

刘骐榕, 楚部, 陈树航, 等. 基体匹配-电感耦合等离子体质谱法定量金矿各浮选产物中有害元素[J]. 岩矿测试, 2024, 43(6): 957-966. DOI: [10.15898/j.ykcs.202405230118](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202405230118).

LIU Qirong, CHU Bu, CHEN Shuhang, et al. Determination of Harmful Elements in Flotation Products of a Gold Mine by ICP-MS with the Matrix-Matching Method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(6): 957-966. DOI: [10.15898/j.ykcs.202405230118](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202405230118).

基体匹配-电感耦合等离子体质谱法定量金矿各浮选产物中有害元素

刘骐榕¹, 楚部¹, 陈树航¹, 贾筱旭², 张智航², 谢卫宁^{1,3*}, 王帅³, 冯培忠⁴

- (1. 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116;
2. 中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏 徐州 221116;
3. 中国矿业大学现代分析与计算中心, 江苏 徐州 221116;
4. 中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 与金元素品位同级别或含量更高的有害元素(如镍、铜、镉和铅)在定量分析时, 金矿的复杂基体会产生抑制效应, 削弱离子化率和信号响应而影响测试结果。本文采用基体匹配-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS), 与纯试剂有害元素标准溶液相比, 复杂基体有害元素标准溶液可减少与样品消解液间的基体差异, 在基体匹配与内标法联合校正非质谱干扰后实现对有害元素的准确定量。在确定金矿各浮选样品主要基体元素后, 采用盐酸-硝酸-氢氟酸体系配合微波消解方法溶解样品。500 μ g/mL 和 1000 μ g/mL 单一和混合基体元素溶液中 10 μ g/L 有害元素定量结果的相对偏差小于 $\pm 10\%$, 高浓度基体对痕量有害元素定量结果的影响较小。在基体浓度 1000 μ g/mL 条件下, 单一和两种基体元素的有害元素标准溶液对不同基体种类的金矿浮选样品中有害元素定量结果偏差小于 20%, 因此采用铁硫基体的有害元素标准溶液实现金矿浮选样品的有害元素定量。利用该标准溶液测试代表性样品的加标回收实验中, 元素加标回收率为 92.08%~106.05%; 对代表性样品进行 6 次平行测试, 各元素相对标准偏差(RSD)为 1.21%~4.69%。表明基体匹配 ICP-MS 法可作为金矿浮选样品有害元素的定量方法。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 金矿浮选样品; 基体匹配; 定量分析; 有害元素

要点:

- (1) 溶液浓度及基体元素种类对痕量有害元素定量结果的影响较小。
- (2) 不同种类基体元素与纯试剂有害元素标准溶液对金矿浮选样品有害元素定量结果 RSD 值小于 8%; 基体匹配法内标回收率相对稳定, 平均差较无基体匹配测试低 24.07%。
- (3) 基体匹配 ICP-MS 法定量金矿浮选样品有害元素的加标回收率为 92.08%~106.65%, 平行实验精密度(RSD)小于 5%。

中图分类号: O657.63; TH84

文献标识码: B

金(Au)是中国重要的战略性资源, 但金矿的金品位普遍较低, 需借助半自磨机或搅拌磨降低颗粒粒度并促进金相颗粒解离^[1-2]。为获得较高的金精

矿品位, 提高金元素富集比, 通常需利用复杂的多次粗选扫选和精选配合的浮选工艺, 而在长流程浮选体系中, 以镍、铜、镉、铅等为代表的有害元素选择

收稿日期: 2024-05-23; 修回日期: 2024-10-01; 接受日期: 2024-10-16; 网络出版日期: 2024-11-13

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2903105); 国家自然科学基金项目(52474446)

第一作者: 刘骐榕, 主要从事元素定量检测研究。E-mail: 3110559767@qq.com。

通信作者: 谢卫宁, 博士, 高级实验师, 主要从事痕量元素检测方法研究。E-mail: 5718@cumt.edu.cn。

性富集或随机分散在各工艺产品中^[3-4],影响了各金矿浮选产品的质量,但当前针对金矿浮选过程中有害元素定量的研究较少,有必要建立金矿浮选样品中有害元素的检测方法。

金矿中有害元素含量与金品位相当,但相对于金矿主量伴生元素则存在巨大的浓度差异;而高基体背景下准确定量有害元素的关键是如何有效地控制或消除基体差异带来的非质谱干扰^[5-6]。虽然目前分析检测手段已逐步应用于选矿领域,但较多的是针对原矿的工艺矿物学分析,即在分析含金组分的赋存形态、嵌布特征基础上为金矿磨浮工艺优化提供支撑^[7-9]。一些痕量元素定量的检测方法包括电感耦合等离子体发射光谱或质谱法(ICP-OES/MS)^[10-13]、辉光放电质谱法^[14-16]、X射线衍射法(XRD)^[17-18]等,在分析复杂基体样品时通常会使用基体纯净的标准溶液或物质,难以高质量校正待测元素标准溶液与样品消解液之间的基体差异。上述检测手段配合基体匹配方法的检测领域,多为基体唯一的合金钢中杂质元素定量,譬如张馨元等^[19]分别利用无基体匹配和2000 $\mu\text{g/mL}$ 镍基体的铜、锌、钡元素标准溶液来定量镍基高温合金标准物质中痕量铜锌钡,前者测试结果较认定值存在15%~20%偏差,而后者检测结果均在标准物质中痕量元素认定浓度范围内。沈健等^[20]利用基体匹配ICP-MS测定煤中钼铀镱含量时,采用标准煤样消解液为基体,配制待测元素标准溶液,但未关注标准煤样消解液中无机组分的基体影响,欠缺标准煤样所含微量钼铀镱元素对标准曲线线性和方法检测下限的讨论。因此,当前针对复杂基体自然矿产中有害元素的准确定量方法,仍需进一步优化研究。

本文以金矿浮选过程样品为研究对象,采用基体匹配ICP-MS测试方法,在明确各样品基体元素种类后,开展高浓度基体溶液添加痕量有害元素的测定实验,分析基体种类和浓度对有害元素定量结果相对偏差的影响。在此基础上,利用高浓度基体有害元素标准溶液对金矿各浮选样品进行定量实验,与纯试剂有害元素标准溶液定量结果和测试过程内标回收率比对,并通过消解加标、测试加标以及平行实验分析基体匹配ICP-MS方法的准确度和精密度,评估方法的测试质量。

1 实验部分

1.1 样品信息

研究对象为金矿浮选矿浆产品,采自紫金矿业

集团股份有限公司某金矿选厂,采集物料包括浮选入料、各浮选段精矿和尾矿产品。取样前准备足够数量的料筒并做好标记,样品采集工具为取样勺。浮选入料由溜槽给入浮选设备,取样时使用取样勺对整个料流截面均匀取样;浮选精矿泡沫取样则是用取样勺截取全部溢流面;浮选尾矿取样是用取样勺对准矿浆流取样。每个样品采集点的取样时间均为10min。

1.2 样品前处理

采用实验室小型过滤机处理某金矿浮选流程的22个矿浆产品(样品编号为样品1~样品22),获得各样品滤饼及滤液。滤饼置于烘箱中105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥3h后冷却,缩分后用于样品消解与元素组成分析。为确保有害元素全部从固体矿物转移至溶液,减少有害元素定量的制样误差,样品消解以溶液澄清、无固体颗粒残留为目标。消解实验采用耗酸少、速度快的微波消解,经探索确定了如下消解方案。

(1) 样品称取0.1g,置于可溶性聚四氟乙烯消解罐中;

(2) 向消解罐中加入3.75mL盐酸、1.25mL硝酸和2mL氢氟酸;

(3) 将消解罐置于微波消解仪中,升温到150 $^{\circ}\text{C}$,保持20min;再升温至220 $^{\circ}\text{C}$,保持40min,取下冷却后在通风橱内缓慢泄压后打开消解罐;

(4) 将消解罐置于石墨赶酸仪中,180 $^{\circ}\text{C}$ 开盖赶酸,待样品蒸干后取下冷却,加入1mL浓硝酸复溶后加超纯水定容至100mL。

经测试,微波消解过程空白中镍、铜、镉和铅元素含量分别为0.2741 $\mu\text{g/L}$ 、0.3435 $\mu\text{g/L}$ 、0.0019 $\mu\text{g/L}$ 和0.0263 $\mu\text{g/L}$ 。消解过程空白溶液中的有害元素含量较低,对样品中的有害元素定量结果影响较小。

1.3 标准物质和主要试剂

镍、铜、镉、铅单元素标准储备液($1\times 10^6\mu\text{g/L}$,美国Agilent公司);Re内标储备溶液(100 $\mu\text{g/mL}$,美国Agilent公司),使用时稀释至0.5 $\mu\text{g/mL}$ 。

硫标准溶液($2\times 10^4\mu\text{g/mL}$,购自钢研纳克有限公司);铁和铝则分别选用分析纯标准物质三氧化铁和三氧化铝,用硝酸溶解,获得质量浓度为10mg/mL的单元素溶液。

UPS级纯硝酸、盐酸和氢氟酸(晶锐电子材料股份有限公司)。

超纯水(ELGA Option Q15纯水机纯化,电阻率 $\geq 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.4 实验仪器

浮选样品元素组成分析采用 S8 Tiger 型 X 射线荧光光谱仪 (德国 Bruker 有限公司), 并通过元素校正曲线定量。

样品中痕量有害元素定量采用 Aglient 7900 电感耦合等离子体质谱仪 (美国 Aglient 公司), 仪器测试参数列于表 1。

本文使用的 Agilent 7900 型电感耦合等离子体质谱仪, 配备了碰撞反应池, 可有效地降低有害元素含量测试的质谱干扰; 此外, 定量测试中还针对性地选择了质量数干扰最低的同位素, 即⁶⁰Ni、⁶⁵Cu、¹¹¹Cd 和²⁰⁸Pb。金矿浮选样品消解液中的主量基体元素在测试过程会产生非质谱干扰, 对有害元素离子流形成抑制。为削弱该影响, 本文采用高浓度的代表性基体元素标准溶液稀释有害元素储备溶液后, 形成复杂基体有害元素标准溶液。与纯试剂有害元素标准溶液相比, 复杂基体有害元素标准溶液与金矿浮选样品消解液具有同一数量级的基体背景^[21], 再配合内标元素铼 (Re, 浓度 0.50μg/mL) 后, 可有效地抑制非质谱干扰。

基体匹配 ICP-MS 方法研究中 (技术路线如图 1 所示), 首先使用 XRF 确定主量基体元素, 然后利用基体元素标准溶液配制具有浓度梯度的有害元素标准溶液; 利用 ICP-MS 测试具有浓度梯度的有害元素标准溶液后, 获得各有害元素标准曲线; 在读取有害元素测试背景值后, 调整配制复杂基体有害元素标准溶液所需的基体元素标准溶液与有害元素储备液体积, 进而获得有害元素浓度准确的复杂基体有害元素标准溶液, 提升基体匹配 ICP-MS 方法测试结果的准确性。

1.5 数据质量控制

方法准确性: 在样品消解和测试环节, 采用标准加入方式评价金矿浮选样品中痕量有害元素定量方法的准确性。称取 0.10g 的 14 号样品两份, 其中一份加入有害元素镍、铜、镉和铅各 10μg, 消解后定容至 100mL 测试。分别称取 0.10g 的 6 号和 13 号样品, 消解定容至 100mL 后取两份平行样, 一份直接测试, 一份加入浓度 100μg/L 等体积的复杂基体有害元素标准溶液后混匀后测试。

方法精密度: 分别称取 6 份 5 号和 12 号样品, 每份质量 0.10g, 按照 1.2 节样品前处理方法消解获得平行消解溶液后测试各样品中有害元素含量, 并计算各有害元素定量结果的相对标准偏差 (RSD)。

2 结果与讨论

2.1 浮选样品的主量基体元素组成

22 个金矿浮选样品的主量元素及含量分析结果列于表 2。受浮选过程各组分离和富集作用影响, 样品中主量基体元素种类及含量有所差异。依据元素组成, 将样品分为铝基体 (样品编号: 1、7、14 和 22), 铁硫基体 (样品编号: 2、3、8、10、12 和 13), 铁铝基体 (样品编号: 4~6、9、11 和 15~21) 共计三类 (Si 元素在消解中与氟结合形成四氟化硅 SiF₄ 挥发^[22-23], 因而未将 Si 列为基体元素)。4 种铝基体样品中铝含量接近 (1 号样品主量元素仅为 Si, 为简化样品种类将其归类为铝基体样品); 6 种铁硫基体各样品中铁和硫元素含量差异在 10% 附近 (8 号样品主量元素仅为 Fe, 为简化样品种类将其归类为铁硫基体样品); 12 种铁铝基体样品的 Si、Fe、Al 元素含量均较为接近。

表 1 电感耦合等离子体质谱仪测试条件

Table 1 Measurement parameters of ICP-MS instrument.			
工作参数	设定值	工作参数	设定值
射频功率	1550W	截取锥直径	0.45mm
取样深度	8mm	扫描方式	跳峰方式
等离子气体 (Ar) 流速	15L/min	每峰点数	1
辅助气体 (Ar) 流速	0.80L/min	扫描次数	100
载气 (Ar) 流速	1.05L/min	Cd 元素积分时间	1s
镍采样锥直径	1mm	Ni、Cu、Pb 等元素积分时间	0.30s

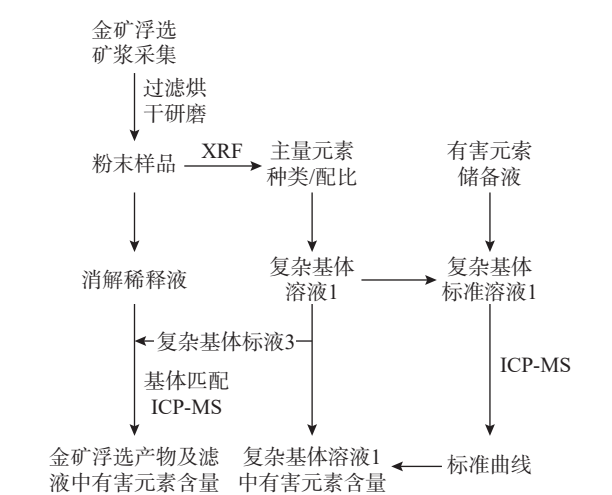


图1 基体匹配 ICP-MS 法定量金矿浮选样品中有害元素的实验流程

Fig. 1 Experimental flow chart for the determination of harmful elements in flotation samples of gold ore by the method of matrix matching coupled with ICP-MS.

表 2 金矿浮选样品的主量基体元素种类及含量

Table 2 Major matrix elements in flotation samples of gold ore.

样品编号	基体类型	主要元素及含量	样品编号	基体类型	主要元素及含量
1	铝基体	Si (29.75%)	5	铁铝基体	Si (27.66%); Fe (10.60%); Al (10.27%)
7		Si (29.84%); Al (9.78%)	6		Si (28.66%); Fe (8.27%); Al (10.58%)
14		Si (31.27%); Al (10.43%)	9		Si (27.93%); Fe (9.35%); Al (11.02%)
22		Si (30.47%); Al (9.63%)	11		Si (24.76%); Fe (15.85%); Al (10.99%)
2	铁硫基体	Si (14.92%); Fe (22.87%); S (12.76%)	15		Si (26.64%); Fe (10.74%); Al (10.23%)
3		Si (19.06%); Fe (22.36%); S (13.52%)	16		Si (28.45%); Fe (10.33%); Al (10.95%)
8		Si (13.16%); Fe (23.50%)	17		Si (27.75%); Fe (10.97%); Al (10.60%)
10		Si (14.08%); Fe (20.57%); S (17.27%)	18		Si (25.64%); Fe (10.92%); Al (10.17%)
12		Si (13.59%); Fe (26.39%); S (22.35%)	19		Si (28.27%); Fe (11.21%); Al (10.71%)
13	铁铝基体	Fe (30.48%); S (24.16%)	20		Si (26.96%); Fe (9.39%); Al (10.38%)
4		Si (25.89%); Fe (14.46%); Al (10.37%)	21		Si (27.43%); Fe (10.62%); Al (10.84%)

2.2 高浓度基体对镍铜镉铅元素测试准确性的影响

为探究高浓度基体加入对 Ni、Cu、Cd 和 Pb 元素含量测试准确性的影响,分别利用基体元素浓度为 500μg/mL 和 1000μg/mL 的一种和两种基体元素溶液稀释 500μg/L 纯试剂有害元素标准溶液,获得理论浓度为 10μg/L 的复杂基体有害元素标准溶液。随后,利用纯试剂有害元素标准溶液测试(内标选用 ¹⁸⁵Re)并扣除基体溶液中有害元素含量(譬如 1000μg/mL 铝基体中,Cu 元素浓度为 11μg/L),计算测试结果的相对偏差,结果列于表 3。整体上,高浓度基体元素溶液对痕量有害元素在 ICP-MS 测试过程的影响较小。与理论值(10μg/L)相比,不同浓度和基体元素种类溶液中各有害元素定量结果的相对偏差在±10% 以内。因此,利用复杂基体有害元素标准溶液进行金矿浮选样品中有害元素的定量测试,是可行的。

2.3 基体元素对金矿浮选样品中有害元素定量影响

选择金矿浮选 8 号样品(铁硫基体)、9 号样品

表 3 不同浓度/种类基体元素溶液中痕量有害元素定量的相对偏差

Table 3 Relative deviation of each hazardous element after adding different concentrations/types of matrix elements.

基体元素及浓度 (μg/mL)	各有害元素测定值与理论值的相对偏差 (%)			
	Ni	Cu	Cd	Pb
铝(500)	-0.85	7.96	-0.74	3.00
铁(500)	-4.62	6.74	-2.31	-0.79
硫(500)	-5.22	3.46	-3.85	6.29
铁硫(500)	0.97	9.72	-9.32	2.03
铁硫(1000)	-1.97	8.31	-7.07	1.22
铁铝(1000)	5.74	-5.42	-2.70	-2.48

(铁铝基体)、13 号样品(铁硫基体)和 17 号样品(铝基体)共 4 种代表性样品,在分别配制 1000μg/mL 铝元素、铁元素、硫元素、铁硫、铁铝元素基体溶液后,将有害元素标准储备液逐级稀释至 10、20、50、100、200 和 500μg/L(因铝基体溶液中含一定量 Cu,配制铝和铁铝基体的有害元素标准溶液时,依据 Cu 含量再次计算所用有害元素标准储备液、铝溶液、铁溶液和稀硝酸的用量),测试样品中 Ni、Cu、Cd、Pb 含量。此外,同步开展纯试剂(2% 硝酸)有害元素标准溶液对代表性样品中有害元素定量测试。依据公式(1)将液体样品中的有害元素含量(单位 μg/L)转换为固体中的有害元素含量^[24](单位 μg/g)。

$$c = \frac{(c_1 - c_0) \times V \times d}{m} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中: c 为样品中有害元素含量(μg/g); c_1 和 c_0 分别为消解稀释液和消解过程空白中有害元素浓度(μg/L); V 为消解液体积,此处为 100mL; d 为稀释倍数,根据样品浓度与方法定量上限确定; m 为样品质量,此处为 0.10g。

不同基体有害元素标准溶液对部分金矿浮选样品中有害元素的定量结果列于表 4。譬如,铁硫基体样品分别用铁基体、硫基体、铁硫基体和纯试剂有害元素标准溶液测试,其他样品测试安排以此类推。表 4 数据显示在 1000μg/mL 基体浓度前提下,复杂基体有害元素标准溶液中基体元素种类和数量,对金矿浮选样品中有害元素测试结果并未产生明显影响。复杂基体与纯试剂有害元素标准溶液,对 4 个代表性金矿样品中有害元素定量结果的相对标准偏差小于 7.73%(大部分小于 5%)。因此,可利用有害元素标准溶液开展不同基体类型的所有金矿浮选样

品中有害元素的定量分析。

本文首先使用不同基体元素的复杂基体有害元素标准溶液测试对应基体类型样品中有害元素含量,然后利用铁硫基体有害元素标准溶液开展铝基体和铁铝基体样品中有害元素测试。不同基体的有害元素标准溶液对金矿浮选样品中有害元素定量结果列于表 5。利用不同基体元素的有害元素标准溶液对

各金矿浮选样品中有害元素的定量结果接近,各有害元素的回收率在 80% ~ 120% 范围内。因此,在 1000μg/mL 基体浓度前提下,有害元素标准溶液的基体元素差异并未对测试过程产生影响,基体匹配方法中使用铁硫基体有害元素标准溶液,能够获得准确的测试结果。

为进一步比较复杂基体与纯试剂有害元素标准

表 4 不同基体有害元素标准溶液对部分金矿浮选样品中有害元素定量分析结果

Table 4 Quantification results of harmful elements in some gold ore flotation products using standard solutions of harmful elements in various matrixes.					
样品编号	有害元素标准溶液 基体元素	Ni 测定值 (μg/g)	Cu 测定值 (μg/g)	Cd 测定值 (μg/g)	Pb 测定值 (μg/g)
8 号样品 (铁硫基体)	铁硫	363.38	596.78	24.61	1540.22
	铁	344.59	547.18	23.88	1569.77
	硫	372.52	564.39	24.15	1611.48
	纯试剂	356.31	574.64	23.50	1625.51
	RSD(%)	3.28	3.63	1.94	2.46
9 号样品 (铁铝基体)	铁铝	112.66	186.65	2.32	263.37
	铁	113.77	196.41	2.52	292.44
	铝	117.31	210.64	2.57	294.22
	纯试剂	115.64	194.62	2.32	264.84
	RSD(%)	1.79	5.07	5.41	6.06
13 号样品 (铁硫基体)	铁硫	336.18	311.63	17.54	1135.47
	铁	294.45	315.54	19.18	1199.29
	硫	301.20	321.80	19.05	1145.17
	纯试剂	317.10	366.45	18.89	1322.70
	RSD(%)	5.95	7.73	4.07	7.17
17 号样品 (铝基体)	铝	124.75	303.10	2.23	275.80
	2% 硝酸	118.06	288.17	2.20	257.33
	RSD(%)	3.90	3.57	0.96	4.90

表 5 不同基体有害元素标准溶液对铝基体和铁铝基体金矿浮选样品中有害元素测试结果

Table 5 Quantification results of harmful elements in gold ore flotation samples with Al- and Fe-Al matrix using standard solutions of harmful elements in various matrixes.										
样品编号	有害元素标准溶液基体元素	Ni (μg/g)	Cu (μg/g)	Cd (μg/g)	Pb (μg/g)	有害元素标准溶液基体元素	Ni (μg/g)	Cu (μg/g)	Cd (μg/g)	Pb (μg/g)
1	铝	58.62	67.33	1.60	102.58	铁硫	57.22	63.85	1.61	90.96
7		44.56	102.80	0.71	96.42		42.56	98.20	0.63	96.06
14		59.10	125.33	1.00	108.18		59.10	116.57	0.82	119.4
22		34.18	63.03	0.32	70.24		36.13	65.14	0.34	66.88
4	铁铝	160.93	282.57	5.40	497.02		160.93	267.77	5.41	513.4
5		94.30	249.38	5.21	436.7		116.83	206.86	5.89	377.65
6		82.92	159.46	2.45	265.68		92.34	140.05	2.24	254.67
9		112.66	186.65	2.32	263.37		120.39	161.81	2.05	225.93
11		197.97	340.82	6.22	697.57		197.97	290.04	6.31	663.41
15		105.21	428.65	2.25	303.61		111.45	365.18	1.86	303.45
16		107.84	338.23	1.87	186.06		96.84	297.13	1.55	183.48
17		124.75	303.10	2.23	275.8		115.88	297.02	2.10	264.64
18		149.36	422.74	2.51	266.65		136.23	441.74	2.15	268.78
19		68.25	384.89	1.85	256.20		56.95	341.4	1.74	263.90
20		86.69	250.90	1.99	152.05		95.12	253.08	1.83	173.13
21		94.00	349.36	2.40	282.20		92.33	358.58	2.30	276.88

溶液对金矿浮选样品有害元素测试过程的影响,对比两类有害元素标准溶液测试 22 个金矿样品内标回收率,如图 2 所示(图中样品编号 1~7 为标准溶液,编号 8~29 代指金矿浮选的 1~22 号样品)。基体匹配方法测试各样品内标回收率较纯试剂测试稳定,前者的回收率分布在 90%~110% 之间,后者则在 85%~100% 之间。基体匹配测试各样品内标回收率与 100% 差值绝对值的平均差为 1.64%,而后者则为 2.16%(平均差,即各差值绝对值与其平均数的离差绝对值的算术平均数),基体匹配法内标回收率平均差较无基体匹配测试低 24.07%。纯试剂有害元素标准溶液与消解样品之间有较大的基体差异,在一定程度上对元素离子化产生抑制作用。采用基体匹配方法可降低非质谱干扰,削弱测试过程的信号波动。

2.4 基体匹配 ICP-MS 法的测试质量评估

2.4.1 方法准确度

在样品消解和测试环节,采用标准加入方式评

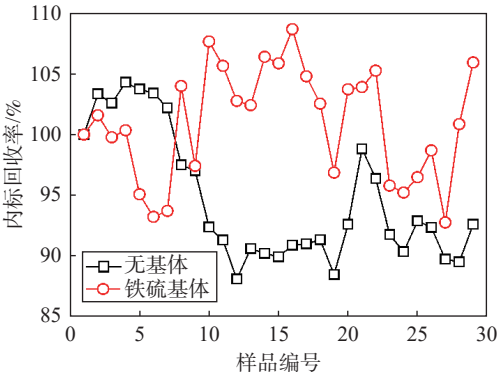


图2 铁硫基体与纯试剂有害元素标准溶液测试金矿浮选样品的内标回收率

Fig. 2 Recovery of internal standard of gold ore flotation samples using harmful element standard solutions with Fe-S matrix compared with that of pure reagent.

价金矿选冶样品中有害元素定量方法的准确性。消解和测试加标实验参照 1.6 节所述,各元素加标回收率列于表 6。根据表中数据计算,消解加标实验中各有害元素加标回收率在 92.08%~105.36% 之间,表明微波消解过程中各有害元素基本无损失;而测试加标实验中各有害元素加标回收率在 95.68%~106.05% 之间,显示不同基体类型样品的消解溶液对加标有害元素回收率影响较小,与 2.2 节实验结果相呼应。较好的加标回收率指标表明此测试方法准确性高。

2.4.2 方法精密度

两组样品的 6 个平行消解实验样品中有害元素的测定结果列于表 7。整体上,平行实验中元素含量较低的 Cd 元素的 RSD 值相对较高,但高浓度元素的 RSD 值则较低。各元素的 RSD 在 1.21%~4.69% 之间。精密度实验的指标较高,数据波动小,重现性高。

3 结论

提出采用基体匹配 ICP-MS 法定量金矿浮选样品中的痕量有害元素。首先采用 XRF 确认各浮选样品的主量基体元素后,将其分为铝基体、铁铝基体和铁硫基体三类。在 500 $\mu\text{g/mL}$ 和 1000 $\mu\text{g/mL}$ 基体溶液中,基体元素种类和数量对痕量有害元素定量结果差异较小,其相对偏差在 $\pm 10\%$ 以内。表明采用高浓度的基体元素溶液配制有害元素标准溶液,不会对有害元素定量结果产生影响,且复杂基体有害元素标准溶液在定量金矿浮选样品中有害元素时还可起到削弱基体差异的作用。在有害元素标准溶液基体浓度相同(1000 $\mu\text{g/mL}$)的前提下,金矿浮选样品中有害元素定量结果不受基体元素种类和数量影响,且与纯试剂有害元素标准溶液定量结果的相对标准

表 6 消解和测试加标回收实验结果

Table 6 Results of spiked recovery experiment for the dissolution and measurement.

样品名称	Ni 测定值 ($\mu\text{g/g}$)	Cu 测定值 ($\mu\text{g/g}$)	Cd 测定值 ($\mu\text{g/g}$)	Pb 测定值 ($\mu\text{g/g}$)
14 号样品	59.10	116.57	0.82	119.40
14 号样品+10 μg 各元素 (消解)	161.72	221.93	97.55	211.48
加标回收率 (%)	102.62	105.36	96.73	92.08
6 号样品	92.34	140.05	2.24	254.67
6 号样品+等体积标液 (测试)	97.08	122.16	50.22	177.92
加标回收率 (%)	101.82	104.27	98.20	101.17
13 号样品	336.18	311.63	17.54	1135.47
13 号样品+等体积标液 (测试)	215.93	208.84	57.71	619.26
加标回收率 (%)	95.68	106.05	97.88	103.05

表 7 加标回收实验结果

Table 7 Results of spiked recovery experiments.

样品编号	元素	6 次平行实验检测值 (μg/g)						平均值 (μg/g)	RSD (%)
5 号样品	Ni	116.83	119.04	114.52	121.75	118.08	111.61	116.97	3.04
	Cu	206.86	208.96	212.57	204.88	210.73	209.09	208.85	1.31
	Cd	5.89	5.98	5.66	5.42	6.07	6.15	5.86	4.69
	Pb	377.65	360.19	384.57	366.42	379.76	359.97	371.43	2.86
12 号样品	Ni	330.05	344.47	327.59	335.04	338.73	349.62	337.58	2.50
	Cu	356.31	347.87	342.46	360.93	354.52	361.42	353.92	2.11
	Cd	20.18	18.25	18.57	19.62	19.74	20.09	19.41	4.16
	Pb	1227.43	1268.87	1239.15	1241.06	1251.53	1231.50	1243.26	1.21

偏差小于 7.73%, 而内标回收率与 100% 理想值差值绝对值的平均差较纯试剂有害元素标准溶液测试低 24.07%。因此, 采用了铁硫基体有害元素标准溶液测试不同基体类型的金矿浮选样品, 该方法消解和测试的加标元素回收率在 92.08% ~ 105.36% 之间, 测试环节加标回收率为 95.68% ~ 106.05%, 精密度

(RSD) 为 1.21% ~ 4.69%, 具有准确度高的特点。
本文方法虽仅针对金矿浮选样品中部分有害元素的定量测试, 但对于其他复杂金属矿产或合金类等样品中的痕量有害元素测试仍具有借鉴意义和实践参考, 在地质矿产样品检测领域具有一定实用性。

Determination of Harmful Elements in Flotation Products of a Gold Mine by ICP-MS with the Matrix-Matching Method

LIU Qirong¹, CHU Bu¹, CHEN Shuhang¹, JIA Xiaoxu², ZHANG Zhihang², XIE Weining^{1,3*}, WANG Shuai³, FENG Peizhong⁴

- (1. School of Chemical Engineering & Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;
2. School of Environment and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;
3. Advanced Analyses & Computation Center, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;
4. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Solution concentration and types of maxtrix elements show little effect on the determination of trace harmful elements.
- (2) RSDs of quantitative results of harmful elements in gold ore flotation samples using different types of matrix elements and pure reagent harmful element standard solutions were less than 8%. Internal standard recovery rate of the matrix matching method was relatively stable, with an average difference of 24.07% lower than that of the non-matrix matching test.
- (3) Spiked recovery rates of harmful elements in gold flotation samples using ICP-MS method with matrix matching were 92.08%–106.65%, and RSDs of determination results of parallel experiments were less than 5%.

ABSTRACT: For the quantification analysis of harmful elements (such as Ni, Cu, Cd and Pb), which may have the same grade or high content as gold, the complex matrix of gold ore can produce inhibitory effects, weaken the ionization rate and signal response, and show a negative effect on measurement results. In the work described here, inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with matrix-matching was applied. Compared with the standard solution of harmful elements with pure reagent, a standard solution of harmful elements in a complex matrix reduced the difference in the matrix when the solution of the sample was dissolved. The accurate determination of harmful elements was achieved with the calibration of non mass spectrometry interference by the internal standard solution and matrix-matching. Main matrix elements of each flotation product of gold ore were determined by the mineralogical analysis, and sample dissolution was conducted by the microwave digestion with HCl-HNO₃-HF. Recovery rate of 10μg/L harmful element were 90%–110% in 500μg/mL and 1000μg/mL matrix solution of single and multiple types of matrix elements. Quantitative deviation of harmful elements in flotation samples of various matrix types was less than 20%, which was measured by harmful elements standard solution with single and two types of matrix elements of 1000μg/mL. Hence, the harmful element standard solution with the Fe-S matrix was applied for the determination of harmful elements in flotation products of gold ore. For the spiked recovery experiment of representative samples measured by the standard solution, the elemental spiked recovery rate ranged from 92.08% to 106.65%. Six parallel tests were conducted on representative samples, and the relative standard deviation (RSD) of each element was 1.21%–4.69%. ICP-MS with matrix matching method is suitable for quantification determination of harmful elements in flotation samples of gold ore.

KEY WORDS: ICP-MS; gold ore floatation product; substrate matching; quantitative analysis; harmful elements

参考文献

- [1] 陈艳波, 李光胜, 朱幸福, 等. 甘肃某含砷高硫金矿浮选实验[J]. [矿产综合利用](#), 2024(3): 206–210.
Chen Y B, Li G S, Zhu X F, et al. Flotation of an arsenic bearing high sulfur gold mine in Gansu Province[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2024(3): 206–210.
- [2] 郭威, 谭巧义, 高立强, 等. 两矿法氧化难处理金矿中的黄铁矿[J]. [有色金属工程](#), 2024, 14(5): 73–80.
Guo W, Tan Q Y, Gao L Q, et al. Pre-oxidation of pyrite in refractory gold ore using MnO₂ as oxidant[J]. [Nonferrous Metals Engineering](#), 2024, 14(5): 73–80.
- [3] 谢卫宁, 冯培忠, 张碧兰, 等. 基体匹配-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定萤石精矿中痕量有害元素[J]. [中国无机分析化学](#), 2023, 13(8): 775–782.
Xie W N, Feng P Z, Zhang B L, et al. Determination of trace harmful elements in fluorite concentrate by matrix matching-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. [Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry](#), 2023, 13(8): 775–782.
- [4] 沈恬恬, 张兵, 李烨, 等. ICP-MS 基体匹配法测定酮咯酸氨丁三醇注射液 11 种元素杂质迁移量[J]. [药物分析杂志](#), 2024, 44(2): 316–323.
Shen T T, Zhang B, Li Y, et al. Determination of migration of eleven elemental impurities in ketorolac tromethamine injection by ICP-MS with matrix-matching method[J]. [Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis](#), 2024, 44(2): 316–323.
- [5] 常学东, 杜晶, 孙文明, 等. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定铍矿石中的铍和锡[J]. [岩矿测试](#), 2024, 43(5): 783–792.
Chang X D, Du J, Sun W M, et al. Determination of beryllium and tin in beryllium ore by inductively coupled plasma-mass spectrometry with alkali fusion[J]. [Rock and Mineral Analysis](#), 2024, 43(5): 783–792.
- [6] 严鹏飞, 臧旭, 宋体杰, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 Ti65 高温钛合金中 16 种元素[J]. [分析测试学报](#), 2024, 43(9): 1348–1355.

- Yan P F, Zang S, Song T J, et al. Determination of 16 elements in Ti65 high temperature titanium alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2024, 43(9): 1348–1355.
- [7] Zhou X, Gui L Y, Lu Z Y, et al. Trace rare earth elements analysis in atmospheric particulates and cigar smoke by ICP-MS after pretreatment with magnetic polymers[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2024, 7: 343003.
- [8] Dong J H, Liu J Z, Xing P J, et al. High-efficiency miniaturized ultrasonic nebulization sample introduction system for elemental analysis of microvolume biological samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(15): 6271–6278.
- [9] Mitsuru E, Kazuki H, Naoki S. Determination of trace rare earth elements in rock samples including meteorites by ICP-MS coupled with isotope dilution and comparison methods[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1101: 81–89.
- [10] 李维涵, 李鹰, 李剑, 等. 三重四极杆电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定氧化铈中 13 种稀土杂质元素[J]. *中国无机分析化学*, 2024, 14(3): 343–349.
- Li W H, Li Y, Li J, et al. Determination of 13 rare earth impurity elements in europium oxide by triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2024, 14(3): 343–349.
- [11] 徐芝亮, 吴海燕, 张智怡, 等. ICP-MS/MS 直接测定高纯 Eu_2O_3 中超痕量的铈、砷、硅[J]. *中国稀土学报*, 2016, 34(4): 453–459.
- Xu Z L, Wu H Y, Zhang Z Y, et al. Direct determination of super-trace levels of thulium, arsenic and silicon in high-purity Eu_2O_3 by ICP-MS/MS[J]. *Journal of Chinese Journal of Rare Earths*, 2016, 34(4): 453–459.
- [12] Hu S H, Hu Z C, Liu Y S. Determination of sub-trace Sc, Y and Ln in carbonate by ICP-MS with inter-element matrix-matched technique[J]. *Journal of Rare Earth*, 2023, 21(2): 124–128.
- [13] 唐一川, 冯媛媛, 周涛, 等. 在线加标-电感耦合等离子体质谱法测量纯钼中痕量杂质元素[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(6): 1142–1155.
- Tang Y C, Feng Y Y, Zhou T, et al. Rapid determination of trace impurity elements in pure molybdenum by inductively coupled plasma-mass spectrometry based on the online-standard-addition method[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(6): 1142–1155.
- [14] 韩翌, 高颂, 张轶波, 等. 辉光放电质谱法对粉状高温合金中 14 种痕量元素的相对灵敏度因子校正方法探究[J]. *分析测试学报*, 2024, 43(9): 1356–1361.
- Han T, Gao S, Zhang Y B, et al. Investigation on the relative sensitivity factor correction method of 14 trace elements in powdered superalloy by glow discharge mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2024, 43(9): 1356–1361.
- [15] 李晓旭, 王长春, 李辉, 等. 辉光放电质谱法测定高温合金中的氧氮元素[J]. *分析测试学报*, 2024, 43(9): 1370–1375.
- Li X X, Wang C C, Li H, et al. determination of oxygen and nitrogen elements in nickel-based superalloys by glow discharge mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2024, 43(9): 1370–1375.
- [16] 汤云腾. 辉光放电质谱法测定合金钢中各元素的相对灵敏度因子[J]. *中国测试*, 2024, 50(3): 84–89.
- Tang Y T. Determination of relative sensitivity factors of elements in alloy steel by glow discharge mass spectrometry[J]. *China Measurement & Test*, 2024, 50(3): 84–89.
- [17] Wang C Q, Li W, Chen D, et al. Chemometric assessment of electronic cigarettes based on the ICP-MS determination of metal concentrations[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2024, 52(5): 100396.
- [18] 高树峰, 张海岩, 张玉平, 等. X 射线荧光光谱法测定氮化钒铁中铁、钒、硅的含量[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2014, 50(6): 681–684.
- Gao S F, Zhang H Y, Zhang Y P, et al. XRFs determination of iron, vanadium and silicon in ferrovandium nitride[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2014, 50(6): 681–684.

- [19] 张馨元, 胡净宇, 侯艳霞, 等. 碰撞反应池-电感耦合等离子体质谱法测定镍基高温合金中痕量铜锌钡[J]. *冶金分析*, 2022, 42(5): 15–20.
- Zhang X Y, Hu J Y, Hou Y X, et al. Determination of trace copper, zinc and barium in nickel-based superalloy by inductively coupled plasma mass spectrometry with collision reaction cell[J]. *Metallurgical Analysis*, 2022, 42(5): 15–20.
- [20] 沈健, 王兵, 徐倩茹, 等. 微波消解-基体匹配高分辨电感耦合等离子体质谱法测定煤中钽铈镱[J]. *冶金分析*, 2022, 42(6): 30–36.
- Shen J, Wang B, Xu Q R, et al. Determination of tantalum, uranium and ytterbium in coal by microwave digestion and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry based on matrix matching[J]. *Metallurgical Analysis*, 2022, 42(6): 30–36.
- [21] 冯媛媛, 周涛, 唐一川, 等. 氧气反应模式-四极杆 ICP-MS 定量高温合金中痕量元素及质谱干扰消除机理研究[J]. *质谱学报*, 2024, 45(4): 531–539.
- Feng Y Y, Zhou T, Tang Y C, et al. Quantification of trace elements in superalloy by quadrupole ICP-MS based on oxygen reaction mode and study on the elimination mechanism of spectral interference[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2024, 45(4): 531–539.
- [22] 李晓敬, 胡艳巧, 张金明, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定石墨矿中 16 种稀土元素[J]. *冶金分析*, 2024, 44(8): 18–26.
- Li X J, Hu Y Q, Zhang J M, et al. Determination of 16 rare earth elements in graphite ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion[J]. *Metallurgical Analysis*, 2024, 44(8): 18–26.
- [23] 范俊楠, 张钰, 李国坡, 等. 基于不同前处理方式 ICP-MS 法测定土壤中 22 种金属元素[J]. *分析科学学报*, 2024, 40(4): 454–460.
- Fan J N, Zhang Y, Li G P, et al. Determination of 22 metals in soil by ICP-MS based on different pretreatment methods[J]. *Journal of Analytical Science*, 2024, 40(4): 454–460.
- [24] 刘洁, 谭胜楠, 戚振南, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱基体匹配校准法测定镍基合金中铬含量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2024, 44(8): 2250–2255.
- Liu J, Tan S N, Qi Z N, et al. Determination of chromium content in nickel base alloy by matrix matching calibration method of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2024, 44(8): 2250–2255.