

曹俊飞, 王婷, 李剑, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定钨钼矿中多种微量稀土元素[J]. 岩矿测试, 2023, 42(4): 863-875. doi: 10.15898/j.ykcs.202210190200.

CAO Junfei, WANG Ting, LI Jian, et al. Determination of Trace Rare Earth Elements in Tungsten-Molybdenum Ore by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Microwave Digestion System[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(4): 863-875. doi: 10.15898/j.ykcs.202210190200.

微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定钨钼矿中多种微量稀土元素

曹俊飞, 王婷, 李剑, 李鹰

(杭州谱育科技发展有限公司, 浙江 杭州 311300)

摘要: 钨钼矿和稀土均是重要战略资源, 评估钨钼矿中稀土元素含量对矿产中稀土资源开发利用具有重要意义。钨钼矿样品前处理时碱熔熔剂会引入盐分基体, 酸溶法钨钼元素易水解和产生稀土氟化物。本文拟建立一种在微波中以混合酸体系实现快速消解, 结合电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)准确分析钨钼矿中16种稀土元素的分析方法。样品采用硝酸-氢氟酸-高氯酸-盐酸体系在微波中进行处理, 随后赶酸至黏稠状并以柠檬酸-盐酸溶液温热溶解络合钨钼, 避免在酸性环境下钨钼易发生水解及产生稀土氟化物等问题; 利用ICP-MS在线加内标及动能歧视策略对样品分析稀土元素进行实时校正, 降低基体效应、多原子离子等干扰的影响。该方法精密度RSD<2.0%(n=7), 检出限为0.0002~0.0087 $\mu\text{g/g}$, 加标回收率为80.0%~114.0%, 样品测试平均值与标准物质标准值对数误差的绝对值 $|\Delta\lg C| \leq 0.1$, 符合地质矿产行业要求。应用该方法分析钨钼矿标准物质(GBW07239和GBW07238)和三种实际样品, 结果表明标准物质中16种稀土元素含量在标准值范围; 应用于分析河南钨钼矿中稀土元素测定值在0.198~41.2 $\mu\text{g/g}$ 之间, 与吉林辉钼矿石中0.013~5.53 $\mu\text{g/g}$ 和云南钨矿石英片岩0.68~107.0 $\mu\text{g/g}$ 、电气石岩0.071~2.11 $\mu\text{g/g}$ 相较, 具有空间分布特征和岩石种类差异研究意义。

关键词: 钨钼矿; 稀土元素; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法; 动能歧视

要点:

- (1)微波消解钨钼矿赶酸后加入柠檬酸, 有助于稳定络合矿石中钨钼元素。
- (2)不同地区钨钼矿石中稀土元素分布具有空间分布特征和岩石种类差异。
- (3)该方法具有低检出限(<0.0087 $\mu\text{g/g}$)、较高准确度和高通量样品分析能力。

中图分类号: O614.33; O657.63

文献标识码: A

稀土元素是元素周期表中镧系元素与其同族的钪(Sc)和钇(Y)共17种元素的总称。按物理及化学性质, 分为轻、中、重稀土元素, 镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)为轻稀土元素, 其余为中重稀土元素; 按照分离工艺, 镧系前7种为轻稀土元素(亦称铈组稀土元素), 除钪外其余为重稀土元素(亦称钇组稀土元素)^[1]。中国拥有较为丰富的稀土资源约5500万吨^[2], 《中国的稀土状况与政策》白皮

书中表明中国的稀土储量约占世界总储量的23%。钨钼矿等矿产资源也伴有微量稀土元素, 中国各地钨钼矿中稀土元素含量在0.0x%范围内, 轻重稀土元素含量也不同, 分析钨钼矿中稀土元素含量可对矿产中稀土资源的开发利用提供数据支持。

常见钨钼矿石样品前处理方法主要有碱熔法和酸溶法。碱熔法常因碱性盐分基体的引入而影响待测元素及盐分在仪器中的沉积, 或可需要其他的分

收稿日期: 2022-10-19; 修回日期: 2023-01-06; 接受日期: 2023-06-29

基金项目: 杭州市重大科技创新项目“基于质谱技术的全自动重金属智能分析系统研制及产业化”(20182011A25)

作者简介: 曹俊飞, 硕士, 工程师, 主要从事电感耦合等离子体质谱仪和电感耦合等离子体发射光谱仪的应用技术开发。

E-mail: junfeic@126.com。

离步骤进行优化。吴葆存等^[3]为避免因加入的碱性熔剂(3.0g 氢氧化钠和 1.5g 过氧化钠)而引入钠盐造成基体效应,将稀土元素富集在氢氧化物沉淀中从而与钠、钾、钨、钼等金属离子分开,实现了 ICP-MS 对钨钼矿石和钼矿石中 15 种稀土元素的测定。姜云军等^[4]采用 2.5g 氢氧化钠和 0.5g 过氧化钠碱熔后阳离子交换树脂分离出碱性熔剂引入的钠盐,实现了电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)对钨钼矿石中钨、钼、硼、硫和磷元素的测定。王力强等^[5]则为避免碱性熔剂中引入的钾钠元素而无法同时实现样品中钾钠元素含量的测定,采用 0.5g 偏硼酸锂替换常用的含钾钠的碱性试剂,减少了钾钠等常规元素的引入,实现了 ICP-OES 对钨钼矿石中钨钼元素及包含钾钠在内的 11 种伴生元素的测定。为避免碱熔盐分引入而新增前处理步骤以及避免分析过程中的干扰,则可选择酸溶法进行样品前处理。酸溶法的消解时间较长,且因主成分的存在而可能存在消解不完全的情况。王琳琳等^[6]采用稀王水-氢氟酸的酸溶体系在高压密闭罐对辉钼矿进行 24h 消解,实现了 ICP-MS 对辉钼矿中 15 种稀土元素的测定。戴雪峰等^[7]采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸体系在电热板上进行 16~20h 消解,实现了 ICP-MS 对钨钼矿中 15 种稀土元素的测定。苏春风^[8]采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸体系和硝酸-氢氟酸-高氯酸体系分别在电热板和微波上消解,两种消解方法均能完全溶解稀土矿样品,但考虑到微波消解后需转移至聚四氟乙烯杯中在电热板上赶氢氟酸的操作,避免稀土元素生成氟化物影响测试,最终选择电热板四酸消解,实现了 ICP-MS 对稀土矿中 16 种稀土元素的测定。高小飞等^[9]采用氢氟酸体系在微波中消解钨钼矿样品,结束后转移至电热板上,用硝酸-高氯酸-硫酸体系发烟将钨酸胶体在硫酸冒烟脱水中沉淀分离出来,避免钨酸胶体在酸性环境下对锆元素的吸附,其微波消解法较电热板法可节约一半的试剂用量。张玮玮等^[10]采用微波消解土壤测试其中稀土元素,表明微波温度越高消解效果会更好,因此设置较高工作温度有助于稀土元素的测定。

由以上研究情况可见,碱熔法将矿石样品经高温煅烧后复溶样品,可有效地消解钨钼矿石,但不可避免会引入碱熔试剂里面的盐分基体,为避免基体对分析元素的干扰,可采取分离富集或者换用替代碱熔试剂等有效措施;而酸溶法则无盐分的引入,但其中电热板法及高压密闭法存在试剂消耗大、消

解时间长及消解不完全等问题。常规微波法可在一定程度上改善电热板法等问题,但常规微波仍存在工作温度有限(通常为 200℃)^[10]和酸性环境下钨钼等元素易水解析出胶体吸附目标元素的情况。

以上碱熔法或酸溶法对样品前处理完成后采用 ICP-OES 法或 ICP-MS 法测试其样品消解液中多种元素含量,能够满足多元素同时分析需求,实现痕量元素甚至超痕量元素的分析。相比 ICP-OES 法测试时稀土元素间光谱干扰严重、检出限不够低等因素^[11-12],ICP-MS 法应用于稀土元素的测定,每种稀土元素至少有一个不受同量异位素干扰的同位素,谱线相对简单,被公认为测定稀土元素的最佳方法^[13]。本文基于前人研究基础,建立了一种前处理方法:采用硝酸-氢氟酸-高氯酸-盐酸的四酸体系,利用微波设置 260~280℃ 工作温度对钨钼矿石样品进行消解,待微波消解结束后直接将消解管放至赶酸仪上加热至黏稠状以便消除氢氟酸对稀土元素的影响,随后用柠檬酸-盐酸溶液进行温热溶解样品避免钨钼元素水解。本文采用 ICP-MS 法在线加内标和碰撞反应池动能歧视等策略实时校正仪器分析过程中相关干扰,实现了快速、准确测定钨钼矿中 16 种稀土元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 和 Sc)的目标。该方法有望应用于钨钼矿石中多种微量稀土元素的测定,为批量钨钼矿中的稀土元素测试提供有效检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器选型及工作参数

SUPEC 7000 电感耦合等离子体质谱仪(杭州谱育科技发展有限公司),用 10μg/L 调谐液(含有 Li、Co、In、U、Ba、Ce 等元素)对仪器参数进行优化,使仪器在碰撞模式下灵敏度最佳,氧化物离子产率和双电荷离子产率均小于 1.0%,其工作参数见表 1。EXPEC 790S 微波消解仪(杭州谱育科技发展有限公司),其升温消解程序见表 2。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

Table 1 Instrument operation parameters of ICP-MS.

| 仪器工作参数 | 设定值 | 仪器工作参数 | 设定值 |
|--------|------------|---------|--------|
| 射频功率 | 1400W | 扫描方式 | 跳峰扫描 |
| 雾化气流速 | 1.25L/min | 驻留时间 | 20.0ms |
| 辅助气流速 | 1.00L/min | 采样深度 | 2.70mm |
| 冷却气流速 | 14.0L/min | 氧化物离子产率 | <1.0% |
| 碰撞气流速 | 1.35mL/min | 双电荷离子产率 | <1.0% |

表2 微波升温消解程序

Table 2 Heating digestion procedure of microwave.

| 升温步骤 | 预加压 (MPa) | 升温时间 (min) | 设定温度 (℃) | 保温时间 (min) |
|------|--------------|---------------|-------------|---------------|
| 1 | 4.0 | 8.0 | 150 | 3.0 |
| 2 | 4.0 | 8.0 | 240 | 3.0 |
| 3 | 4.0 | 10.0 | 270 | 40.0 |

1.2 主要试剂与装置

钨钼矿标准物质 GBW07238 和 GBW07239(湖北省地质实验研究所研制); GSB 04-1789—2004 稀土元素混合标准溶液(100mg/L), GSB 04-1750—2004 钪、GSB 04-1746—2004 铈和 GSB 04-1732—2004 铈单元素标准溶液(1000mg/L), 均由国家有色金属及电子材料分析测试中心研制。

硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸、柠檬酸:均为优级纯,购自上海安谱实验科技股份有限公司;实验用水为 Milli-Q 超纯水仪(默克化工技术(上海)有限公司)制备的超纯水,电阻率为 18.25MΩ·cm;赶酸仪(EXPEC G-100,杭州谱育科技发展有限公司);十万分之一电子天平(ME203E,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);烘箱(DHG-9140,上海一恒科学仪器有限公司)。

所有实验容器均用 20% 硝酸浸泡 24h 以上。

1.3 样品前处理及 ICP-MS 测定

钨钼矿实际样品(编号 1#、2#、3#)采集于河南省栾川县(该地已发现世界级钨钼矿),经处理后取过 200 目筛的样品粉末。

所有样品均在 105℃ 烘箱中预干燥 2h。准确称取待测样品约 0.1g(精确至 0.0001g)于聚四氟乙烯材质消解管内(规格:15mL×18 位),加入少量超纯水润湿后,加入硝酸 2.0mL、盐酸 1.0mL、氢氟酸 4.0mL、高氯酸 1.0mL,加盖放入 18 位消解管架上充分混匀。然后置于微波消解仪中按照表 2 升温消解程序进行消解,消解完毕后将消解管置于赶酸仪上 180℃ 继续加热至黏稠状,然后加入 2.0mL 盐酸-柠檬酸溶液(1:1)进行温热溶解,随后用超纯水润洗消解管至少三次,一并转移并定容至 50mL 容量瓶中。同法制备平行样品和空白样品。

ICP-MS 经调谐液在开启氦气碰撞模式和动能歧视模式下(设置六极杆碰撞池电压小于四极杆电压)调试至仪器性能最佳,并预热稳定 30min 以上。校准曲线浓度范围为 1~200μg/L,校准曲线上机测试的线性相关系数不低于 0.9990。上机测试时每个校准曲线和样品均需要通过三通在线引入内标溶液

和样品溶液,使其在进入雾化器前得到充分混合,以便样品分析时可以实时校正基体效应等。每分析 10 个样品进行曲线中间浓度点校正,测试浓度值偏差不得超过 10%,否则需要重新建立曲线进行分析。每批分析结束时进行曲线最低浓度点校正,测试浓度值偏差不得超过 10%,否则需要重新建立曲线进行分析。

2 结果

2.1 校准曲线和方法检出限

本文采用三通在线加入内标元素,ICP-MS 法建立分析元素的校准曲线线性范围为 1~200μg/L,曲线线性相关系数 $r > 0.9998$,元素测试的线性方程等见表 3。当取样量为 0.1g,定容体积为 50mL 时,将全程序样品空白测定 11 次,计算其 3 倍标准偏差所对应的样品浓度,即为分析元素的方法检出限;计算其 10 倍标准偏差所对应的样品浓度,即为分析元素的方法定量限。分析元素的检出限为 0.0002~0.0087μg/g,定量限为 0.0007~0.029μg/g,可见该方法具有较低的检出限,较之同类地质样品中测定稀土元素的检出限有更低检出限^[7,14-16]。

2.2 方法准确度

2.2.1 方法正确度

采用本文方法测试了国家标准物质(GBW07239 和 GBW07238)中稀土元素含量,测试结果见表 4。结果显示该方法测试的稀土元素含量结果与标准值吻合,且符合地质矿产行业标准《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)中的要求^[3,17-18],本方法所测得的平均值与标准物质标准值对数误差的绝对值 $|\Delta \lg C| \leq 0.1$ 。

2.2.2 方法精密度和加标回收率

本文对三个河南采集的实际样品(1#、2#、3#)中稀土元素含量进行 3 次平行测试,并对实际样品(1#)进行 7 次平行分析和进行低、中、高三种不同浓度 2 次平行加标测试,测试结果见表 5。实际样品(1#、2#、3#)稀土元素含量测试结果分别为 0.198~20.6μg/g、0.441~28.2μg/g、0.461~41.2μg/g,稀土元素精密度测试的相对标准偏差(RSD, $n=7$)小于 2%,加标回收率测试结果为 80.0%~114.0%。

3 讨论

3.1 样品消解方法的选择

3.1.1 样品前处理技术

常见的矿石类样品前处理技术有电热板及石墨

表3 分析元素的方法检出限、定量限和线性方程

Table 3 Method detection limit, quantitation limit and linear equation of analytical elements.

| 分析元素 | 线性方程 | 相关系数 <i>r</i> | 方法检出限 ($\mu\text{g/g}$) | 方法定量限 ($\mu\text{g/g}$) |
|-------------------|--------------------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|
| ⁴⁵ Sc | $y=0.0019x+7.81\times 10^{-5}$ | 1.0000 | 0.0087 | 0.029 |
| ⁸⁹ Y | $y=0.0094x+13.6\times 10^{-5}$ | 1.0000 | 0.0015 | 0.0050 |
| ¹³⁹ La | $y=0.0197x+39.7\times 10^{-5}$ | 0.9999 | 0.0077 | 0.026 |
| ¹⁴² Ce | $y=0.0107x+15.4\times 10^{-5}$ | 0.9999 | 0.0064 | 0.021 |
| ¹⁴¹ Pr | $y=0.0275x+3.20\times 10^{-5}$ | 0.9999 | 0.0017 | 0.0057 |
| ¹⁴⁶ Nd | $y=0.0053x+4.50\times 10^{-5}$ | 0.9999 | 0.0058 | 0.019 |
| ¹⁴⁹ Sm | $y=0.0027x+2.52\times 10^{-5}$ | 1.0000 | 0.0024 | 0.0080 |
| ¹⁵³ Eu | $y=0.0112x+142\times 10^{-5}$ | 1.0000 | 0.0009 | 0.0030 |
| ¹⁶⁰ Gd | $y=0.0067x+48.9\times 10^{-5}$ | 1.0000 | 0.0025 | 0.0083 |
| ¹⁵⁹ Tb | $y=0.0263x+0.01021$ | 0.9999 | 0.0054 | 0.018 |
| ¹⁶⁴ Dy | $y=0.0080x+4.56\times 10^{-6}$ | 1.0000 | 0.0005 | 0.0017 |
| ¹⁶⁵ Ho | $y=0.0276x+4.55\times 10^{-6}$ | 1.0000 | 0.0004 | 0.0013 |
| ¹⁷⁰ Er | $y=0.0054x+2.37\times 10^{-5}$ | 1.0000 | 0.0018 | 0.0060 |
| ¹⁶⁹ Tm | $y=0.0311x+1.50\times 10^{-6}$ | 1.0000 | 0.0002 | 0.0007 |
| ¹⁷⁴ Yb | $y=0.0108x+1.22\times 10^{-5}$ | 1.0000 | 0.0009 | 0.0030 |
| ¹⁷⁵ Lu | $y=0.0246x+7.93\times 10^{-5}$ | 1.0000 | 0.0005 | 0.0017 |

注：表中线性方程中 x 为元素浓度， y 为元素信号响应值(cps)与内标元素信号响应(cps)的均值比值。

表4 样品中分析元素测试结果($n=3$)Table 4 Results of analytical elements in the samples ($n=3$).

| 分析元素 | GBW07239 | | | GBW07238 | | |
|-------------------|------------------------|----------------------------------|---------------|------------------------|----------------------------------|---------------|
| | 标准值($\mu\text{g/g}$) | 测定均值 \pm SD($\mu\text{g/g}$) | $\Delta\lg C$ | 标准值($\mu\text{g/g}$) | 测定均值 \pm SD($\mu\text{g/g}$) | $\Delta\lg C$ |
| ⁴⁵ Sc | 8.40 \pm 0.80 | 8.57 \pm 0.37 | 0.01 | 3.40 \pm 0.30 | 3.14 \pm 0.08 | -0.03 |
| ⁸⁹ Y | 34.2 \pm 2.20 | 32.2 \pm 0.10 | -0.03 | 11.4 \pm 1.20 | 11.1 \pm 0.42 | -0.01 |
| ¹³⁹ La | 37.4 \pm 1.90 | 36.0 \pm 0.24 | -0.02 | 7.10 \pm 0.60 | 7.22 \pm 0.20 | 0.01 |
| ¹⁴² Ce | 60.3 \pm 3.30 | 62.4 \pm 0.93 | 0.02 | 20.8 \pm 1.80 | 19.7 \pm 0.28 | -0.02 |
| ¹⁴¹ Pr | 7.40 \pm 0.60 | 7.29 \pm 0.56 | -0.01 | 3.00 \pm 0.40 | 2.75 \pm 0.18 | -0.04 |
| ¹⁴⁶ Nd | 29.8 \pm 2.10 | 30.6 \pm 0.82 | 0.01 | 11.3 \pm 2.20 | 9.84 \pm 0.52 | -0.06 |
| ¹⁴⁹ Sm | 6.40 \pm 0.50 | 6.50 \pm 0.23 | 0.01 | 2.10 \pm 0.40 | 1.84 \pm 0.06 | -0.06 |
| ¹⁵³ Eu | 1.50 \pm 0.10 | 1.53 \pm 0.05 | 0.01 | 0.59 \pm 0.11 | 0.587 \pm 0.07 | 0.00 |
| ¹⁶⁰ Gd | 5.80 \pm 0.40 | 5.70 \pm 0.07 | -0.01 | 1.90 \pm 0.30 | 1.65 \pm 0.03 | -0.06 |
| ¹⁵⁹ Tb | 0.98 \pm 0.08 | 0.983 \pm 0.06 | 0.00 | 0.34 \pm 0.05 | 0.325 \pm 0.03 | -0.02 |
| ¹⁶⁴ Dy | 5.80 \pm 0.40 | 5.89 \pm 0.42 | 0.01 | 1.80 \pm 0.30 | 1.64 \pm 0.15 | -0.04 |
| ¹⁶⁵ Ho | 1.20 \pm 0.10 | 1.23 \pm 0.04 | 0.01 | 0.36 \pm 0.06 | 0.330 \pm 0.04 | -0.04 |
| ¹⁷⁰ Er | 3.20 \pm 0.40 | 3.35 \pm 0.35 | 0.02 | 1.00 \pm 0.20 | 0.837 \pm 0.04 | -0.08 |
| ¹⁶⁹ Tm | 0.44 \pm 0.06 | 0.491 \pm 0.01 | 0.05 | 0.14 \pm 0.03 | 0.117 \pm 0.004 | -0.08 |
| ¹⁷⁴ Yb | 2.80 \pm 0.30 | 3.00 \pm 0.13 | 0.03 | 1.00 \pm 0.20 | 0.857 \pm 0.03 | -0.07 |
| ¹⁷⁵ Lu | 0.41 \pm 0.06 | 0.416 \pm 0.02 | 0.01 | 0.16 \pm 0.05 | 0.118 \pm 0.007 | -0.13 |

敞开式消解和微波高压密闭式消解等。电热板和石墨消解均为开放式消解，温度控制能力有限且不同位置温度不均，对于某些易挥发元素可能因温度差异而发生损失，且消解过程中不断补充酸性试剂可能引入一些易污染元素等；微波消解为密闭环境下的高温高压消解技术，可有效地弥补电热板消解的短板，但是常规微波在使用过程中需控制用酸量(少

用或尽量不用高氯酸)和工作温度(通常不高于200℃)^[16,19]。而预加氮气压力的微波消解技术作为近年来一种新兴起的样品前处理技术，其为单罐反应腔体和预加压的设计理念，微波通过底部反射传导至反应腔体内，使腔体内的所有样品在同一温度和压力下升温消解^[20]。该类微波升温前预加压操作可令微波达到较高工作温度(通常不高于

表 5 样品元素含量、加标回收率和精密度测试结果

Table 5 Measured values, spiked recovery and precision of analytical elements in the environment samples.

| 分析元素 | 样品 1# 含量测定均值±SD ($\mu\text{g/g}$, $n=3$) | 样品 2# 含量测定均值±SD ($\mu\text{g/g}$, $n=3$) | 样品 3# 含量测定均值±SD ($\mu\text{g/g}$, $n=3$) | 样品 1# ($n=7$) RSD(%) | 样品 1# 加标量 | 样品 1#加标浓度均值 ($n=2$) | 加标回收率 (%) |
|-------------------|---|---|---|------------------------------|--------------|--------------------------|--------------|
| ^{45}Sc | 5.79±0.24 | 12.4±0.24 | 10.4±0.12 | 0.90 | 0.5 | 6.22 | 86.0 |
| | | | | | 5.0 | 10.4 | 92.2 |
| | | | | | 25.0 | 31.3 | 102.0 |
| ^{89}Y | 20.6±0.34 | 28.2±1.03 | 41.2±0.23 | 0.36 | 0.5 | 21.0 | 80.0 |
| | | | | | 5.0 | 25.9 | 106.0 |
| | | | | | 25.0 | 47.7 | 108.0 |
| ^{139}La | 12.8±0.60 | 24.5±0.35 | 27.5±1.57 | 0.79 | 0.5 | 13.3 | 100.0 |
| | | | | | 5.0 | 18.0 | 104.0 |
| | | | | | 25.0 | 37.6 | 99.2 |
| ^{142}Ce | 12.5±0.49 | 35.8±1.56 | 28.1±1.65 | 0.83 | 0.5 | 13.0 | 100.0 |
| | | | | | 5.0 | 17.3 | 96.0 |
| | | | | | 25.0 | 35.6 | 92.4 |
| ^{141}Pr | 3.50±0.12 | 10.4±0.54 | 5.92±0.31 | 0.67 | 0.5 | 3.92 | 84.0 |
| | | | | | 5.0 | 8.41 | 98.2 |
| | | | | | 25.0 | 27.3 | 95.2 |
| ^{146}Nd | 10.2±0.42 | 23.2±1.15 | 23.2±1.27 | 0.67 | 0.5 | 10.6 | 80.0 |
| | | | | | 5.0 | 14.9 | 94.0 |
| | | | | | 25.0 | 33.3 | 92.4 |
| ^{149}Sm | 3.67±0.10 | 5.39±0.28 | 5.35±0.25 | 0.97 | 0.5 | 4.13 | 92.0 |
| | | | | | 5.0 | 9.03 | 107.0 |
| | | | | | 25.0 | 31.1 | 110.0 |
| ^{153}Eu | 0.744±0.02 | 1.18±0.07 | 1.27±0.07 | 1.13 | 0.5 | 1.27 | 105.0 |
| | | | | | 5.0 | 6.19 | 109.0 |
| | | | | | 25.0 | 28.1 | 109.0 |
| ^{160}Gd | 3.26±0.01 | 5.54±0.19 | 5.39±0.26 | 0.65 | 0.5 | 3.67 | 82.0 |
| | | | | | 5.0 | 8.71 | 109.0 |
| | | | | | 25.0 | 29.4 | 105.0 |
| ^{159}Tb | 0.485±0.01 | 0.886±0.03 | 0.899±0.03 | 1.00 | 0.5 | 1.01 | 105.0 |
| | | | | | 5.0 | 5.87 | 108.0 |
| | | | | | 25.0 | 26.4 | 104.0 |
| ^{164}Dy | 3.09±0.03 | 5.35±0.15 | 4.48±0.24 | 0.65 | 0.5 | 3.64 | 110.0 |
| | | | | | 5.0 | 8.51 | 108.0 |
| | | | | | 25.0 | 29.0 | 104.0 |
| ^{165}Ho | 0.627±0.01 | 1.10±0.05 | 1.23±0.03 | 0.69 | 0.5 | 1.19 | 113.0 |
| | | | | | 5.0 | 5.90 | 105.0 |
| | | | | | 25.0 | 26.3 | 103.0 |
| ^{170}Er | 1.78±0.04 | 3.19±0.14 | 3.44±0.05 | 0.81 | 0.5 | 2.34 | 112.0 |
| | | | | | 5.0 | 6.96 | 104.0 |
| | | | | | 25.0 | 27.1 | 101.0 |
| ^{169}Tm | 0.198±0.01 | 0.462±0.02 | 0.477±0.01 | 1.17 | 0.5 | 0.708 | 102.0 |
| | | | | | 5.0 | 5.35 | 103.0 |
| | | | | | 25.0 | 25.2 | 100.0 |
| ^{174}Yb | 1.45±0.07 | 3.02±0.11 | 2.19±0.11 | 0.88 | 0.5 | 2.02 | 114.0 |
| | | | | | 5.0 | 6.55 | 102.0 |
| | | | | | 25.0 | 26.2 | 99.0 |
| ^{175}Lu | 0.213±0.01 | 0.441±0.02 | 0.461±0.01 | 0.65 | 0.5 | 0.759 | 109.0 |
| | | | | | 5.0 | 5.56 | 107.0 |
| | | | | | 25.0 | 26.3 | 104.0 |

300℃), 且消解试剂用量少, 能较大程度地节约试剂用量和操作时间, 已广泛应用于食品药品、土壤固废、冶金矿产、化妆品和半导体等诸多领域中^[19-24]。

由于微波消解管体积量更小, 消解样品时需要注意样品反应剧烈程度, 防止反应剧烈导致样品溢

出影响结果。吕康等^[20]采用逆王水、氢氟酸和过氧化氢体系在超级微波消解土壤标准物质, ICP-OES 法测定土壤中 18 种元素含量。其在优化消解体系时有描述因王水-氢氟酸-过氧化氢体系消解时反应剧烈导致液体直接溢出, 而由其他消解体系结

果可见消解地质样品时若有反应剧烈现象,需考虑分批或稀释后加入或将王水换成逆王水可减缓反应程度。因此,使用微波消解钨钼矿时也应避免反应太过剧烈溢出消解管的情况。本文选用微波中18位聚四氟乙烯材质消解管在270℃下进行钨钼矿石样品批量进行前处理,单次处理通量可达18个,可实现快速高效地进行样品批量前处理。

3.1.2 消解酸体系

通常地质类样品消解体系采用硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸的组合体系会有较好的消解效果。硝酸和高氯酸都是强氧化性酸,能够有效地去除有机质和高碳含量等物质。氢氟酸能够破坏含氧化硅等晶格结构的物质,有效地去除含高硅含量物质。盐酸和硝酸组合也能极大地增强消解能力,促进消解中所产生的各种离子稳定存在。同时考虑到钨钼矿石中含有较高钨、钼含量,不同于铁矿石类物质,钨、钼等元素在强酸性介质中不能稳定存在,因此在消解后需要加入稳定剂使其稳定存在于溶液中。王蕾等^[25]指出可在封闭压力酸溶解钨矿石样品,并用特定比例5%浓硝酸和10%氢氟酸混合酸介质可使钨形成稳定的六价配合物($W+2HNO_3+6HF=WF_6+2NO+4H_2O$)而稳定存在于溶液中;但是氢氟酸对稀土元素的测定可能会形成稀土氟化物沉淀而使测试结果偏差^[14,26]。王风等^[27]采用过氧化钠碱熔后,再用盐酸-柠檬酸提取测定钼矿石的钨钼。王力强等^[5]在过氧化钠碱熔后,采用硝酸-酒石酸提取测定矿石中高含量钨元素有较好效果,说明络合剂的加入可有效地稳定溶液。

考虑到钨钼元素含量较高时,酸性环境下可能水解析出沉淀,以及氢氟酸消解条件下,可能产生稀土氟化物沉淀的情况^[14,26],本文考察了不同酸体系消解效果以及消解后不赶酸与赶酸后不同复溶酸的消解效果。测定结果(表6)表明,在王水体系下,消解后有明显的大量白色沉淀存在;而在王水和氢氟酸体系下,消解后沉淀量明显减少,表明氢氟酸的

存在破坏了样品中晶格结构有利于样品的分解。同时加大氢氟酸用量以及加入高氯酸体系,消解后沉淀量减少,但仍存在微量沉淀。随后在此基础上进行赶酸至黏稠态,分别采用硝酸、盐酸和盐酸-柠檬酸混合溶液进行样品复溶,结果显示盐酸-柠檬酸混合溶液的复溶效果最佳。只有盐酸复溶时,无明显沉淀但溶液略有浑浊,可能是钨钼元素水解为胶体浮于溶液中,而有柠檬酸存在时,溶液澄清透明,表明柠檬酸稳定剂的存在有助于钨钼元素在酸性环境下稳定存在。

3.1.3 微波消解条件优化

微波消解的预加氮气压力、反应温度和反应时间均会影响样品消解效果。预加压后酸液试剂的沸点升高,使酸液在较高温度下与样品充分接触反应。理论上,预加压和反应温度越高,反应时间越长,样品消解越有利^[21]。但考虑到消解效率和能源节约,在保证消解效果最佳、减少能量浪费的条件下,本文研究了不同消解条件的消解效果。分析结果(表7)显示:工作温度在270℃和280℃下消解效果较好,消解时间在40min和60min时消解澄清,预加压在4MPa和5MPa时消解清亮,最终确定微波最佳消解条件为:预加压4MPa,270℃下保温40min。

基于以上工作量,本文选用酸溶法(硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸体系)进行样品前处理,避免了碱性熔剂的引入;且采用微波进行消解可较大程度上减少酸液用量,试剂消耗量控制在10mL左右;在高温高压条件下,将样品前处理及后续赶酸时间控制在3h左右,加快样品前处理速度;同时采用18位消解管批量消解样品,有助于实现批量分析测试钨钼矿石样品中多种稀土元素。

3.2 分析测试干扰因素去除

3.2.1 分析元素和内标元素选择

样品中待测分析元素的选择应尽可能地满足同位素丰度较高、质谱干扰小、灵敏度较高的原则。ICP-MS分析测试时通常选择在线加入内标元素方

表6 酸体系消解效果对比

Table 6 Comparison for digestion effect of acid systems.

| 酸种类 | 是否赶酸 | 复溶酸种类 | 消解效果 |
|-------------------------------|------|----------|--------------------|
| 2mL 硝酸+6mL 盐酸 | 否 | - | 消解后底部有大量沉淀 |
| 2mL 硝酸+4mL 盐酸+2mL 氢氟酸 | 否 | - | 消解后底部有少量沉淀 |
| 2mL 硝酸+1mL 盐酸+4mL 氢氟酸+1mL 高氯酸 | 否 | - | 消解后底部有微量沉淀 |
| 2mL 硝酸+1mL 盐酸+4mL 氢氟酸+1mL 高氯酸 | 是 | 硝酸溶液 | 消解后及复溶后底部有微量沉淀 |
| 2mL 硝酸+1mL 盐酸+4mL 氢氟酸+1mL 高氯酸 | 是 | 盐酸溶液 | 消解后有微量沉淀,复溶后溶液略有浑浊 |
| 2mL 硝酸+1mL 盐酸+4mL 氢氟酸+1mL 高氯酸 | 是 | 盐酸+柠檬酸溶液 | 消解后有微量沉淀,复溶后溶液澄清 |

式减少由于样品基体效应等原因造成的信号漂移的干扰,实时校正由此产生的偏差。内标元素的选择通常满足与分析元素的质量数接近、电离点位接近、分析物中不含有的元素等要求。苏春风^[8]采用内标元素铑(Rh)对稀土矿中16种元素进行校正测试。倪文山等^[28]采用铼(Re)元素对磷灰石中16种稀土元素进行非质谱干扰校正。戴雪峰等^[7]采用铑(Rh)和铱(Ir)元素对钨钼矿中16种稀土元素进行基体和信号漂移校正。鉴于前人相关研究和参考钨钼矿相关标准(GB/T 14352.20—2021),并考虑到钼矿中伴生Re和In等元素^[14],本文选择元素铑(Rh)和铱(Ir)作为本次实验的内标元素,选择质量数接近的内标元素对分析元素进行基体校正,内标元素质量浓度为50 $\mu\text{g/L}$ 。实际样品测试过程中采用三通在线引入内标元素,可对分析元素进行实时校正,进一步保证样品分析测试的准确性,试样中待测分析元素质量数及选用的内标元素见表8。

3.2.2 干扰因素和干扰消除

ICP-MS法分析干扰因素主要分为两类:一是质谱干扰,由于仪器自身分离系统分辨率等限制不足以完全分离的一些相同质荷比的粒子,如多原子离子、氧化物、双电荷和同量异位素等因素;二是非质

表7 微波消解条件优化

Table 7 Optimization for digestion conditions of microwave.

| 预加氮气压力 (MPa) | 工作温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 保持时间 (min) | 样品消解效果 |
|-----------------|--------------------------------|---------------|------------|
| 4.0 | 260 | 40 | 消解复溶后有微量沉淀 |
| 4.0 | 270 | 40 | 消解复溶后溶液澄清 |
| 4.0 | 280 | 40 | 消解复溶后溶液澄清 |
| 4.0 | 270 | 20 | 消解复溶后有微量沉淀 |
| 4.0 | 270 | 60 | 消解复溶后溶液澄清 |
| 3.0 | 270 | 40 | 消解复溶后有微量沉淀 |
| 5.0 | 270 | 40 | 消解复溶后溶液澄清 |

表8 样品元素分析质量数及内标元素

Table 8 Mass number of analytical elements in the samples and internal standard elements.

| 分析元素 | 质量数 | 内标元素 | 分析元素 | 质量数 | 内标元素 |
|------|-----|------|------|-----|------|
| 镧 La | 139 | Rh | 镝 Dy | 164 | Ir |
| 铈 Ce | 142 | Rh | 铥 Ho | 165 | Ir |
| 镨 Pr | 141 | Rh | 铒 Er | 170 | Ir |
| 钕 Nd | 146 | Rh | 铥 Tm | 169 | Ir |
| 钐 Sm | 149 | Ir | 镱 Yb | 174 | Ir |
| 铕 Eu | 153 | Ir | 镱 Lu | 175 | Ir |
| 钆 Gd | 160 | Ir | 铪 Y | 89 | Rh |
| 铽 Tb | 159 | Ir | 钪 Sc | 45 | Rh |

谱干扰,由于高盐样品或复杂基体对目标元素的抑制或增强效应,如基体效应等因素^[29]。多原子离子干扰产生于等离子体炬焰高能态中,以Ar、H、O等结合形成的氟化物、氢氧化物等,如 $^{140}\text{CeOH}$ 和 ^{157}Gd ;氧化物干扰通常是因为基体未完全电离或在等离子体尾焰处已电离元素与氧结合形成的离子(MO^+)对目标分析元素产生干扰,如 $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}$ 和 ^{159}Tb ;同量异位素是目前ICP-MS中比较常见且难以消除的一种干扰,是因为待测物中存在与分析目标离子质荷比相同的不同元素所产生的干扰,如 ^{144}Sm 和 ^{144}Nd ;基体效应是由于基体测试过程中形成的空间电荷效应对目标分析元素的电离或传输所产生的信号干扰现象。针对以上这些干扰因素,诸多研究学者为消除干扰各有对策,如数学方程校正法、碰撞动能歧视、基体分离法、高分辨质谱法和内标法等^[30-36]。

本方法在仪器开机后通过质谱调谐液对仪器状态进行优化,仪器的氧化物和双电荷比率都小于1.0%,在仪器性能上减少在等离子体中形成的双电荷和氧化物等质谱干扰因素,使仪器状态达到最佳。分析过程中采用六极杆碰撞反应池动能歧视(KED)模式,通过向六极杆中充入碰撞气体氦气(He)与干扰物离子进行碰撞,然后在离子通过六极杆和即将进入四极杆前设置能量壁垒进行动能歧视,使得经过碰撞之后能量较低的多原子干扰等离子体较难进入四极杆中,最大程度地对分析过程可能产生的多原子质谱干扰因素进一步有效去除。同时采用三通在线引入内标对样品分析的基体效应等非质谱干扰进行实时校正,有效保证测试的准确性。

图1展示了有无内标校正情况下,标准物质中钪和钇元素的平均含量的差异。从中明显看出,无内标校正的元素含量(如GBW07239中Sc、Y含量分别为6.98 $\mu\text{g/g}$ 和26.2 $\mu\text{g/g}$)明显低于校正后的含量(Sc、Y含量分别为8.57 $\mu\text{g/g}$ 和32.2 $\mu\text{g/g}$),且低于标准值范围(GBW07239中Sc、Y含量分别为 $8.40\pm 0.80\mu\text{g/g}$ 和 $34.2\pm 2.20\mu\text{g/g}$)。可见在线内标引入实时校正的显著作用,可实时校正分析过程中的基体效应等干扰,使测试值更符合标准值。充分验证选取合适的内标元素能有效地校正仪器分析信号的短期与长期漂移,并明显消除基体效应的影响^[14]。

3.3 实际样品的应用

本文测试的方法精密度小于2%(表5),优于同类地质样品中稀土元素^[3,6-7,14]测试结果(小于5%),符合地质矿产行业标准《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)中的精密度要求,

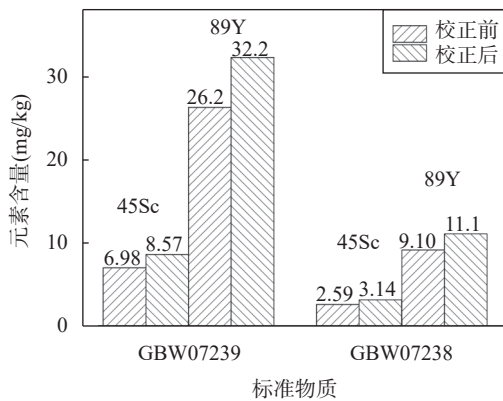


图1 内标元素校正前后标准物质中钪和钇元素含量比对

Fig. 1 Comparison for contents of Sc and Y in reference material before and after internal standard element correction.

加标回收率测试结果与同类地质样品结果基本一致^[8,10],在80%~114%之间。采自河南栾川的实际样品测试含量0.198~41.2 $\mu\text{g/g}$,与吉林舒兰长安堡辉钼矿^[6]中稀土元素含量0.013~5.53 $\mu\text{g/g}$ 相较要高出一个数量级,与河南某地区钼矿石^[14]中和云南省麻栗坡县南秧田地区白钨矿石(石英片岩)^[37]中稀土元素含量0.68~107 $\mu\text{g/g}$ 相较略低但都在同一水平,由此可见不同地域的钼矿中稀土元素含量呈现一定的地域分布特征。吉林地区钼矿多为斑岩型单钼矿,而河南地区钼矿多为斑岩-矽卡型多金属钼矿^[38-39],云南省麻栗坡地区白钨矿多为似矽卡岩、石英片岩和花岗岩等。且王冠^[37]研究中对麻栗坡县南秧田地区不同岩石类型的白钨矿中稀土元素分析结果来看,不同岩石种类中稀土元素含量差异较大,如脉状石英电气石岩(0.071~2.11 $\mu\text{g/g}$)和辉钼石矿(0.27~5.10 $\mu\text{g/g}$)较之其他石英片岩(0.68~107 $\mu\text{g/g}$)和似矽卡岩(0.43~63.6 $\mu\text{g/g}$)等的稀土元素明显较低。由不同岩石中稀土配分模式和微

量元素等组成特征可推断出不同岩石的沉积成因,并由当地岩石中稀土分布模式推测白钨矿床中钨的来源。秦燕等^[40]总结出钨矿床中稀土元素地球化学特征具有成因意义和矿物质来源溯源意义,不同类型矿床中黑钨矿及其成矿岩体稀土元素分布模式的特点反映出矿床成岩成矿机制的差异。两者观点相近,但钨钼矿中稀土元素地域分布特征仍有待更多的基础数据进行支撑,以便深入研究地质成因与稀土元素分布之间的联系。

4 结论

本文建立了一种微波快速前处理钨钼矿样品,并结合ICP-MS法分析其中16种稀土元素的分析方法。测试结果较为满意,并可有效地应用于实际样品分析测试。三个实际样品中稀土元素测试结果为0.198~41.2 $\mu\text{g/g}$,较之吉林地区辉钼矿中稀土元素高出一个数量级,与河南某地区和云南麻栗坡地区钨钼矿中稀土元素水平一致,但地域分布特征差异和岩石种类差异有待完善。本方法可实现微波消解结合ICP-MS法快速准确地测定钨钼矿中多种稀土元素,为批量分析钨钼矿样品中的稀土元素提供技术支持。

由于矿石样品成分复杂且外界影响因素较多,目前对有关钨钼矿石中稀土元素的研究仍面临很多挑战。因此,本文认为未来的重点研究方向可以从以下两个方面进行深入:①有关不同岩石类型的钨钼矿石中的稀土元素含量仍需要大量数据支持,需要建立中国不同地域更广泛的数据支持,本方法或因样品类型仍需优化,从而为深入探究钨钼矿石稀土元素形成的特点建立基础;②钨钼矿石内其他微量元素与稀土元素分布特征是否相关,对矿石溯源是否有参考意义,本方法有待对其他微量元素进行验证。

Determination of Trace Rare Earth Elements in Tungsten-Molybdenum Ore by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Microwave Digestion System

CAO Junfei, WANG Ting, LI Jian, LI Ying

(Hangzhou Expec Technology Development Inc., Hangzhou 311300, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The addition of citric acid helps to stabilize tungsten and molybdenum elements in an acidic environment after tungsten-molybdenum ore is digested with microwave and acid-driving treatment.
- (2) The distribution of rare earth elements in tungsten-molybdenum ore in different rock types and regions has spatial distribution characteristics and differences.
- (3) This method has a low detection limit ($<0.0087\mu\text{g/g}$), high accuracy, and high-throughput sample analysis capability.

ABSTRACT

BACKGROUND: Tungsten-molybdenum ore and rare earth are both important strategic resources. It is of great significance to evaluate the contents of rare earth elements in tungsten-molybdenum ore for the development of rare earth resources in minerals. During the pretreatment of tungsten and molybdenum ore samples, the alkali melting flux will introduce the salt matrix, and the tungsten and molybdenum elements in an acid dissolution condition are easy to hydrolyze into tungstic acid and molybdic acid and produce rare earth fluoride.

OBJECTIVES: To establish an analytical method for accurate determination of the 16 rare earth elements including La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, and Sc, in tungsten-molybdenum ore by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS).

METHODS: Tungsten-molybdenum ore samples were fast digested by microwave with four acid system ($\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4\text{-HCl}$) in a high temperature and high-pressure environment. Then the digestion acid solution was evaporated to the viscous state, and the mixed solution (citric acid-hydrochloric acid) was used to dissolve the complexed tungsten and molybdenum at warm temperature, which effectively avoided the introduction of salt matrix in the pretreatment of tungsten-molybdenum ore samples. The problem of tungsten and molybdenum easily hydrolyzing into tungstic acid and molybdic acid was also solved, and rare earth fluoride in an acid environment was produced. Online internal standard and kinetic energy discrimination (KED) strategy were used in real-time to calibrate the sample analysis by ICP-MS, which solved the interference problems of matrix effect and polyatomic ions in the analysis process.

RESULTS: The 16 rare earth element contents of tungsten molybdenum standard material (GBW07239 and GBW07238) and real samples (1#, 2# and 3#) was efficiently measured. The results showed that the concentrations of 16 rare earth elements were within the scope of the standard value, the contents of real samples were $0.198\text{-}41.2\mu\text{g/g}$. Relative standard deviation (RSD) of method precision was lower than 2.0%, the method detection limit was $0.0002\text{-}0.0087\mu\text{g/g}$, and the spiked recovery of real samples was between 80.0% and 114.0%. The absolute value of the logarithmic error between the average value of sample testing and the standard value of reference

materials| $\Delta \lg C| \leq 0$, meet the requirements of the geological and mineral industry. The measured contents of rare earth elements in tungsten-molybdenum ore sampled from Henan are 0.198-41.2 $\mu\text{g/g}$, compared with 0.013-5.53 $\mu\text{g/g}$ in molybdenite ore from Jilin, 0.68-107.0 $\mu\text{g/g}$ in tungsten ore (quartz schist) from Yunnan and 0.071-2.11 $\mu\text{g/g}$ in tungsten ore (tourmaline) from Yunnan. The content distribution of rare earth elements has spatial distribution characteristics and research significance for differences in rock types.

CONCLUSIONS: The tungsten-molybdenum ore samples are completely dissolved by microwave with the four-acid system. This method satisfies the requirements of the geology and mineral industry and can provide reference for the analysis technology of trace rare earth elements in tungsten-molybdenum ore for high-throughput sample analysis capability.

KEY WORDS: tungsten-molybdenum ore; rare earth elements; microwave digestion; inductively coupled plasma-mass spectrometry; kinetic energy discrimination

参考文献

- [1] 杨丹辉. 中国稀土产业发展与政策研究[M]. 北京: 中国社会科学出版社, 2015: 1-18.
Yang D H. Research on China's rare earth industry development and policy[M]. China Social Sciences Press, 2015: 1-18.
- [2] 侯振宇, 何扬. 我国稀土资源概况及应用前景[J]. 内蒙古科技与经济, 2017(7): 28-30,33.
Hou Z Y, He Y. General situation and application prospect of rare earth resources in China[J]. Inner Mongolia Science Technology & Economy, 2017(7): 28-30,33.
- [3] 吴葆存, 于亚辉, 闫红岭, 等. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钼矿石中稀土元素[J]. 冶金分析, 2016, 36(7): 39-45.
Wu B C, Yu Y H, Yan H L, et al. Determination of rare earth elements in tungsten ore and molybdenum ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with alkali fusion[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(7): 39-45.
- [4] 姜云军, 李星, 姜海伦, 等. 碱熔-离子交换树脂分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨钼矿石中的钨、钼、硼、硫和磷[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(9): 1030-1034.
Jiang Y J, Li X, Jiang H L, et al. Determination of tungsten, molybdenum, boron, sulfur and phosphorus in tungsten molybdenum ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with alkali fusion and separation using ion exchange resin[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54(9): 1030-1034.
- [5] 王力强, 王家松, 魏双, 等. 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体发射光谱法测定钨钼矿石中钨钼及11种伴生元素[J]. 岩矿测试, 2021, 40(5): 688-697.
Wang L Q, Wang J S, Wei S, et al. Determination of W, Mo and 11 other elements in tungsten molybdenum ores by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with lithium metaborate fusion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(5): 688-697.
- [6] 王琳琳, 王力, 霍亮, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定辉钼矿中稀土元素[J]. 世界地质, 2020, 39(3): 731-736.
Wang L L, Wang L, Huo L, et al. Determination of rare earth element in molybdenite by ICP-MS[J]. World Geology, 2020, 39(3): 731-736.
- [7] 戴雪峰, 沈璐佳, 代小吕. 电感耦合等离子体质谱法测定钨钼矿中稀土元素[J]. 广州化工, 2016, 44(1): 116-118.
Dai X F, Shen L J, Dai X L. Determination of rare earth elements in tungsten and molybdenum ores by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(1): 116-118.
- [8] 苏春风. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定稀土矿中16种稀土元素含量[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(6): 28-32.
Su C F. Determination of 16 rare earth elements in rare earth ores by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(6): 28-32.
- [9] 高小飞, 倪文山, 毛香菊, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定钨钼矿中锆[J]. 冶金分析, 2018, 38(8): 37-42.
Gao X F, Ni W S, Mao X J, et al. Determination of germanium in tungsten molybdenum ore by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical

- Analysis, 2018, 38(8): 37-42.
- [10] 张祎玮, 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.
- Zhang Y W, Jiang J P, Li H, et al. Optimization of microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of rare earth elements in soil[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2021, 40(3): 605-613.
- [11] 吴英, 胡华兵, 刘志勇. ICP-AES法对钨钼矿中稀土元素谱线干扰的研究[C]//第十五届全国稀土分析化学学术研讨会论文集. 2015: 107-112.
- Wu Y, Hu H B, Liu Z Y. ICP-AES method for detection of samarium europium gadolinium richment of rare earth elements in the research of spectral line interference[C]//Proceedings of the 15th National Symposium on Rare Earth Analytical Chemistry. 2015: 107-112.
- [12] 李鹰, 俞晓峰, 寿森钧, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定岩石和水系沉积物中痕量稀土元素[J]. 冶金分析, 2016, 36(2): 33-37.
- Li Y, Yu X F, Shou M J, et al. Determination of trace rare earth elements in rock and stream sediments by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(2): 33-37.
- [13] 巩海娟, 王玉, 韩健, 等. 一体化碰撞反应(iCRC)-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地质样品中痕量稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(2): 42-47.
- Gong H J, Wang Y, Han J, et al. Determination of trace rare earth elements in geological samples by integrated collision reaction (iCRC)-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(2): 42-47.
- [14] 梁亚丽, 杨珍, 阿丽莉, 等. ICP-MS法测定钨钼矿中伴生锂、镓和稀土元素[J]. 吉林大学学报(理学版), 2021, 59(2): 427-434.
- Liang Y L, Yang Z, A L L, et al. Determination of associated lithium, gallium and rare earth elements in molybdenum ore by inductively coupled plasma mass spectrometry method[J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2021, 59(2): 427-434.
- [15] 王冠, 李华玲, 任静, 等. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素的氧化物干扰研究[J]. 岩矿测试, 2013, 32(4): 561-567.
- Wang G, Li H L, Ren J, et al. Characterization of oxide interference for the determination of rare earth elements in geological samples by high resolution ICPMS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(4): 561-567.
- [16] 马莉, 司晗. 微波消解样品-电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤中重金属元素和稀土元素[J]. 环境科学导刊, 2016, 35(2): 88-91.
- Ma L, Si H. Determination of heavy metals and rare earth elements in soils by inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion[J]. Environmental Science Survey, 2016, 35(2): 88-91.
- [17] 白金峰, 薄玮, 张勤, 等. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的36种元素[J]. 岩矿测试, 2012, 31(5): 814-819.
- Bai J F, Bo W, Zhang Q, et al. Determination of 36 elements in geochemical samples by high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(5): 814-819.
- [18] 白金峰, 张勤, 孙晓玲, 等. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中钪钇和稀土元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1): 17-22.
- Bai J F, Zhang Q, Sun X L, et al. Determination of Sc, Y and rare earth elements in geochemical samples by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(1): 17-22.
- [19] 张维权, 卢水淼, 夏晓峰, 等. 超级微波消解-全自动重金属分析联用系统测定土壤中18种元素的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2022, 58(5): 523-527.
- Zhang W Q, Lu S M, Xia X F, et al. Determination of 18 metal elements in soil with super microwave digestion automatic heavy metal analysis system[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(5): 523-527.
- [20] 吕康, 李优琴, 倪晓璐, 等. 超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定土壤中18种元素[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(2): 123-128.
- Lyu K, Li Y Q, Ni X L, et al. Determination of eighteen elements in soil by super microwave digestion-inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(2): 123-128.
- [21] 吴浅耶, 孙建民, 张维权, 等. 超级微波消解-碰撞池-电感耦合等离子体质谱法测定氮化铝粉中钠钨铁锌钛锰[J]. 冶金分析, 2022, 42(7): 19-25.
- Wu Q Y, Sun J M, Zhang W Q, et al. Determination of sodium, tungsten, iron, zinc, titanium and manganese in aluminum nitride powder by super microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry with collision cell[J]. Metallurgical Analysis, 2022, 42(7): 19-25.
- [22] 赵波, 潘建忠, 闫君, 等. 超级微波消解-串联四极杆电

- 感耦合等离子体质谱法测定当归中27种无机元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(19): 7629-7636.
- Zhao B, Pan J Z, Yan J, et al. Determination of 27 kinds of inorganic elements in *Angelica sinensis* by super microwave digestion-tandem quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2021, 12(19): 7629-7636.
- [23] 兰冠宇, 李鹰, 俞晓峰, 等. 超级微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中13种元素[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(5): 1-8.
- Lan G Y, Li Y, Yu X F, et al. Determination of 13 elements in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with ultra-microwave digestion[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(5): 1-8.
- [24] 牛苑文, 何兵兵, 韩雪. 超级微波消解-ICP-MS法测定蔬菜中砷、镉、铅[J]. *食品安全导刊*, 2022(9): 93-96.
- Niu Y W, He B B, Han X. Determination of arsenic, cadmium and lead in vegetables by ultrawave digestion-ICP-MS[J]. *China Food Safety Magazine*, 2022(9): 93-96.
- [25] 王蕾, 张保科, 马生凤, 等. 封闭压力酸溶-电感耦合等离子体光谱法测定钨矿石中的钨[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(5): 661-664.
- Wang L, Zhang B K, Ma S F, et al. Determination of wolfram in tungsten ore by pressurized acid digestion inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(5): 661-664.
- [26] 吴石头, 王亚平, 孙德忠, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中15种稀土元素——四种前处理方法的比较[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(1): 12-19.
- Wu S T, Wang Y P, Sun D Z, et al. Determination of 15 rare earth elements in rare earth ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: A comparison of four different pretreatment methods[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(1): 12-19.
- [27] 王风, 程相恩, 陈传伟. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨矿石中的钨钼[J]. *冶金分析*, 2014, 34(6): 53-56.
- Wang F, Cheng X E, Chen C W. Determination of tungsten and molybdenum in molybdenum ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(6): 53-56.
- [28] 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.
- [29] 徐向阳. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)在水质卫生检测中应用[J]. *中国卫生检验杂志*, 2010, 20(10): 2661-2662, 2665.
- Xu X Y. Application in water quality sanitation detection by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2010, 20(10): 2661-2662, 2665.
- [30] 肖玉芳, 李明, 江冶, 等. ICP-MS测定稀土元素的干扰校正研究[J]. *江苏科技信息*, 2015(22): 25-28.
- Xiao Y F, Li M, Jiang Y, et al. Study on interference correction for determination of rare earth elements by ICP-MS[J]. *Jiangsu Science & Technology Information*, 2015(22): 25-28.
- [31] 李刚, 曹小燕. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铈和镉的干扰及校正[J]. *岩矿测试*, 2008(3): 197-200.
- Li G, Cao X Y. Interference and its elimination in determination of germanium and cadmium in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2008(3): 197-200.
- [32] 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.
- [33] 熊英, 吴赫, 王龙山. 电感耦合等离子体质谱法同时测定铜铅锌矿石中微量元素镓铟铊钨钼的干扰消除[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(1): 7-11.
- Xiong Y, Wu H, Wang L S, et al. Elimination of interference in simultaneous determination of trace Ga, In, Ta, W and Mo in copper, lead and zinc ores by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(1): 7-11.
- [34] 章连香, 冯先进. 八极杆碰撞/反应池(ORS)-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定复杂矿物中的稀土元素[J]. *中国无机分析化学*, 2017, 7(2): 22-26.
- Zhang L X, Feng X J. Determination of rare earth elements in complex minerals by octopole reaction system (ORS)-inductively coupled plasma mass

- spectrometry (ICP-MS)[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2017, 7(2): 22-26.
- [35] 洪光辉,王晴晴,崔喜平,等. ICP-MS分析中的干扰及其消除研究进展[J]. *实验科学与技术*, 2021, 19(3): 14-21.
- Hong G H, Wang Q Q, Cui X P, et al. The development progress of interference and elimination with ICP-MS[J]. *Experiment Science and Technology*, 2021, 19(3): 14-21.
- [36] 黄凤妹. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法检测土壤中16种稀土元素[J]. *中国无机分析化学*, 2012, 2(1): 43-46.
- Huang F M. Determination of 16 rare earth elements in soil by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2012, 2(1): 43-46.
- [37] 王冠. 云南麻栗坡南秧田白钨矿床痕量稀土元素的测定及分布特征研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2011.
- Wang G. Characteristics and tracer action of rare earth elements Nanyangtian scheelite mining, Malipo, Yunnan[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2011.
- [38] 韩江伟,云辉,胡红雷,等. 河南栾川矿集区深部钨钼矿体特征及资源预测[J]. *金属矿山*, 2020(11): 141-151.
- Han J W, Yun H, Hu H L, et al. Deep ore characteristics of Luanchuan ore concentration area and resource prediction in Henan Province[J]. *Metal Mine*, 2020(11): 141-151.
- [39] 鞠楠. 吉林中部斑岩型钼矿成矿规律与远景预测[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- Ju N. Metallogenic regularity and prospective prediction of porphyrymolybdenum deposits in Central Jilin Province, NE China[D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [40] 秦燕,王登红,盛继福,等. 中国不同类型钨矿床稀土元素地球化学研究成果综述[J]. *中国地质*, 2019, 46(6): 1300-1311.
- Qin Y, Wang D H, Sheng J F, et al. A review of research achievements on REE geochemistry of tungsten deposits in China[J]. *Geology in China*, 2019, 46(6): 1300-1311.