定干扰。各类地质样品中锡的含量常低于 $10 \mu\text{g/g}$, 可采用固体粉末发射光谱法测定^[2], 但铅锌矿的含硫量高, 采用电火花激发时易引起样品飞溅跳样; 王铁等^[3]采用 5 种混合酸消解锰铁中的痕量锡, 但针对铅锌矿中难熔锡石矿物的分解效果难以保证。国家标准方法中, 锗和硒分别以氢氟酸-硝酸-硫酸和碳酸钠-氧化锌进行样品分解, 均采用原子荧光光谱法测定, 此溶液体系中共存的高含量铅 (320 mg/L 以上) 干扰锗的测定, 而硒采用半熔法-沸水提取的前处理方法使进入测定体

收稿日期: 2018-03-25; 修回日期: 2018-06-27; 接受日期: 2018-08-10

作者简介: 张洁, 硕士, 工程师, 从事岩石矿物无机分析。E-mail: 402831171@qq.com。

系的主量金属元素大幅度减少,基本消除了干扰。碲元素的丰度低,熔矿后通常需要分离富集,刘正等^[4]采用萃取法进行样品预处理,以石墨炉原子吸收光谱法测定碲的含量。国家标准中采用共沉淀分离的方法,当硒含量高于 $1\ \mu\text{g/g}$ 时可能干扰碲的测定。可见现有分析方法中,对铅锌矿有用组分进行综合评价时各元素采用分组或单独溶矿和测定的方式,多元素无法同时分析,操作强度大、效率低,且存在不可避免的主量元素干扰,影响了分析的准确度和精密度。

采用ICP-MS测定铅锌矿中的6种伴生元素,研究人员通常采用混酸分组处理样品。为了确保难熔元素锡完全分解,王佳翰等^[5]同时使用硫酸和高氯酸高温冒烟消解,再以硝酸 180°C 复溶样品同时测定钨、钼、锡,样品处理时间长;非金属硒、碲含量较低,且易受主量元素干扰,陈波等^[6]采用乙醇介质提高硒、碲的分析灵敏度。现有的熔矿和测定方法难以兼顾6种元素的同时、准确测定。本研究采用碱熔体系,熔矿后加入阳离子树脂交换分离钠盐,同时将造岩元素钾、铁、铝等及主量元素铅、锌从测定体系中分离,有效减小基体效应和矿石中铅的干扰,建立了以ICP-MS测定铅锌矿中的钨、钼、锡、锆、硒、碲的方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

iCAP Q型电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoFisher公司),主要工作参数如下:测定模式为KED模式;RF功率 $1150\ \text{W}$;等离子气流量 $15.0\ \text{L/min}$;辅助气流量 $1.0\ \text{L/min}$;雾化气流量 $1.0\ \text{L/min}$;进样泵流速为 $30\ \text{r/min}$;进样冲洗时间 $20\ \text{s}$;扫面方式为跳峰;单元素积分时间为 $1\ \text{s}$ 。

1.2 主要试剂

过氧化钠、三乙醇胺、柠檬酸为分析纯,三乙醇胺、柠檬酸作为络合剂使用。

柠檬酸溶液:浓度为 0.8% ,溶剂为水。

732型阳离子交换树脂:在交联为 7% 的苯乙烯-二乙烯共聚体上带磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)的阳离子交换树脂。

铋(GSB04-1746-2004)、镉(GSB04-1745-2004)、硼(GSB04-1716-2004)、磷(GSB04-1741-2004)单元素标准储备溶液:浓度为 $1000\ \mu\text{g/mL}$,

碘(GSB05-1137-1999)单元素标准溶液:浓度为 $100\ \mu\text{g/g}$ 。以上单元素标准储备溶液均由国家有色金属及电子材料分析测试中心定值,逐级稀释后配制成实验用内标液,铋、镉浓度为 $0.5\ \mu\text{g/mL}$,硼、磷、碘浓度为 $1.0\ \mu\text{g/mL}$ 。

实验用水为超纯水(电阻率 $18.0\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.3 实验方法

1.3.1 实验样品

实验样品为铜铅锌矿石标准物质,与实际样品具有相近的基体组成和主量元素含量。包括:GBW07170为西藏自治区地质矿产勘查开发局中心实验室研制的铜、铅矿石成分分析标准物质;GBW07164和GBW07167为中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制的富铜(银)矿石和铅精矿成分分析标准物质;BY0110-1为云南锡业公司研制的锌精矿成分分析标准物质,矿物类型为氧化矿;GBW07234和GBW07235为湖北地质实验研究所研制的铜矿石和铅矿石成分分析标准物质。

1.3.2 样品处理

称取待测矿样 $0.4000\ \text{g}$ 于刚玉坩埚中,用塑料勺加入 $2.0\ \text{g}$ 过氧化钠,坩埚置于预热至 500°C 的耐火板上放置 $5\ \text{min}$,再转移到升温至 500°C 的马弗炉中,升温至 750°C ,保温 $10\ \text{min}$,取出后冷却至约 100°C ,坩埚放入 $100\ \text{mL}$ 聚四氟乙烯烧杯中,加入 $80\ \text{mL}$ 热水(约 80°C)提取,加入 $2\ \text{mL}$ 三乙醇胺,加入 $0.5\ \mu\text{g/mL}$ 铋内标溶液 $5.00\ \text{mL}$,搅拌均匀,取出坩埚,冷却后定容于 $100\ \text{mL}$ 容量瓶中,得待测液。

1.3.3 测定液制备

搅拌过程中移取 $10.0\ \text{mL}$ 待测液于 $50\ \text{mL}$ 聚四氟乙烯坩埚中,加入 0.8% 柠檬酸溶液 $8\ \text{mL}$,摇匀,再加入 $8\sim 9\ \text{g}$ 阳离子树脂,摇匀后于回旋振荡器上以振速 $150\sim 160\ \text{r/min}$ 振荡 $15\ \text{min}$,充分离子交换,加入 $8\ \text{mL}$ 水,继续于振荡器上振荡 $20\ \text{min}$ 后,定容于 $50\ \text{mL}$ 容量瓶中,得测定液。

1.3.4 标准工作溶液的配制

在 $100\ \text{mL}$ 容量瓶中加入逐级稀释后的钨、钼、锡、锆、硒、碲标准溶液,加入 $2.0\ \text{g}$ 过氧化钠、内标溶液 $5.00\ \text{mL}$ (内标元素浓度 $\text{Re}:0.5\ \mu\text{g/mL}$; $\text{B}:1.0\ \mu\text{g/mL}$)和 $2\ \text{mL}$ 三乙醇胺,定容,摇匀,配制成钨、钼、锡、锆、硒、碲的混合标准曲线溶液,随同样品待测液(1.3.2节)制备成工作曲线溶液。各元素浓度见表1。

表1 钨钼锡锗硒碲标准工作溶液

Table 1 Standard working solution of tungsten, molybdenum, tin, germanium, selenium and tellurium

混合标准 溶液系列	浓度(ng/mL)					
	W	Mo	Sn	Ge	Se	Te
S ₀	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S ₁	4.0	10.0	4.0	2.0	2.0	1.0
S ₂	8.0	20.0	8.0	4.0	4.0	2.0
S ₃	20.0	50.0	20.0	10.0	10.0	5.0
S ₄	40.0	100.0	40.0	20.0	20.0	10.0
S ₅	80.0	200.0	80.0	40.0	40.0	20.0
S ₆	120.0	400.0	120.0	60.0	60.0	30.0
S ₇	200.0	1000.0	200.0	100.0	100.0	50.0

2 结果与讨论

2.1 溶矿方式的选择

多元素系统分析中,对熔矿方式的选择要优先考察矿物晶格稳定的难熔元素的熔矿完全程度。6种待测元素中钨、钼、锗^[7]、硒、碲^[8]可采用高氯酸(硫酸)-硝酸-氢氟酸-(盐酸)以敞开酸溶的方式进行样品分解,样品分解效果好,但采用敞开酸溶法进行锡矿石元素分析时存在矿物分解不完全的风险,且方法适用矿种范围窄^[9]。高压封闭酸溶的方式使锡消解完全,但需增压和延长样品消解时间^[10],造成溶矿效率低且无法大批量处理样品。

对于含锡石的难溶铅锌矿石,采用过氧化钠熔融可以使样品分解完全。但碱性熔剂引入了大量盐类物质和基体组分,并含有一定量的金属、非金属杂质,造成分析空白偏高。本法通过将熔剂过筛(10目)、混匀、固定熔剂加入量的方式使空白值保持一致。

2.2 测定介质及基体去除

经过氧化钠熔融,样品溶液体系中的总固体溶解量(TDS)较高(大于0.5%),并通过进样系统沉积于采样锥、截取锥和离子透镜,影响ICP-MS测

试的稳定性^[11]。其中高含量的钠盐将吸收等离子体电离能,降低中心通道的温度,对待测元素产生电离抑制。

在测定液中加入的柠檬酸,通过N或O电负性较强的阴离子作用于钨、钼、锡金属阳离子中心形成稳定的复合物;锗、硒和碲在强碱性溶液中分别以锗酸根(GeO_3^{2-})、硒酸根(SeO_4^{2-})、碲酸根($\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}$)的形式存在。强酸型阳离子树脂中的 H^+ 在溶液中与 Na^+ 发生交换,降低了盐类浓度^[12],使溶液由强碱性逐渐转化为弱酸性,离子交换后的溶液 $\text{pH} = 4 \sim 5$;同时使造岩元素铁、铝、钙、镁以及基体元素从溶液中分离,减少了基体干扰。三乙醇胺、柠檬酸作为络合剂,有助于铁、铝元素的交换,使溶液澄清。

选取标准物质GBW07170、GBW07167和BY0110-1,考察主量元素铜、铅、锌、铁的去除情况,表2中的数据表明,按照本实验方法处理各主量元素的去除率均高于96%,这些主量元素在测定介质中的实际浓度为 $0.192 \text{ ng/mL} \sim 1.28 \text{ } \mu\text{g/mL}$,对待测元素的干扰可基本忽略。

2.3 质谱分析条件

2.3.1 内标元素的选择和加入

选择铯、铷及离子行为与待测元素相近的硼、磷、碘元素(在碱性溶液中以阴离子形式存在)进行内标试验。这些内标元素与待测元素钨、钼、锡、锗、硒、碲的第一电离电位范围为 $7.460 \sim 10.486 \text{ eV}$ 与 $7.099 \sim 9.752 \text{ eV}$ 。按照金属和非金属元素进行分组内标试验,分次考察不同仪器条件和不同时间下钨、钼、锡、锗、硒、碲与内标元素的计数值之比,计算各元素测定值的相对标准偏差(RSD, $n \geq 20$),试验结果如表3。

在各类地质样品中,铯、铷、碘元素的含量普遍低于 $10 \text{ } \mu\text{g/g}$,而磷的自然丰度均高于 $100 \text{ } \mu\text{g/g}$ 。铯与钨钼锡锗、硼与硒碲的多次测定的相对标准偏

表2 主量元素去除试验

Table 2 Removal tests of the principal components

标准物质 编号	Cu			Pb			Zn			Fe		
	认定值 (%)	实测含量 (%)	去除率 (%)	认定值 (%)	实测含量 (%)	去除率 (%)	认定值 (%)	实测含量 (%)	去除率 (%)	认定值 (%)	实测含量 (%)	去除率 (%)
GBW07170	12.59	1.28×10^{-3}	99.99	2.24	8×10^{-5}	99.99	1.21	8×10^{-5}	99.99	-	8×10^{-3}	-
GBW07167	0.028	9.6×10^{-4}	96.57	57.1	8×10^{-2}	99.86	3.3	1.84×10^{-3}	99.94	12	0.16	98.67
BY0110-1	0.135	2.4×10^{-5}	99.98	0.35	3.44×10^{-3}	99.02	42.98	8.24×10^{-4}	99.99	-	7.2×10^{-3}	-

注:“-”表示该元素无定值或其去除率无法计算。

差均低于2.5%,测试相关性优于铯、磷和碘内标元素。同时考虑到碘的氢化物可能对碲产生质谱干扰,本实验最终以铯和硼分别作为金属和非金属元素的内标元素。

表3 内标元素选择试验

Table 3 Selection tests of internal standards

内标元素	对应待测元素	RSD(%)	各类样品中内标元素含量范围
Re	W、Mo、Sn、Ge	0.92~2.20	铅锌矿石:0.24~3.5 μg/g 土壤样品:0.074~0.53 ng/g
Rh	W、Mo、Sn、Ge	1.03~3.55	贵金属矿石:0.017~22 ng/g
B	Se、Te	1.66~2.43	土壤样品:4.6~155 μg/g
P	Se、Te	3.68~4.94	土壤样品:140~1490 μg/g
I	Se、Te	3.93~5.81	土壤样品:0.3~2.9 μg/g

注:各元素大致含量范围参考国家一级标准物质定值。

2.3.2 质谱干扰

质谱常见干扰包括同量异位素的干扰和多原子离子复合物(氢、氧、氩复合物等)的干扰^[13]。在本方法中,同量异位素干扰如⁷⁴Se对⁷⁴Ge的干扰、氩气中的杂质⁸²Kr对⁸²Se的测定干扰;而多原子离子复合物的干扰包括¹⁸²W受¹H¹⁸¹Ta的干扰,⁹⁵Mo受⁴⁰Ar⁵⁵Mn的干扰,¹¹⁸Sn可能受到¹⁶O¹⁰²Ru和¹²C¹⁰⁶Pd的干扰,铁氧化物⁵⁸Fe¹⁶O和镍氧化物⁵⁸Ni¹⁶O干扰⁷⁴Ge的测定,⁶⁶Zn¹⁶O干扰⁸²Se的测定,¹²⁸Te可能受到¹H¹²⁷I的干扰。

对同量异位素的干扰在线校正,选择干扰元素的异质同位素进行定量测定,根据干扰元素同位素的丰度比计算干扰系数,采用数学公式校正的方法,仪器自动对干扰进行扣除,干扰校正方程见表4。多原子离子复合物的干扰较为复杂,且氩复合物的干扰难以避免,在测定时选择动能歧视(KED)模式^[14],同时加入强酸性阳离子树脂交换去除溶液中大部分的稀土元素、Fe³⁺、Ni²⁺、Mn²⁺及高含量Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺等离子,干扰基本可以消除。

2.4 分析方法技术指标

2.4.1 工作曲线相关性及其方法检出限

制备工作曲线溶液时进行基体匹配,因此溶液介质中存在较高浓度的钠盐。本法通过阳离子树脂处理工作曲线溶液,所得工作曲线的相关性优于不加阳离子树脂处理的方法,与同类酸溶研究相比,硒、碲工作曲线的相关性较优^[8]。由于加入大量碱性熔剂进行样品熔融,受试剂空白影响,钨、钼、锡元

素的检出限高于混合酸酸溶的前处理方法^[5],碲的检出限优于国家标准方法和萃取分离-石墨炉原子吸收光谱法检出限0.20 μg/g和0.055 μg/g^[4],曲线相关系数及方法检出限见表4。考虑实际样品中各元素的含量,本方法满足铅锌矿石中多元素的分析测试要求。

表4 同位素、相关系数、质谱干扰扣除及方法检出限

Table 4 Isotope, correlation coefficient, mass spectrum interference deduction and detection limits

元素	同位素	相关系数		干扰校正	方法检出限(μg/g)
		树脂处理前	树脂处理后		
W	¹⁸² W	0.9981	0.9995	-	0.50
Mo	⁹⁵ Mo	0.9990	0.9999	-	0.15
Sn	¹¹⁸ Sn	0.9954	0.9994	-	0.29
Ge	⁷⁴ Ge	0.9992	0.9997	-0.0407 × ⁷⁸ Se	0.15
Se	⁸² Se	0.9989	0.9995	-1.0010 × ⁸³ Kr	0.05
Te	¹²⁸ Te	0.9923	0.9995	-	0.03

注:“-”表示元素无干扰或存在的干扰极小,可忽略。

2.4.2 方法准确度和精密度

选取标准物质GBW07234、GBW07164及GBW07235按照1.3节实验方法进行准确度试验,计算相对误差和加标回收率;对样品进行平行分析(n=8),计算相对标准偏差(RSD),分析结果列于表5。标准物质测定的相对误差范围为-8.33%~7.00%,加标回收率为94.9%~107.5%,多次测定相对标准偏差(RSD)均小于8%,方法准确度满足地质矿产实验室测试质量管理规范(DZ/T 0130—2006)的要求(按照样品中各元素含量计算可允许最小相对偏差为16.98%)。与混合酸酸溶的方法相比,钨、钼和锡的相对标准偏差(RSD)略高于ICP-MS法(钨、钼和锡分别为2.9%~3.6%、2.4%~2.9%和2.7%~3.9%)^[5],其中钼和锗的相对标准偏差(RSD)略低于孟时贤等测定铅锌矿采用的电感耦合等离子体发射光谱法1.5%~5.4%和1.4%~5.7%^[15]。

3 结论

采用铅锌矿石国家标准方法和传统分析方法,无法同时测定钨、钼、锡、锗、硒、碲,其中低含量元素需要分离富集,分析效率低、流程长且存在不可避免的主量元素干扰。本方法采用过氧化钠碱熔体系,在样品前处理环节通过阳离子树脂交换分离高含量

表5 准确度和精密度试验

Table 5 Accuracy and precision tests of the method

标准物质编号	元素	参考值($\mu\text{g/g}$)	测定值($\mu\text{g/g}$)	相对误差(%)	加标量($\mu\text{g/g}$)	测定值($\mu\text{g/g}$)	回收率(%)	RSD(%)
GBW07234	W	3.9	3.88	-0.51	5.0	8.69	95.8	4.7
	Mo	2.4	2.32	-3.33	2.0	4.51	105.5	2.2
	Sn	3.8	4.05	6.58	5.0	8.93	102.6	3.5
	Ge	0.93	0.94	1.08	1.0	1.91	98.0	2.7
	Se	0.89	0.86	-3.37	1.0	1.84	95.0	6.1
	Te	0.13	0.12	-7.69	0.2	0.34	105.0	7.6
GBW07164	W	56	54.5	-2.68	50.0	105.5	99.5	2.2
	Mo	137	137.6	0.44	150.0	282.3	98.3	1.5
	Sn	9.7	9.2	-5.15	10.0	18.7	94.9	4.6
	Ge	3.3	3.1	-6.06	5.0	8.90	107.2	2.6
	Se	24	25.1	4.58	30.0	55.3	102.4	1.8
	Te	1.8	1.65	-8.33	2.0	3.71	95.0	5.7
GBW07235	W	17.6	18.35	4.26	20.0	38.22	103.1	3.2
	Mo	1.6	1.65	3.12	2.0	3.63	101.5	4.8
	Sn	3.0	3.21	7.00	5.0	7.97	99.4	5.6
	Ge	0.90	0.88	-2.22	1.0	1.91	101.0	3.1
	Se	1.7	1.66	-2.35	2.0	3.85	107.5	5.3
	Te	3.9	4.09	4.87	5.0	8.88	99.6	2.2

钠盐和可能产生干扰的高含量铅,实现了在一个溶液体系中快速、准确、同时测定多种元素。本研究在降低方法检出限等方面可加强探索以扩大方法适用范围。本方法应用树脂分离富集技术去除干扰,优化了测定介质,为低含量难熔元素的准确测定提供了思路,同时可考虑应用于地质样品中硼、碘等元素的分析测试。

4 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M]. 北京:地质出版社,2011:54-87.
The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (Fourth Edition:Volume III) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 54-87.
- [2] 李小辉,孙慧莹,于亚辉,等. 交流电弧发射光谱法测定地球化学样品中银锡硼[J]. 冶金分析,2017,37(4):16-21.
Li X H, Sun H Y, Yu Y H, et al. Determination of silver, tin and boron in geochemical sample by alternating current (AC) arc emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(4): 16-21.
- [3] 王铁,亢德华,于媛君. 电感耦合等离子体质谱法测定锰铁中痕量铅锡锑[J]. 冶金分析,2013,33(5):13-16.
Wang T, Kang D H, Yu Y J. Determination of trace lead, tin and antimony in ferromanganese by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical

Analysis, 2013, 33(5): 13-16.

- [4] 刘正,王海舟,李小佳,等. 第三液相富集-石墨炉原子吸收光谱法测定高温合金中痕量碲[J]. 冶金分析, 2016, 36(5): 1-6.
Liu Z, Wang H Z, Li X J, et al. Determination of trace tellurium in superalloy by graphite furnace atomic absorption spectrometry after enrichment with the third liquid phase [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(5): 1-6.
- [5] 王佳翰,冯俊,王达成,等. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中钼镉钨铀锡[J]. 冶金分析, 2017, 37(6): 20-25.
Wang J H, Feng J, Wang D C, et al. Determination of molybdenum, cadmium, tungsten, uranium and tin in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(6): 20-25.
- [6] 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碲[J]. 岩矿测试,2014,33(2): 192-196.
Chen B, Liu H Q, Xing Y X. Simultaneous determination of Ge, Se and Te in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(2): 192-196.
- [7] 张计东,罗善霞,焦圣兵,等. 地球化学样品中微量锗的分析进展[J]. 冶金分析,2014,34(2):29-35.
Zhang J D, Luo S X, Jiao S B, et al. Progress of analysis of micro germanium in geochemical samples [J].

- Metallurgical Analysis, 2014, 34(2): 29-35.
- [8] 董学林, 贾正勋, 汪慧平, 等. 共沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定多金属矿石中硒和碲[J]. 冶金分析, 2016, 36(3): 6-10.
Dong X L, Jia Z X, Wang H P, et al. Determination of selenium and tellurium in polymetallic ore by coprecipitation separation-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(3): 6-10.
- [9] 杨小莉, 杨小丽, 李小丹, 等. 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 X L, Yang X L, Li X D, et al. Simultaneous determination of 14 trace elements in and yin ore with open acid digestion by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(3): 321-326.
- [10] Gaschnig R M, Rudnick R L, McDonough W F. Determination of Ga, Ge, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, W, Tl and Bi in USGS whole-rock reference materials by standard addition ICP-MS [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2015, 39(3): 371-379.
- [11] Siewers U. Inductively coupled plasma/mass spectrometry in geochemistry [J]. Mikrochim Acta, 1989, 3: 365-372.
- [12] 李华玲, 郑荣华, 沈加林. 基体分离-高分辨电感耦合等离子体质谱法测定硫化物矿石中的稀土元素和钇[J]. 分析试验室, 2014, 33(10): 1139-1142.
Li H L, Zheng R H, Shen J L. Determination of Y and rare earth elements in sulfide ore by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS) after matrix separation [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(10): 1139-1142.
- [13] 于亚辉, 王琳, 王明军, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中痕量铈的干扰消除方法探讨[J]. 冶金分析, 2017, 37(9): 25-32.
Yu Y H, Wang L, Wang M J, et al. Discussion on elimination of interference in determination of trace rhodium in geochemical sample by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(9): 25-32.
- [14] 倪文山, 刘长森, 姚明星, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定磷灰石中稀土元素分量和总量[J]. 冶金分析, 2016, 36(7): 69-73.
Ni W S, Liu C M, Yao M X, et al. Determination of the total amount of rare earth elements and its component in apatite by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(7): 69-73.
- [15] 孟时贤, 邓飞跃, 杨远, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铅锌矿中15个主次量元素[J]. 岩矿测试, 2015, 34(1): 48-54.
Meng S X, Deng F Y, Yang Y, et al. Simultaneous determination of 15 elements in lead-zinc ore by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(1): 48-54.

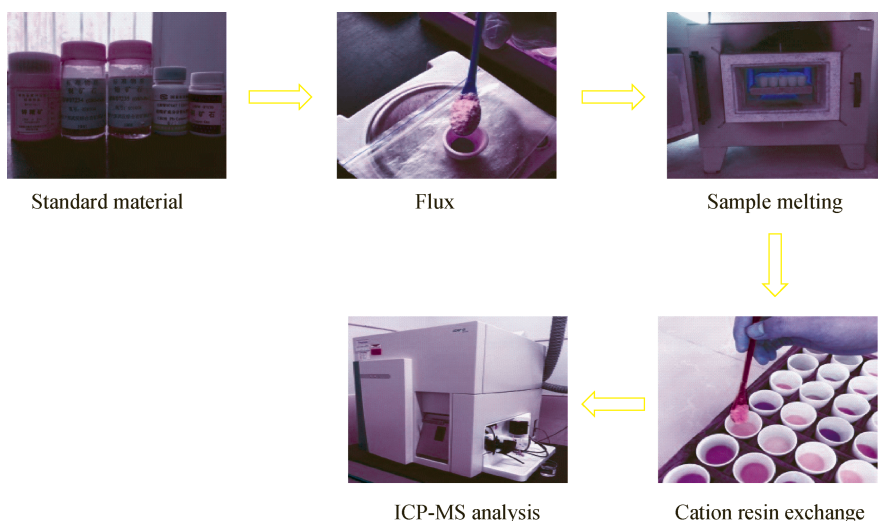
Determination of Tungsten, Molybdenum, Tin, Germanium, Selenium and Tellurium in Lead-Zinc Ore by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Resin Exchange Separation

ZHANG Jie, YANG Guo-yun

(Geology & Mineral Analysis & Test Research Center of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning 530023, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Sodium peroxide alkaline fusion was used to decompose multiple elements in lead-zinc ore simultaneously.
- (2) Separation of sodium, copper, lead, zinc and iron by cation resin to reduce matrix effect and major element interference.
- (3) Coexisting tungsten, molybdenum, tin, germanium, selenium and tellurium in solution were simultaneously determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS).



ABSTRACT

BACKGROUND: Lead-zinc ore often co-exists with sulfide ore to form polymetallic deposits. The content of the associated beneficial elements can provide an important reference for the comprehensive utilization evaluation of the mineral deposits. Using current methods, tungsten, molybdenum, tin, germanium, selenium, and tellurium were analyzed by grouping or separate melting and analytical methods with strong operation and low analysis efficiency were employed. Moreover, copper and lead with high content, and selenium with the content higher than $1 \mu\text{g/g}$ interferes with the determination of tungsten and tellurium, respectively, when using current methods.

OBJECTIVES: To establish a method for the determination of tungsten, molybdenum, tin, germanium, selenium, and tellurium in lead-zinc ore by ICP-MS.

METHODS: The samples were melted with sodium peroxide. After extraction, 0.8% citric acid solution was added to complex tungsten, molybdenum and tin to form metal complexes. 8–9 g cation resin was used to exchange sodium, copper, lead, zinc, iron and other major elements. The content of tungsten, molybdenum, tin, germanium, selenium and tellurium was determined by ICP-MS using a kinetic discrimination model with rhenium and boron as the internal standard.

RESULTS: After the resin treatment, the removal rate of copper, lead, zinc and iron is higher than 96%, the actual concentrations in the measuring medium are $0.192 \text{ ng/mL} - 1.28 \mu\text{g/mL}$, which effectively eliminates the interference of the main elements. The correlation coefficients of the working curve are $0.9994 - 0.9999$, better than $0.9923 - 0.9992$ before cation resin treatment. The method is verified by standard material, the relative errors are $-8.33\% - 7.00\%$, the standard addition recoveries are $94.9\% - 107.5\%$, and the relative standard deviation (RSD, $n=8$) is less than 8%.

CONCLUSIONS: This method can be used effectively to separate the main interference elements from the solution by sample pretreatment, optimizing the measuring medium and determining the accurate and rapid values of multiple elements in lead-zinc ore.

KEY WORDS: lead-zinc ore; sodium peroxide melts; cation resin separation; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry