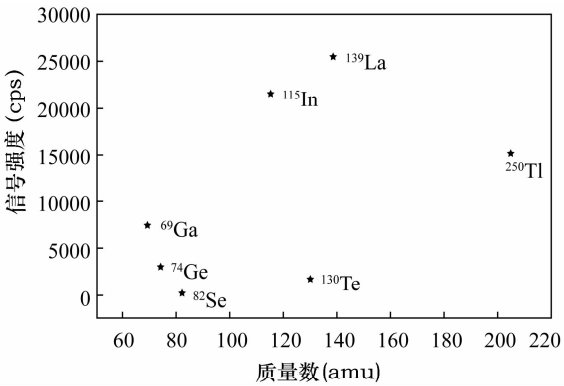
文章编号: 0254 - 5357(2014)02 - 0197 - 06

微波消解 - 电感耦合等离子体质谱测定铜精矿中 7 种稀有金属元素

燕 娜[1], 赵生国[1], 赵 伟[2], 郑红文[1]
(1. 甘肃出入境检验检疫局, 甘肃 兰州 730010; 2. 江苏出入境检验检疫局, 江苏 南京 210001)

摘要: 准确快速测定铜精矿中 7 种稀有金属元素(镓铟锗硒碲铊铟)的分布情况对于铜精矿的综合利用及减少技术性贸易壁垒等方面具有重要意义,因锗和铊等目标元素含量低至 10^{-7} 级,要求分析方法具有高灵敏度。本文应用微波消解 - 电感耦合等离子体质谱方法实现了 7 种稀有金属元素的快速准确测定。以盐酸 - 硝酸混合酸(体积比 3∶2)作为样品的微波消解试剂,选取合适的分析质量、调谐仪器及数学校正方程等三种方式消除质谱干扰。在优化的实验条件下,目标元素加标回收率为 80.2% ~ 123.3%,相对标准偏差小于 13.4%。硒的检出限为 1.3 mg/kg,另外 6 种目标元素的检出限均低于 0.08 mg/kg。本法目标元素的检出限均低于电感耦合等离子体发射光谱或原子吸收光谱法测定相应元素的检出限。该方法降低了试剂空白,简化了操作流程,提高了分析灵敏度,实现了铜精矿目标元素的同时分析。



关键词: 铜精矿; 稀有金属元素; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法
中图分类号: P618.41; O657.63 **文献标识码**: B

我国是铜矿稀缺的国家,每年进口大量铜精矿。铜精矿中除含有主量元素铜以外,还含有微量或痕量的稀有金属元素 Ga、In、Ge、Se、Te、Tl 和稀土元素 La 等[1]。快速、准确地测定铜精矿中这 7 种稀有元素的分布情况不仅有助于企业选择原料,减少技术性贸易壁垒,更能有效提高铜精矿的综合利用。

目前,仅有文献[2]报道利用原子荧光光谱法测定铜精矿中 Se,而铜精矿中其余 6 种目标元素的检测未见相关报道。对于 7 种含量极低目标元素(如 Ge、Ti 等元素低至 10^{-7} 级)的测定,一种方案是样品预先进行分离富集,然后利用电感耦合等离子体发射光谱[3]或原子吸收光谱[4-7]等方法分析,此方案实验过程复杂繁琐且不能实现目标元素的同时测定;另一种方案是选择高灵敏的电感耦合等离子体质谱法(ICP - MS)进行测定,此方法测定黑色页岩[8]、硫化物矿物[9]、水系沉积物[10]、岩石[10-11]、铜铅锌矿石[12]中的 Ga、In、Ge、Se、Te、Tl 或 La 已有报道,测定过程中无需预先分离富集即可完成低至 10^{-7} 级相关元素的测定。

准确测定铜精矿中 7 种目标元素的一个重要环节是样品前处理。目前该样品的处理方法主要有湿法消解[13-14]和微波消解[15-17]。湿法消解是在硝酸和盐酸溶样的基础上,基于分析元素及矿种不同添加溴、氟化氢铵、硫酸或高氯酸等用于样品的彻底消解。尽管湿法消解所用电热板的普及程度较高,但是本课题组的预实验结果显示,Ge 和 Se 在湿法消解中由于损失而导致回收率接近 0%,无法准确定值。微波消解技术已被广泛应用于黑色页岩[8]、铜精矿[15-17]、铁矿石[18]、铝合金[19]、高纯镍板[20]等其他金属矿产的消解过程中,可有效避免以上问题。

收稿日期: 2013 - 08 - 09; **接受日期**: 2013 - 09 - 04
基金项目: 国家质检总局科研项目"进出口含镍原料元素普查及相关检测技术研究"(2013IK001)
作者简介: 燕娜,博士,工程师,研究方向为光谱及质谱分析技术的应用。E-mail: nianyue912@163.com。

综合以上因素,本文选用具有试剂消耗少、样品分解完全、挥发性元素损失小等特点的微波消解技术,对来源于哈萨克斯坦、蒙古、美国、澳大利亚、毛里塔尼亚五国化学成分各异的铜精矿进行消解,通过称样量、消解试剂等实验条件的优化,建立了采用电感耦合等离子体质谱快速、准确、同时测定铜精矿中 7 种稀有元素的方法。

1　实验部分

1.1　仪器与设备

ELAN DRC - e 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司),仪器工作参数见表 1。

微波消解仪(MARS X - press,美国 CEM 公司),仪器工作参数见表 2。

超纯水仪(Mill - Q Academic,美国 Millipore 公司)。

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
功率	1100 W	测量方式	跳峰
冷却气(Ar)流量	15.0 L/min	扫描次数	20
辅助气(Ar)流量	1.2 L/min	停留时间/通道	10 ms
雾化气(Ar)流量	0.8 L/min	每个质量通道数	3
采样锥(Ni)孔径	1.1 mm	总采集时间	约 60 s
截取锥(Ni)孔径	0.9 mm		

表 2　微波消解仪的工作参数

Table 2　Working parameters of microwave digestion

消解步骤	最大功率 (W)	功率使用率 (%)	爬升时间 (min)	消解温度 (℃)	保持时间 (min)
1	1600	100	6	120	3
2	1600	100	3	150	3
3	1600	100	3	180	15

1.2　材料与试剂

1000 mg/L 的 Ga、In、Ge、Se、Te、Tl 和 La 标准储备溶液(中国计量科学研究院国家标准物质研究中心)。

硝酸及盐酸(高纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)。

1.3　铜精矿样品

选用来自五个国家的铜精矿样品。其化学成分特点为:哈萨克斯坦矿铜含量一般在 19% ~23% 之间,金含量品位低,银含量为 29 ~35 g/dmt(dmt 表示“干吨”)。蒙古矿铜含量在 22% ~26.5% 之间,金、银品位极低。美国矿铜含量为 30% ~34%,金含量为 3 ~5 g/dmt,银含量为 75 ~85 g/dmt。澳大利亚矿铜含量在 20% ~57% 之间,金含量在 5 ~10 g/dmt 之间。毛里塔尼亚矿铜含量在 20% ~25% 之间,金、银含量为 5 ~10 g/dmt。

1.4　样品处理

将试样于 105℃烘 2 h。称取烘干的试样 0.1 g(精确至 0.0001 g)于聚四氟乙烯消解罐中,加入 5 mL 现配王水,待剧烈反应停止后,加盖套,置于转盘中,放入炉腔内,按照表 2 设定的溶样程序和仪器操作规程启动微波加热。待冷却后取出聚四氟乙烯罐,将罐内物用水冲洗并转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,静置。随同做空白实验。于 ICP - MS 仪选定的条件下(表 1)测试。

用逐步稀释法配制浓度为 0.00、0.50、2.00、5.00、20.00、50.00、200.00 μg/L 的 Ga、In、Ge、Se、Te、Tl、La 混合标准系列(5% 王水介质)。用 ICP - MS 一次测定标准系列、空白溶液和样品溶液。

2　结果与讨论

2.1　前处理方法优化

2.1.1　称样量的选择

在满足分析灵敏度的前提下,减少试样量可以降低试液中总固溶物的含量,从而较好地保护质量分析器,同时也可以降低试样消耗量。另一方面,称样量太少容易带来较大的称量误差,试样的平行性及目标分析物的检出限也受影响。试验表明,0.1 g 的称样量已经能够达到较高的检测灵敏度要求,且满足 ICP - MS 对测定试样溶液中的总固溶物量不大于 0.1% 的要求。最终选择 0.1 g 为称样量。

2.1.2　消解试剂的确定

选择恰当的消解试剂对于目标元素的溶解、背景干扰的降低均有重要作用。有报道使用盐酸 - 硝酸消解铜精矿用于 Pb、Zn、Co、Ni、Mg、Cd、As、Sb、Bi、Hg 的测定[17,21];使用盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸消解铜精矿用于 Pb、Zn、Mg、Cd、As、Ag、Al、Ca、Mn 的测定[15];使用盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 饱和硼酸溶液消解铜精矿用于 Pb、Cd、As、Hg、Ag 的测定[16,22]。其中,硝酸用于消解样品中的碳、硫等有机成分,氢氟酸用于消解样品中的硅成分,盐酸用于溶解样品中的难溶金属氧化物以及碳酸盐、氢氧化物等,饱和硼酸溶液用于络合过量的氢氟酸和消解高钙样品与氢氟酸反应生成的氟化钙沉淀。但饱和硼酸的引入导致溶液中总固溶量偏高,不适合 ICP - MS 的上机测定。

因此,本文测试了三种消解试剂对五个国家的

铜精矿的消解效果。

试剂Ⅰ: 5 mL 盐酸 – 硝酸混合酸(体积比 3∶2)。

试剂Ⅱ:5 mL 盐酸 – 硝酸 – 氢氟酸混合酸(体积比 6∶4∶1)。

试剂Ⅲ:5 mL 盐酸 – 硝酸 – 氢氟酸混合酸(体积比 4∶6∶3)。

具体实验结果见表 3。通过表 3 可以看出,对于哈萨克斯坦、蒙古、美国、澳大利亚的铜精矿样品,试剂Ⅱ的消解效果相对较好。但是,加标回收试验结果表明(表 4),在试剂Ⅱ和试剂Ⅲ消解条件下 Ge、Te 和 La 等元素的加标回收率较低。且由于试剂Ⅱ和试剂Ⅲ中均含有氢氟酸,这就要求实验过程中所使用的容量瓶不能为玻璃量器,同时 ICP – MS 仪器也需配备耐氢氟酸的进样系统。试剂Ⅰ消解之后的消解液存在的白渣可能是样品中的硅成分,但不影响目标元素的测定。基于以上讨论,本课题组选用 5 mL 盐酸 – 硝酸混合酸(体积比 3∶2),即试剂Ⅰ作为铜精矿中稀有元素测定的消解试剂。但是,针对来源于毛里塔尼亚的铜精矿,本课题组尝试了多种消解方法及消解试剂,最终消解液中均有较多黑渣,因此关于此矿种的铜精矿的溶样需要进一步研究。

表 3　不同溶样条件下样品的溶解效果

Table 3　The digestion effect under different digestion conditions

铜精矿样品来源国家	试剂Ⅰ	试剂Ⅱ	试剂Ⅲ
哈萨克斯坦	清亮,但有少许白渣	清亮,无沉淀	较清亮,但有少许沉淀
蒙古	清亮,但有少许白渣	清亮,无沉淀	较清亮,但有少许沉淀
美国	清亮,但有少许白渣	清亮,无沉淀	较清亮,但有少许沉淀
澳大利亚	清亮,但有少许白渣	清亮,无沉淀	较清亮,但有少许沉淀
毛里塔尼亚	较清亮,黑渣明显	较清亮,黑渣明显	较清亮,黑渣明显

表 4　不同溶样条件下目标元素的加标回收率

Table 4　The spiked recoveries of target elements under different digestion conditions

元素	回收率(%)		
	试剂Ⅰ	试剂Ⅱ	试剂Ⅲ
Ga	90.4	89.2	94.5
In	91.8	77.8	66.3
Ge	98.9	52.5	46.1
Se	111.9	122.4	111.8
Te	84.3	75.6	63.4
Tl	97.9	85.8	73.2
La	80.2	75.6	65.8

2.2　质谱干扰的消除

本文通过三种方式降低目标元素的质谱干扰。一种是选择恰当的目标元素检测质量数,通常选用相对丰度最大的同位素作为该元素的检测质量,但 Se 最大丰度对应的同位素 80 受 Ar_2 的干扰非常严重,因此本方法选用 82 作为 Se 的检测质量数。第二种方式是通过调谐仪器使双电荷和氧化物干扰降至 3%。对质谱干扰仍然比较严重的元素,采用第三种干扰消除方式,即无需外接额外的仪器装置、可在已有的设备中通过软件设置而方便实现干扰消除的数学校正方程消除质谱干扰[23]。

7 种目标元素的选定同位素、相对丰度、质谱干扰及干扰消除方式列于表 5。

2.3　方法线性范围及检出限

在最佳实验条件下,对方法的线性范围和检测限进行了考察,结果列于表 6。以各元素的浓度为横坐标,各元素的计数值为纵坐标绘制校准曲线。方法检出限通过对样品空白进行 10 次测定,以 3 倍空白的标准偏差所对应的浓度值表示。样品检出限通过方法检出限乘以样品稀释倍数(1000 倍)计算得到。

在暂无铜精矿中目标元素检出限报道的情况下,本文比较了所建方法与其他岩石矿物中目标元素的检出限。通过表 6 可看出,本方法的检出限均远低于利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP – AES)或原子吸收光谱法(AAS)测定的相应元素的检出限。文献[10]采用 ICP – MS 法测定水系沉积物中 Ga、In、Te、Tl 的检出限为 0.0013 ~ 0.063 mg/kg,文献[8]采用 ICP – MS 法测定黑色页岩中 Ga、In、Ge、Te、Tl 和 La 的检出限为 0.01 ~ 0.493 mg/kg,文献[9]采用 ICP – MS 法测定硫化物单矿物中 Ga、In、Ge、Se、Te、Tl 和 La 的检出限为 0.02 ~ 15 mg/kg。同样是采用 ICP – MS 方法测定,本方法检出限低于文献[8]和文献[9]相应元素的检出限;与文献[10]的检出限相近,但本方法可以同时分析更多的目标元素。

本方法中 Se 的检出限明显高于其他元素的检出限,主要由于方法设计中为了避免质谱干扰,Se 的分析质量选用了自然丰度仅为 8.73% 的 ^{82}Se,因此导致分析灵敏度降低。对于铜精矿中含量极低的 Se,尚需进一步探索新的检测方法。

表 5　待测元素的选定同位素、相对丰度、质谱干扰及相应的数学校正方程

Table 5　The selected isotopes, relative abundance, spectral interference and the corresponding mathematical correction equation of target elements

元素	质量数	丰度/%	质谱干扰	数学校正方程
Ga	69	60.11	ArP, ClO_2, VO, La^{++}, Ce^{++}, Ba^{++}	–
In	115	95.71	Sn, MoO	$^{115}In = {}^{115}In - 0.014038 \times {}^{118}Sn$
Ge	74	36.28	Se, ArS, Nd^{++}, Sm^{++}	$^{74}Ge = {}^{74}Ge - 0.116645 \times {}^{77}Se$
Se	82	8.73	Kr, BrH, Ar_2H, Ho^{++}, Dy^{++}, Er^{++}	$^{82}Se = {}^{82}Se - 1.007833 \times {}^{83}Kr$
Te	130	34.08	Ba, Xe, MoO_2	$^{130}Te = {}^{130}Te - 0.154312 \times {}^{129}Xe$
Tl	205	70.26	–	–
La	139	99.91	–	–

表 6　方法线性范围及检出限

Table 6　The linear ranges and the detection limits of the method

元素	回归方程	相关系数	线性范围 (μg/L)	方法检出限 (μg/L)	样品检出限 (mg/kg)	文献检出限
Ga	$y = 7485x$	0.9999	0.50 ~ 200.00	0.08	0.08	1 ~ 20 mg/kg[3,24-25]
In	$y = 21575x$	0.9999	0.50 ~ 200.00	0.005	0.005	0.14 ~ 5 μg/L[3,4,26]
Ge	$y = 2936x$	0.9999	0.50 ~ 200.00	0.04	0.04	0.22 ng[7]
Se	$y = 149x$	0.9999	2 ~ 200.00	1.3	1.3	4 ~ 14 μg/L[27-28]
Te	$y = 1690x$	0.9999	0.50 ~ 200.00	0.03	0.03	2 ~ 90 μg/L[29-30]
Tl	$y = 15217x$	0.9999	0.50 ~ 200.00	0.005	0.005	3 ~ 60 μg/L[3,5-6,28]
La	$y = 25492x$	0.9999	0.50 ~ 200.00	0.01	0.01	1.2 μg/L[31]

2.4　样品分析

为了验证方法的实用性,本文利用以上所建立的整套方法分别分析了两种铜精矿中 7 种目标元素,结果列于表 7。通过表 7 可以看出所建立方法目标元素加标回收率在 80.2% ~ 123.3%,相对偏差小于 13.4%,体现出方法良好的准确度。

表 7　铜精矿中待测元素的含量及回收率

Table 7　Results for the determination of the target elements in copper concentrates

元素	样品 1					样品 2				
	加标前测定值 (mg/kg)	加入量 (ng)	加标后测得值 (mg/kg)	RSD (%)	回收率 (%)	加标前测定值 (mg/kg)	加入量 (ng)	加标后测得值 (mg/kg)	RSD (%)	回收率 (%)
Ga	2.92	500	7.33	2.7	90.4	5.62	2000	22.77	1.8	86.2
In	1.86	500	6.34	2.9	91.8	1.18	2000	18.87	3.3	88.9
Ge	0.44	500	5.26	4.6	98.9	0.51	2000	18.74	2.8	91.6
Se	43.51	500	48.97	13.4	111.9	115.50	2000	140.04	11.5	123.3
Te	9.18	500	13.29	3.9	84.3	6.48	2000	24.07	2.6	88.4
Tl	0.20	500	4.98	6.2	97.9	0.42	2000	19.44	4.1	95.6
La	22.68	500	26.59	4.4	80.2	16.34	2000	32.48	5.2	81.1

3　结语

本文通过微波消解与电感耦合等离子体质谱的有效结合,建立了适用于测定批量铜精矿中 Ga、In、Ge、Se、Te、Tl、La 的分析方法。选用王水微波消解铜精矿样品,在有效减少了 Ge、Se 等挥发性元素损失的同时保证了目标元素进入消解试液中。在优化的称样量、消解试剂,质谱干扰等条件下,除 Se 以外的 6 种目标元素检出限均低于 0.08 mg/kg,Se 的检出限为 1.3 mg/kg;目标元素的检出限均低于利用电感耦合等离子体发射光谱或原子吸收光谱法测定的相应元素检出限,也低于 ICP – MS 测定黑色页岩和硫化物单矿物相应元素的检出限,证明了方法的高灵敏性。

但是实验过程中仍然发现一些问题,如本课题组尝试了多种消解方法及消解试剂消解来源于毛里塔尼亚的铜精矿,最终消解液中均有较多黑渣;为避

免质谱干扰,Se 的分析质量选用了自然丰度较低的^{82}Se,导致本方法硒的检出限偏高,这些问题尚需进一步探索研究。

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,2011:17 - 18.

[2] 李遵义,李飞,李逸,胡丽娜. 原子荧光光谱法测定铜精矿中的硒[J]. 有色矿冶,2006,22(4):66 - 67.

[3] 汤志勇,金泽祥,梁飞,周星明. 萃取富集 - ICP - AES 测定地质样品中痕量镓铟铊[J]. 岩矿测试,1991,10(2):100 - 102.

[4] 欧阳开,龚琦,洪欣. 2 - (5 - 溴 - 吡啶偶氮) - 5 - 二乙氨基苯酚改性硅胶富集石墨炉原子吸收光谱法测定痕量铟[J]. 冶金分析,2007,27(8):47 - 49.

[5] 董迈青,谢海东,彭秀峰,邢谦. 泡塑富集 - 石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中微量铊[J]. 光谱实验室,2010,27(4):1560 - 1564.

[6] 徐进力,邢夏,郝志红,刘彬,白金峰. 聚氨酯泡塑吸附 - 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的微量铊[J]. 岩矿测试,2012,31(3):430 - 433.

[7] 鲍长利,程信良,刘春华,卫永弟. 甲基异丁酮 - N,N - 二甲基甲酰胺萃取石墨炉原子吸收法测定植物样品中微量锗[J]. 分析化学,1992,20(4):429 - 432.

[8] 李志伟,郜自安,任文岩,高志军,李艳华. 微波消解电感耦合等离子体质谱法测定黑色页岩中稀有稀土元素[J]. 岩矿测试,2010,29(3):259 - 262.

[9] 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: 605 - 611.

[10] 李国榕,王亚平,孙元方,董天姿,王海鹰. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀散元素铬镓铟碲铊[J]. 岩矿测试,2010,29(3):255 - 258.

[11] 李刚,曹小燕. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中锗和镉的干扰及校正[J]. 岩矿测试,2008,27(3):197 - 200.

[12] 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.

[13] 叶青,刘林海,肖莉红. 湿法消解和微波消解微量滴定法测定铜试样中铜的含量[J]. 岩矿测试,2007,26(6):493 - 494.

[14] GB/T 3884,铜精矿化学分析方法[S].

[15] 陈永欣,黎香荣,谢毓群,罗明贵,阮贵武. 微波消解 - 等离子体发射光谱法测定含铜物料中 9 种组分[J]. 岩矿测试,2011,30(2):200 - 204.

[16] 杨丽飞,苏明跃,郭芬. 铜精矿样品的高压密封微波消解方法研究[J]. 冶金分析,2011,31(11):58 - 62.

[17] SN/T 2047—2008,进口铜精矿中杂质元素含量的测定——电感耦合等离子体原子发射光谱法[S].

[18] 陈贺海,荣德福,付冉冉,余清,廖海平,任春生,鲍惠君. 微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中 15 个稀土元素[J]. 岩矿测试,2013,32(5):702 - 708.

[19] 陈玉红,王海舟,张华,施燕支. 微波消解电感耦合等离子体质谱法测定铝合金中多元素[J]. 冶金分析,2008,28(7):1 - 6.

[20] 成勇. 微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定高纯镍板中痕量元素[J]. 冶金分析,2008,28(3):9 - 13.

[21] 马红岩. ICP - AES 法测定进口铜精矿中有害元素[J]. 理化检验(化学分册),2004,40(6):334 - 335.

[22] 苏明跃,杨丽飞,郭芬. 一种检测铜精矿中砷和汞含量的新方法——高压密封微波消解 - 顺序注射 - 氢化物发生 - 原子荧光光谱法[J]. 金属矿山,2011,418(4):83 - 88.

[23] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第一分册)[M]. 北京:地质出版社,2011: 742 - 749.

[24] 龚思维,楚民生,沈泽敏,蒋海宁. ICP - AES 法测定铝中铁、硅、铜、镓、镁、锌、锰和钛[J]. 分析试验室,2004,23(1):40 - 42.

[25] 邵鑫,李小丹,何启生. ICP - AES 测定地质样品中铍、硼和镓[J]. 光谱实验室,2006,23(5):1012 - 1014.

[26] 李向欣,龚琦. 苯基荧光酮沉淀捕集 - 石墨炉原子吸收光谱法测定痕量铟[J]. 冶金分析,2006,26(5):16 - 19.

[27] 方红,杨晓兵. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定电解金属锰中硒、铁、硅[J]. 光谱学与光谱分析,2001,21(3):373 - 376.

[28] 张利群,王晓辉,宋晓春,肖政. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锑精矿中铅硒碲铊[J]. 冶金分析,2012,32(4):50 - 53.

[29] 黄坚,龚竹青. 火焰原子吸收光谱法测定铅碲渣中碲[J]. 冶金分析,2006,26(2):53 - 54.

[30] 黄坚,马玉天,欧阳征会,龚竹青. 火焰原子吸收光度法测定含铅碲渣样中碲的研究[J]. 稀有金属,2006,30(1):126 - 128.

[31] 郭运生,李冰,马晶晶. ICP - AES 测定稀土硅铁及镁硅铁合金中的铈、镧、镨和钕[J]. 光谱实验室,2012,29(5):3122 - 3125.

Determination of Seven Rare Metal Elements in Copper Concentrates by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Combined with Microwave Digestion

YAN Na[1], *ZHAO Sheng-guo*[1], *ZHAO Wei*[2], *ZHENG Hong-wen*[1]

(1. Gansu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Lanzhou 730010, China;
2. Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210001, China)

Abstract: Accurate and rapid determination of the distribution of seven rare metal elements (germanium, indium, gallium, selenium, tellurium, thallium and lanthanum) in copper concentrates plays an important role in the comprehensive utilization and reduction of technical barriers in transaction. However, the low content of target elements, for example, the content of germanium and thallium is as low as 10^{-7}, requires a highly sensitive analytical method. Microwave digestion together with Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) was adopted to achieve rapid and accurate determination of seven rare elements. Hydrochloric acid-nitric acid mixture (volume ratio was 3 to 2) was used as the microwave digestion reagent of copper concentrates. By selecting appropriate analytical quality, tuning the instrument and utilizing mathematical calibration equations, it was possible to eliminate spectral interferences. Under optimal conditions, the target element recoveries ranged from 80.2% to 123.3% and relative standard deviation was less than 13.4%. The detection limits of target elements were below 0.08 mg/kg while that of selenium was 1.3 mg/kg. To avoid spectral interferences, the low natural abundance ^{82}Se was selected as the analytical mass of selenium. The detection limits of target elements of the proposed method were much lower than those using Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy or Atomic Absorption Spectrometry. Simultaneous determination of the target element in bulk copper concentrates was achieved by the proposed method by reducing the reagent blank, simplifying operational processes, and improving analytical sensitivity.

Key words: copper concentrates; rare elements; microwave digestion; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry