

# 电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中的 痕量钼元素

徐进力<sup>1,2</sup>, 邢夏<sup>1,2</sup>, 刘彬<sup>1,2</sup>, 陈海杰<sup>1,2</sup>, 白金峰<sup>1,2</sup>, 张勤<sup>1,2</sup>

(1. 联合国教科文组织全球尺度地球化学国际研究中心, 河北廊坊 065000;  
2. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北廊坊 065000)

**摘要:** 国家一级铁矿石标准物质中定值元素的量较少, 在多元素测定过程中缺乏有效的监控手段, 这在一定程度上限制了铁矿石中可测定的元素种类, 不能为现代勘查地球化学提供科学的数据支撑, 制约了勘查地球化学的发展。本工作采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定铁矿石中的Mo, 并对仪器条件进行了优化。实验发现, Mo元素受到的干扰主要来源于元素Zr的同质异位素和元素Fe的多原子离子干扰, 不同质量数的Mo受到的干扰程度不同, 其中<sup>95</sup>Mo受到的干扰最小, 因此选择<sup>95</sup>Mo作为测定Mo的最佳同位素。在优化的仪器条件下, Mo的检出限为0.014 μg/g, 当样品溶液稀释倍数达到1 000时, 基体效应可降至最小, 且样品的回收率在91%~117%之间, 方法精密密度为2.06%~5.01%。该方法准确可靠, 能够为勘查地球化学提供有效的数据支撑。

**关键词:** 铁矿石; 痕量; 钼; 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2018)02-0240-10

doi: 10.7538/zpzb.2017.0051

## Determination of Trace Element Molybdenum in Iron Ore by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

XU Jin-li<sup>1,2</sup>, XING Xia<sup>1,2</sup>, LIU Bin<sup>1,2</sup>, CHEN Hai-jie<sup>1,2</sup>, BAI Jin-feng<sup>1,2</sup>, ZHANG Qin<sup>1,2</sup>

(1. UNESCO International Centre On Global-Scale Geochemistry, Langfang 065000, China;  
2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration,  
Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

**Abstract:** The amount of the value elements in the national standard iron ore reference material is small, and there is no effective means of monitoring for determination of other elements, which limits the determination of the elements in iron ore to a certain extent. In this case, effective scientific data couldn't be provided to support modern exploration geochemistry, which restricts the development of prospecting geochemistry. In this study, the method of determining molybdenum by inductively coupled plasma-

收稿日期: 2017-03-20; 修回日期: 2017-06-07

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(AS2015J05)资助

作者简介: 徐进力, 男(汉族), 高级工程师, 从事地球化学样品的分析测试工作。E-mail: xujinli@igge.cn

通信作者: 张勤, 男(汉族), 研究员, 从事地球化学样品的分析测试和原子荧光仪器的研究工作。E-mail: zhangqin@igge.cn

网络出版时间: 2018-02-11; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20180210.1355.016.html>

mass spectrometry (ICP-MS) was established, and the optimum instrument conditions was investigated. At the same time, it was found that the interference of molybdenum mainly came from the elements of zirconium and iron. The interference degree was different for the different mass molybdenum, so the element of  $^{95}\text{Mo}$  which has the least interference was chosen as the measurement element. The detection limit of molybdenum was  $0.014\ \mu\text{g/g}$ , the recovery rate of the samples was 91%-117%, the precision of the method was 2.06%-5.01%. The method is accurate and reliable, it can provide effective data support for exploration geochemistry.

**Key words:** iron ore; trace; molybdenum; inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)

铁在自然界中存在形式种类繁多,主要以氧化物的形式存在<sup>[1-2]</sup>。在实际的科研应用中,需要根据铁矿石的特性以及分析项目的要求等情况设定分析指标,选择分析方法。目前对铁矿石中主次量元素的分析方法主要有:化学法<sup>[3-4]</sup>、X射线荧光光谱法<sup>[5-8]</sup>、电感耦合等离子体质谱法<sup>[9-11]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[12]</sup>以及原子荧光光谱法<sup>[13-15]</sup>等。近年来,铁矿石中主次量元素的分析取得了较大进展,得出了大量的分析数据,在铁矿资源利用、地质勘探以及矿床评价等方面具有重要作用。

目前对铁矿石标样<sup>[16]</sup>的研制过程中,定值只涉及到14种元素(TFe、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、FeO、MgO、CaO、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}^+$ 、S、P、Ti、Mn、Cu),其中 $\text{H}_2\text{O}^+$ 提供参考值,其余13种组分提供标准值。从定值的项目可以看出,定值的元素普遍是含量较高的主量元素,基本不含微量和痕量元素,这可能是由于早期的分析测试技术水平较低,且Fe比较容易产生干扰,一些微量和痕量的元素很难被准确定值。近年来,对微量和痕量元素的分析研究逐渐增加,涉及到稀土元素和As、Cd、Cr、Hg、Pb的分析<sup>[8-15]</sup>,最近有文献报道了铁矿石中F和Cl的分析方法<sup>[17]</sup>,但是对这些元素的分析均缺乏有效的标准物质监控,往往只能采取加标回收的方法控制准确度。我国铁矿石量值测量所需的标准物质尚不配套,因此,研制涵盖元素广泛、配套齐全的铁矿石系列标准物质具有重要的现实意义。

针对铁矿石定值元素较少的问题,首先要解决各微量和痕量元素的分析测定问题。铁矿石样品中的Mo元素含量较低、基体干扰多、测

定难度较大。目前Mo的分析方法包括:极谱法<sup>[18]</sup>、发射光谱法<sup>[19]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[20]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[21-23]</sup>以及电感耦合等离子体质谱法<sup>[24]</sup>。极谱法测定Mo需要制作底液,操作繁琐,且容易产生污染;发射光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[25-26]</sup>虽然测定准确度高,但是由于Fe会产生大量的谱线干扰,不容易准确测定;原子吸收光谱法要求较高的检出限,测定精度较差;电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定Mo,虽然也容易受到多原子( $^{40}\text{Ar}^{55}\text{Mn}$ 和 $^{40}\text{Ar}^{56}\text{Fe}$ 等)干扰,但是通过数学校正<sup>[27-32]</sup>,可以快速、准确地测定铁矿石中的Mo,且具有较低的检出限。

本实验拟利用电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中的Mo元素,通过研究各干扰因素,利用数学校正的方法,提高测定的准确度,希望为铁矿石样品中更多元素的准确定值提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作参数

X-SERIES II型等离子体质谱仪:美国热电公司产品,仪器的工作参数列于表1。实验所用氩气纯度大于99.99%。

### 1.2 试剂与样品

元素标准储备溶液:1 g/L,由国家有色金属及电子材料分析测试中心配制;内标元素:Rh( $10\ \mu\text{g/L}$ ),测定时在线加入;硝酸、氢氟酸、盐酸:均为优级纯,北京化工厂产品;高氯酸:优级纯,天津市鑫源化工有限公司产品;去离子水:自制,电阻率为 $18\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

铁标准物质:GBW07822 ~ GBW07827

(GFe-1~GFe-6), 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制。

表 1 仪器的工作参数

Table 1 Parameters of mass spectrometer

参数 Parameters	设定值 Values	参数 Parameters	设定值 Values
射频功率	1400 W	扫描次数	50 次
雾化气流量	0.86 L/min	停留时间	10 ms
辅助气流量	0.7 L/min	采样深度	200 step
冷却气流量	14 L/min	采样锥孔径	1.0 mm
扫描方式	跳峰扫描	截取锥孔径	0.7 mm
分辨率	125	质量点数	3
测量方式	脉冲		

### 1.3 样品溶液的制备

称取 0.250 0 g(精确至 0.000 1 g)试样于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,先用去离子水润湿,依次加入几滴饱和溴水、5 mL HCl、5 mL HNO<sub>3</sub>,加盖后在电热板上于 110 °C 左右分解 2 h,然后加入 5 mL HF、2 mL HClO<sub>4</sub>,再次加热分解 15 min,关闭电源,过夜。次日,继续加

热分解试样,直至高氯酸烟冒尽,冷却后加入 10 mL 王水,在电热板上加热复溶,15 min 后用去离子水冲洗杯壁,并转移到塑料比色管中定容至 25 mL,摇匀备用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 同位素的选择及干扰校正公式

在地质样品的分析过程中,干扰因素一般包含质谱干扰和非质谱干扰。质谱干扰表现较为严重的是同质异位素干扰和多原子离子干扰,可以通过数学校正的方法校正。

质谱干扰中多原子离子的干扰并不存在于等离子体本身,而是在离子的引出过程中,由等离子体中的组分与基体或大气中的组分相互作用形成。因此选择适当的同位素是获得准确分析结果的关键。对于 Mo 的分析,既包含同质异位素干扰,也包含多原子离子干扰,Mo 有 7 个稳定同位素<sup>[31]</sup>: <sup>92</sup>Mo、<sup>94</sup>Mo、<sup>95</sup>Mo、<sup>96</sup>Mo、<sup>97</sup>Mo、<sup>98</sup>Mo、<sup>100</sup>Mo。Zr 和 Ru 会产生同质异位素干扰; Fe 和 Mn 与载气 Ar 能产生多原子离子干扰,具体干扰结果列于表 2。

表 2 Mo 同位素质谱分析过程中潜在的质谱干扰

Table 2 Major potential interferences for Mo isotopes

<i>m/z</i>	丰度 Abundance/%			可能的多原子离子干扰 Potential interferences
	Mo	Zr	Ru	
92	14.84	17.17		<sup>54</sup> Fe <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup> , <sup>52</sup> Cr <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>
94	9.25	17.33		<sup>56</sup> Fe <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup> , <sup>54</sup> Fe <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> , <sup>54</sup> Cr <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>
95	15.92			<sup>55</sup> Mn <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> , <sup>57</sup> Fe <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup> , <sup>54</sup> Cr <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>
96	16.68	2.78	5.52	<sup>56</sup> Fe <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>
97	9.55			<sup>57</sup> Fe <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>85</sup> Rb <sup>+</sup>
98	24.13		1.88	<sup>58</sup> Fe <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>
100	9.63		12.60	<sup>12</sup> C <sup>88</sup> Sr <sup>+</sup> , <sup>60</sup> Ni <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>

根据质谱干扰的理论分析,选择 <sup>92</sup>Mo、<sup>95</sup>Mo、<sup>96</sup>Mo、<sup>98</sup>Mo 4 个同位素,分别进行了干扰实验。由于 Ru 在地壳中的丰度很低,对 Mo 的干扰可以忽略不计,其余元素的干扰实验结果示于图 1。

由图 1 可见,<sup>92</sup>Mo 受到 Zr 和 Rb 的严重干扰,<sup>95</sup>Mo 受到 Zr、Mn、Fe 的干扰,<sup>96</sup>Mo 受到 Zr 和 Fe 的严重干扰,<sup>98</sup>Mo 受到 Zr、Ni、Mn、Fe 的

干扰;干扰元素在 <sup>92</sup>Mo、<sup>96</sup>Mo 以及 <sup>98</sup>Mo 位置出现的干扰质谱峰强度较大。因此,在测定铁矿石中的 Mo 时选择所受干扰较小的 <sup>95</sup>Mo 作为测定同位素。

<sup>95</sup>Mo 作为测定同位素时,受到 Zr、Mn、Fe 的干扰,且这 3 个元素在地质样品中含量相对较高,干扰无法消除,因此可以选择数学校正的方式校正铁矿石中 Mo 的测定结果。传统的数学

校正方法是先通过实验确定校正系数,再选择不受质谱干扰或干扰较小的干扰元素的同位素( $^{55}\text{Mn}/^{57}\text{Fe}/^{90}\text{Zr}$ )进行测定,测得样品溶液中干扰元素( $^{55}\text{Mn}/^{57}\text{Fe}/^{90}\text{Zr}$ )的浓度,根据校正公式(1)计算得出 Mo 的准确浓度。

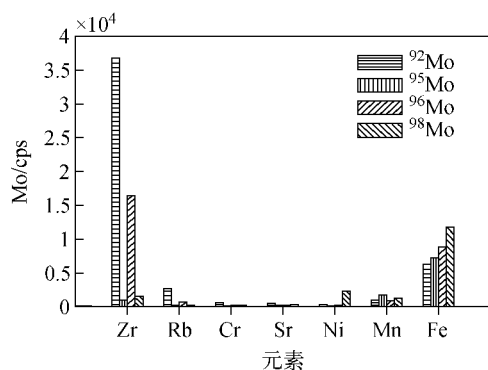
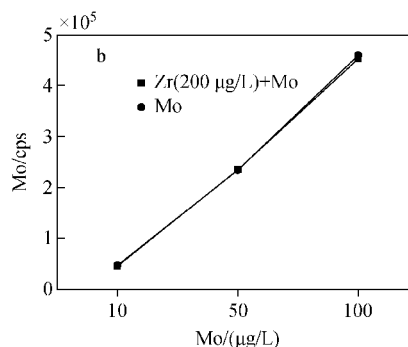
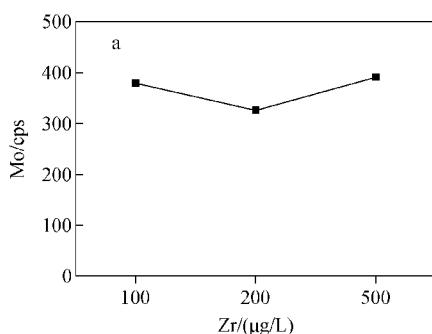


图1 干扰元素对 Mo 同位素测定的干扰  
Fig.1 Interference elements interference to the determination of Mo isotopes



注:a. 不同浓度 Zr 对 Mo 的干扰结果;b. Zr 对不同浓度 Mo 的干扰结果

图2 Zr 对 Mo 的干扰结果

Fig.2 Interference of Zr on Mo

结果表明,虽然 Zr 对 Mo 产生了一定的干扰,但是干扰系数与 Zr 的浓度不呈正相关,而且实际样品中 Zr 的浓度一般低于 100 mg/L,因此在实际样品的分析过程中可以忽略 Zr 的干扰。

**2.2.2 Mn 对 Mo 的干扰** Mn 对 Mo 表现为多原子离子干扰。实验配制了 Mn 的标准系列溶液,同时,在相同浓度(5 mg/L, DF=1 000)的 Mn 的标准溶液中加入不同浓度的 Mo,验证 Mn 对 Mo 的干扰情况,实验结果示于图 3。

结果表明,Mn 对 Mo 产生了一定的干扰,且干扰系数与 Mn 的浓度呈正相关,但是该干

$$C_{\text{Mo}} = C_{\text{Mo表观}} - K_{\text{Mn-Mo}} \times C_{\text{Mn}} - K_{\text{Fe-Mo}} \times C_{\text{Fe}} - K_{\text{Zr-Mo}} \times C_{\text{Zr}} \quad (1)$$

式中, $C_{\text{Mo}}$ 为溶液中 Mo 的校正结果, $C_{\text{Mo表观}}$ 、 $C_{\text{Mn}}$ 、 $C_{\text{Fe}}$ 、 $C_{\text{Zr}}$ 分别为溶液中 Mo、Mn、Fe、Zr 的直接测定结果, $K_{\text{Mn-Mo}}$ 、 $K_{\text{Fe-Mo}}$ 、 $K_{\text{Zr-Mo}}$ 分别为 Mn、Fe、Zr 对 Mo 的干扰校正系数。

以  $K_{\text{Mn-Mo}}$  为例,干扰校正系数的计算方法如下:配制单标 Mn 溶液,作为未知样品,测定出 Mn 的浓度  $C_1$ ,同时测定出单标 Mn 溶液中干扰产生的 Mo 的浓度  $C_2$ ,  $K_{\text{Mn-Mo}} = C_2 / C_1$ 。 $K_{\text{Fe-Mo}}$  和  $K_{\text{Zr-Mo}}$  的计算方法与此类似。

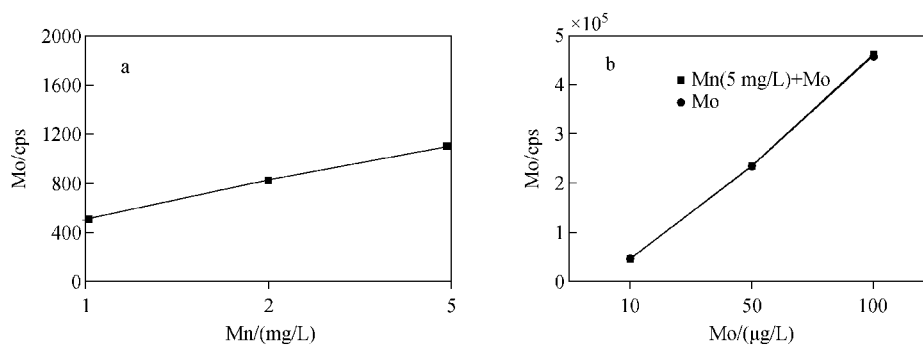
## 2.2 基体元素对 Mo 的干扰

**2.2.1 Zr 对 Mo 的干扰** Zr 对 Mo 表现为同质异位素干扰,同位素  $^{95}\text{Zr}$  的半衰期较短(65 天),对 Mo 的干扰较小。实验配制了 Zr 的标准系列溶液,同时,在相同浓度(200 μg/L, DF=1 000)的 Zr 的标准溶液中加入不同浓度的 Mo,验证 Zr 对 Mo 的干扰情况,结果示于图 2。

扰系数很小,Mn 对 Mo 的干扰也可以忽略不计。

**2.2.3 Fe 对 Mo 的干扰** Fe 对 Mo 表现为多原子离子干扰。实验配制了 Fe 的标准系列溶液,同时,在相同浓度(200 mg/L, DF=1 000) Fe 的标准溶液中加入不同浓度的 Mo,验证 Fe 对 Mo 的干扰情况,实验结果示于图 4。

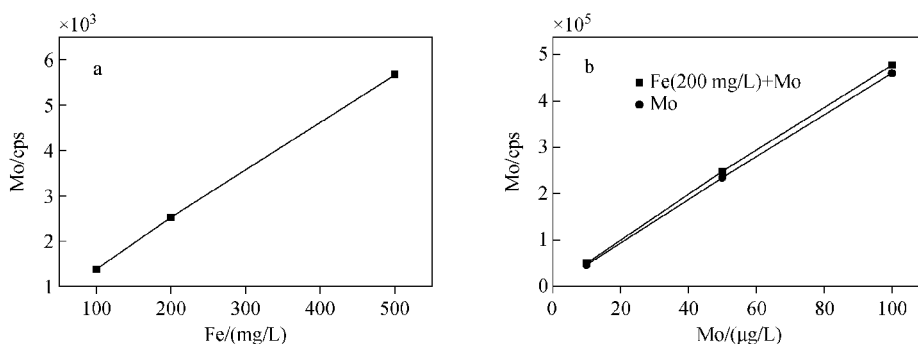
结果表明,加入 Fe 基体的 Mo 的标准系列溶液明显和单元素 Mo 的标准系列溶液分离,表明 Mo 受到了 Fe 的严重干扰,且干扰系数与浓度呈正相关。由于铁矿石样品制备成溶液后,样品溶液中 Fe 的基体浓度很大,因此,Fe 对 Mo 的干扰不能忽略。



注:a.不同浓度 Mn 对 Mo 的干扰结果;b. Mn 对不同浓度 Mo 的干扰结果

图 3 Mn 对 Mo 的干扰

Fig. 3 Interference of Mn on Mo



注:a.不同浓度 Fe 对 Mo 的干扰结果;b. Fe 对不同浓度 Mo 的干扰结果

图 4 Fe 对 Mo 的干扰

Fig. 4 Interference of Fe on Mo

## 2.3 基体效应的影响

**2.3.1 稀释倍数的影响** 基体干扰一般表现为非线性,其动态漂移程度随元素的相对质量不同呈现明显的差异,当分析溶液中总盐量(TDS)较大时,元素的分析信号会在较短时间内产生明显的漂移。因此,在 ICP-MS 分析过程中,常常要求总盐量小于 0.1%,以减少基体效应,这种策略可以通过稀释待测样品实现。另外,还可以通过加入内标的方法降低基体效应,内标元素能够有效地监控和校正分析信号的短期和长期漂移,并对基体效应具有明显的补偿作用。

实验通过稀释样品溶液(DF=200, 500, 1 000, 2 000),考察被测元素和内标元素信号的变化,结果示于图 5、图 6。由图 5 可见,Mo 的离子计数和稀释倍数没有线性关系;由图 6 可知,随着稀释倍数的降低,Mo 的离子计数呈减小趋势,说明稀释倍数较小时,基体成分抑制了 Mo 的离子计数。因此,样品溶液的稀释倍

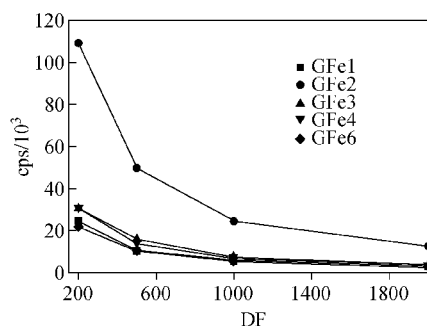


图 5 不同稀释倍数下样品溶液中 Mo 的离子计数  
Fig. 5 Ionic count of Mo in sample solution at different dilution

数应该大于 500 倍。

**2.3.2 基体成分对回收率的影响** 加标回收实验的操作过程较为繁琐,将样品溶液经过二次稀释(DF=1 000)后,加入和样品当量的浓度。例如 GBW07822 样品,样品含量为 1.05  $\mu\text{g/g}$ ,经稀释后的测定溶液中 Mo 的实际含量为 1.05  $\text{ng/g}$ ,平行取 3 份样品溶液,加入的

Mo 的量分别为 1.00、2.00、3.00  $\mu\text{g/L}$ , 上机测定, 回收率的计算公式见式(2)。

$$\text{回收率}/\% = \frac{\text{加标后测定值} - \text{测定值}}{\text{加标值}} \times 100 \quad (2)$$

本实验对 5 个标准样品进行了不同量的加标回收实验, 结果列于表 3。在没有使用内标校正的情况下, 回收率在 109%~145%之间, 采用内标元素 Rh 和 Re 校正后, 回收率在 91%~129%之间。表明 Rh 和 Re 对样品的测定结果有很好的校正作用, 可在一定程度上消除基体干扰。在测定过程中, Rh 和 Re 均可作为内标元素, 但是从质量数相近的角度考虑,  $^{103}\text{Rh}$  更适合作为测定  $^{95}\text{Mo}$  的内标元素。

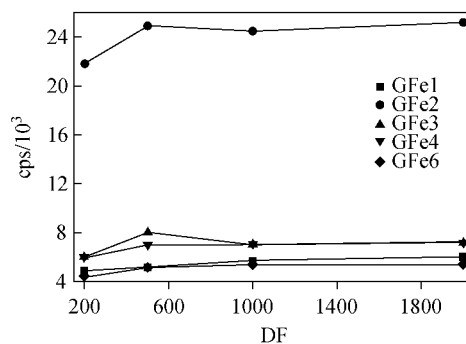


图 6 将不同稀释倍数转换成相同稀释倍数时 Mo 的离子计数  
Fig. 6 Ionic count of Mo by taking the different dilution into the same dilution factor

表 3 5 个 Mo 标准样品不同量的加标回收实验结果

Table 3 Determination results of 5 Mo standard samples spiked with different amounts

标准物质 Standard materials	初始值 Initial values/ ( $\mu\text{g/g}$ )	校正值 Corrected values/ ( $\mu\text{g/g}$ )	加入值 Added values/ ( $\text{mg/L}$ )	测定值 Measured values/ ( $\mu\text{g/g}$ )	回收率 Recoveries/%			
					总回收率 Total recoveries	扣除干扰 Deducted interference	Rh 校正 Rh corrected	Re 校正 Re corrected
GBW07822	1.05	0.75	1.00	2.28	123	119	101	104
			2.00	3.65	130	126	105	105
			3.00	4.88	128	125	103	106
GBW07823	2.84	2.39	3.00	4.78	118	116	101	101
			5.00	8.57	115	113	97	96
			8.00	13.39	132	130	107	104
GBW07824	1.02	0.44	1.00	2.26	124	111	97	99
			2.00	3.86	142	130	108	109
			3.00	4.59	119	114	91	95
GBW07825	4.58	3.87	3.00	8.02	115	112	97	95
			5.00	10.79	124	121	107	105
			8.00	16.17	145	140	117	129
GBW07827	1.31	0.83	1.00	2.52	121	112	96	96
			2.00	3.57	113	109	96	95
			3.00	4.94	116	113	102	98

### 3 方法验证

#### 3.1 检出限

通过处理 12 份全程序溶矿后的空白溶液, 优化仪器工作参数, 在各元素的分析波长处进行 12 次空白溶液的测定, 求出空白溶液测定值的标准偏差  $s$ , 以 3 倍标准偏差计算方法的检出限为  $0.014 \mu\text{g/g}$ 。

#### 3.2 精密度

选择国家一级铁矿石标准物质制备成样品溶液, 进行 12 次平行重复分析, 计算该方法的精密度, 结果列于表 4。结果表明, 该方法的精密度范围在 2.06%~5.01%之间, 可满足勘查地球化学的要求。

表 4 方法的精密度  
Table 4 Precisions of method

序号 No.	标准物质 Certified reference material/( $\mu\text{g/g}$ )					
	GBW07822	GBW07823	GBW07824	GBW07825	GBW07826	GBW07827
1	1.21	3.24	1.01	4.80	0.63	1.47
2	1.10	3.06	0.94	4.84	0.56	1.35
3	1.17	3.22	1.03	4.84	0.56	1.34
4	1.18	3.22	0.97	4.91	0.57	1.40
5	1.09	3.13	0.95	5.25	0.54	1.30
6	1.08	3.09	0.93	4.98	0.58	1.32
7	1.04	3.19	0.99	4.92	0.59	1.33
8	1.08	3.18	0.98	4.93	0.59	1.28
9	1.08	3.17	0.90	5.13	0.56	1.31
10	1.08	3.16	0.97	4.99	0.61	1.24
11	1.04	3.03	0.98	5.06	0.58	1.29
12	1.05	3.14	0.97	4.91	0.59	1.36
平均值	1.10	3.15	0.97	4.96	0.58	1.33
<i>s</i>	0.06	0.07	0.04	0.13	0.02	0.06
RSD/%	5.0	2.1	3.7	2.6	4.2	4.6

### 3.3 准确度

由于铁矿石没有对 Mo 定值,因此只能采用加标回收的方法验证该方法的准确度,加标回收实验结果列于表 3。可见,实验中采用 Rh 作为内标元素时,加标回收率在 91%~117%之间,基本满足分析要求。

## 4 结语

当前铁矿石中被准确定值的元素较少,不能满足勘查地球化学的发展。随着科技的进步和分析测试技术的提高,尚需增加铁矿石中定值元素的种类,为准确测定铁矿石类样品中的多种元素提供质量监控,进一步推动当前勘查地球化学的发展。

本实验建立了电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定铁矿石样品中痕量元素 Mo 的分析方法,该方法以元素 Rh 为内标,<sup>95</sup>Mo 作为最佳的测定同位素,利用传统的数学校正法扣除铁矿石样品中基体元素的干扰,通过加标回收实验,验证该方法的回收率在 91%~117%之间。该方法分析结果准确可靠,精密度

好,不仅可以准确测定铁矿石样品中的痕量元素 Mo,也可为测定其他痕量元素提供方法参考。

### 参考文献:

- [1] 闵红,任丽萍,秦晔琼,等. 铁矿石中全铁含量分析的研究进展[J]. 冶金分析, 2014, 34(4): 21-26.  
MIN Hong, REN Liping, QIN Yeqiong, et al. Research progress of total iron analysis in iron ore[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(4): 21-26(in Chinese).
- [2] 喻东. XRF 分析技术在铁矿石品质检测中的应用研究[D]. 成都:成都理工大学, 2010.
- [3] 袁圣华. 全铁的测定-重铬酸钾容量法探讨[J]. 安徽地质, 2010, 20(1): 56-57, 73.  
YUAN Shenghua. Assaying of total iron: Discussion of potassium dichromate volumetry[J]. Geology of Anhui, 2010, 20(1): 56-57, 73(in Chinese).
- [4] 戚淑芳,张杰,王莹,等. 以抗坏血酸作还原滴定剂电位滴定法测定铁矿石中全铁[J]. 冶金分析, 2011, 31(5): 63-66.  
QI Shufang, ZHANG Jie, WANG Ying, et al.

- Determination of total iron in iron ore by potentiometric titration with ascorbic acid as reducing titrant[J]. *Metallurgical Analysis*, 2011, 31(5): 63-66(in Chinese).
- [5] 张莉娟,徐铁民,李小莉,等. X射线荧光光谱法测定富含硫砷钒铁矿石中的主次量元素[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(6): 772-776.  
ZHANG Lijuan, XU Tiemin, LI Xiaoli, et al. Quantification of major and minor components in iron ores with sulfur, arsenic and vanadium by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(6): 772-776(in Chinese).
- [6] 陈美芳,黄光明,江冶,等. X射线荧光光谱分析在我国铁矿石分析中的应用[J]. *地质学刊*, 2012, 36(2): 206-211.  
CHEN Meifang, HUANG Guangming, JIANG Ye, et al. Application of X-ray fluorescence in analysis of iron ore in China[J]. *Journal of Geology*, 2012, 36(2): 206-211(in Chinese).
- [7] 刘洪涛,邵常丽. 能量色散 X射线荧光光谱法测定铁矿石中化学成分[J]. *冶金分析*, 2016, 36(6): 69-72.  
LIU Hongtao, SHAO Changli. Determination of chemical components in iron ores by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(6): 69-72(in Chinese).
- [8] TSUJI K, HIROKAWA K. Nondestructive depth profiling of oxidized Fe-Cr alloy by the glancing-incidence and take off X-ray fluorescence method[J]. *Applied Surface Science*, 1996, 103(4): 451-458.
- [9] 陈贺海,荣德福,付冉冉,等. 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.  
CHEN Hehai, RONG Defu, FU Ranran, et al. Determination of fifteen rare-earth elements in iron ores using inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(5): 702-708(in Chinese).
- [10] 陈贺海,鲍惠君,付冉冉,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中铬砷镉汞铅[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(2): 234-240.  
CHEN Hehai, BAO Huijun, FU Ranran, et al. Determination of Cr, As, Cd, Hg and Pb in iron ores using inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(2): 234-240(in Chinese).
- [11] 陈宗宏,孙明星,楚民生. 微波消解等离子体发射光谱法测定铁矿石中 14 种元素的研究[J]. *化学世界*, 2006, (7): 401-413.  
CHEN Zonghong, SUN Mingxing, CHU Minsheng, et al. ICP-AES determination of 14 elements in iron-ores using microwave-assisted digestion[J]. *Chemical World*, 2006, (7): 401-413(in Chinese).
- [12] 黄北川,温良. ICP-AES 测定铁矿石样品中的 5 种元素[J]. *广东化工*, 2016, 43(12): 246-247.  
HUANG Beichuan, WEN Liang. Determination of five kinds of associated elements in stibium ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2016, 43(12): 246-247(in Chinese).
- [13] 刘曙,罗梦竹,金樱华,等. 微波消解-化学蒸气发生-原子荧光光谱法同时测定铁矿石中的痕量砷和汞[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(3): 456-462.  
LIU Shu, LUO Mengzhu, JIN Yinghua, et al. Simultaneous determination of trace As and Hg in iron ores by microwave digestion-chemical vapor generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(3): 456-462(in Chinese).
- [14] 苏明跃,陈广志,王晶,等. 水浴消解-顺序注射-氢化物发生原子荧光光谱法测定铁矿石中砷和汞[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(2): 210-213.  
SU Mingyue, CHEN Guangzhi, WANG Jing, et al. Determination of arsenic and mercury in iron ores by water-bath digestion-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry with a sequential injection system[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(2): 210-213(in Chinese).
- [15] 李波,华绍广,汪洋. 氢化物发生-原子荧光法同时测定铁矿石中的砷和汞[J]. *现代矿业*, 2016, (6): 53-58.  
LI Bo, HUA Shaoguang, WANG Yang. Simultaneous determination of As and Hg in iron ores by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Modern Mining*, 2016, (6): 53-58(in Chinese).
- [16] 程志中,顾铁新,范永贵,等. 九个铁矿石标准物质研制[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(3): 305-308.



- CHENG Zhizhong, GU Tiexin, FAN Yonggui, et al. Preparation of nine iron ore reference materials of GFe1-GFe9[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(3): 305-308(in Chinese).
- [17] 李颖娜,徐志彬,张志伟. 高温水解-离子色谱法测定铁矿石中氟和氯[J]. *冶金分析*, 2016, 36(6):23-28.
- LI Yingna, XU Zhibin, ZHANG Zhiwei. Determination of fluorine and chlorine in iron ores by pyrohydrolysis chromatography[J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(6): 23-28(in Chinese).
- [18] 薛静. 极谱法测定钼矿石中的总钼氧化钼硫化钼[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(6):989-991.
- XUE Jing. Determination of total molybdenum, molybdic oxide and molybdenum sulfide in molybdenum ore by polarography[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(6): 989-991(in Chinese).
- [19] 郝志红,姚建贞,唐瑞玲,等. 交流电弧直读原子发射光谱法测定地球化学样品中银、硼、锡、钼、铅的方法研究[J]. *地质学报*, 2016, 90(8): 2 070-2 082.
- HAO Zhihong, YAO Jianzhen, TANG Ruiling, et al. Study on the method for the determination of silver, boron, tin, molybdenum, lead in geochemical samples by AC-Arc direct reading atomic emission spectroscopy[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(8): 2 070-2 082(in Chinese).
- [20] 赵明宇. 应用石墨炉原子吸收分光光度法检测水中钼[J]. *内蒙古科技与经济*, 2011, (9):97-98.
- ZHAO Mingyu. Determination of molybdenum in water by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry[J]. *Inner Mongolia Science Technology & Economy*, 2011, (9): 97-98(in Chinese).
- [21] 刘芝花,宋旭东,刘平. ICP-OES法测定矿石中钼[J]. *化学工程与装备*, 2013, (5):184-186.
- LIU Zhihua, SONG Xudong, LIU Ping. Determination of molybdenum in ore by ICP-OES[J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2013, (5): 184-186(in Chinese).
- [22] 刘磊,杨艳,彭秀峰,等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定岩石和矿物中的钼[J]. *岩矿测试*, 2011, 3(30):318-320.
- LIU Lei, YANG Yan, PENG Xiufeng, et al. Determination of molybdenum in rock and mineral samples by microwave digestion-inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 3(30): 318-320(in Chinese).
- [23] 李瑞清,张孟星,杨林. 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定矿石中钼[J]. *现代科学仪器*, 2010, (3):117-118.
- LI Ruiqing, ZHANG Mengxing, YANG Lin. Determination of molybdenum in ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2010, (3): 117-118(in Chinese).
- [24] 郑民奇,于淑霞,程秀花. 钼矿石物相的快速分析[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(1):40-42.
- ZHENG Minqi, YU Shuxia, CHENG Xiuhua. A rapid phase analysis method for molybdenum ores [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(1): 40-42(in Chinese).
- [25] 应海,杨芃原,王小如,等. ICP-AES初级专家系统中的谱线干扰校正的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 1998, 16(6):687-692.
- YING Hai, YANG Pengyuan, WANG Xiaoru, et al. Correction of spectral interferences by ICP-AES primary expert system[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1998, 16(6): 687-692(in Chinese).
- [26] 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 Junwei, MEI Tan, YAN Guoqiang, et al. Recent progress of researches on spectral interference and its correction in ICP-AES analysis [J]. *PTCA (PartB: Chem Anal)*, 2013, 49(3): 364-369(in Chinese).
- [27] 陆秉源,乔培军,邵磊. 电感耦合等离子体质谱<sup>45</sup>Sc的背景原因和处理方法研究[J]. *质谱学报*, 2011, 32(3):146-150.
- LU Bingyuan, QIAO Peijun, SHAO Lei. Studies on <sup>45</sup>Sc background interference and treatment in ICP-MS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2011, 32(3): 146-150(in Chinese).
- [28] 于兆水,孙晓玲,张勤. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中砷的干扰校正方法[J]. *分析化学研究简报*, 2008, 36(11):1 571-1 574.
- YU Zhaoshui, SUN Xiaoling, ZHANG Qin.

- Using  $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}/^{52}\text{Cr}$  to correct  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$  interference for the analysis of arsenic in geochemical exploration samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(11): 1 571-1 574(in Chinese).
- [29] 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.  
LI Gang, CAO Xiaoyan. 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, 27(3): 197-200(in Chinese).
- [30] 陈雪,刘焯,罗学辉,等. ICP-MS 测定地质样品中 24 种痕量元素干扰校正研究[J]. 黄金,2013, 34(4):74-77.  
CHEN Xue, LIU Yang, LUO Xuehui, et al. Studies on the correction of interference for 24 trace elements in geological samples by ICP-MS [J]. Gold, 2013, 34(4): 74-77(in Chinese).
- [31] 张羽旭,温汉捷,樊海峰. 地质样品中 Mo 同位素测定的前处理方法研究[J]. 分析化学研究报告, 2009,37(2):216-220.  
ZHANG Yuxu, WEN Hanjie, FAN Haifeng. Chemical pretreatment methods for measurement of Mo isotope ratio on geological samples[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(2): 216-220(in Chinese).
- [32] 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 Ying, WU He, WANG Longshan. 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(in Chinese).