

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2023.11.005

# 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法 测定钨锡矿石中钨锡钼铜铅锌硫砷

杨林<sup>1</sup> 邹国庆<sup>1</sup> 周武权<sup>1</sup> 李瑞娟<sup>1</sup> 李海娟<sup>1</sup> 隋东<sup>1</sup> 张行荣<sup>2</sup>

(1. 中冶一局(河北)检测技术有限公司,河北 廊坊 065201;  
2. 青岛科技大学 化工学院,山东 青岛 266042)

**摘要** 钨锡矿石共生与伴生元素多,为克服常用的钨锡矿石中锡、钨、钼、铜、铅、锌、硫、砷等8种元素检测过程程序繁琐,效率低下问题,通过在刚玉坩埚中直接加入氢氟酸挥发掉样品中的二氧化硅,用过氧化钠熔融已除硅的样品,再以酒石酸+磷酸+盐酸提取,解决了碱熔酸化样品溶液中硅胶的影响和钨、锡等元素不稳定性问题,建立了电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法直接测定样品中的锡、钨、钼、铜、铅、锌、硫、砷的方法。系统研究了过氧化钠溶剂的用量对各元素的影响,考察了引入单一酒石酸的络合作用和酒石酸+磷酸的混酸对各元素的影响,结果表明:过氧化钠用量为1.0 g时样品可以完全分解;单一酒石酸的络合作用有限,钨含量高的样品容易发生沉淀,而酒石酸+磷酸的混酸可以使钨在溶液中长期稳定,但对其他元素没有影响。选用5个钨、锡矿石国家一级标准物质按照所建立的方法进行处理,测定结果均在认定值的误差范围内;采用4个实际样品与标准方法进行比对实验,各元素检测结果无显著差异。各元素的光谱强度在0~200 μg/mL时呈良好的线性关系,相关系数( $r$ )均在0.999 9以上,方法检出限值为3.0~25.0 μg/g,相对标准偏差RSD( $n=12$ )为0.33%~7.0%。方法操作简便,检测结果准确、可靠,在多元素大批量的样品检测中具有明显优势。

**关键词** 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法;钨锡矿石;钨;锡;钼

中图分类号:O657.31 TH744.11 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2023)11-1191-06

## Determination of W, Sn, Mo, Cu, Pb, Zn, S and As in Tungsten-Tin Ore by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) with Alkali Fusion

YANG Lin<sup>1</sup>, ZOU Guoqing<sup>1</sup>, ZHOU Wuquan<sup>1</sup>, LI Ruijuan<sup>1</sup>, LI Haijuan<sup>1</sup>, SUI Dong<sup>1</sup>, ZHANG Xingrong<sup>2</sup>

(1. CMGB Bu-1 (Hebei) Analysis & Technology Co., Ltd., Langfang, Hebei 065201, China;

2. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266042, China)

**Abstract** There are many symbiosis and associated elements in tungstannic tin ore. In order to overcome the cumbersome and inefficient detection process of 8 elements such as tin, tungsten, molybdenum, copper,

收稿日期:2023-02-23 修回日期:2023-07-24

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51974030)

作者简介:杨林,男,高级工程师,主要从事地质实验测试研究。E-mail:275642368@qq.com

引用格式:杨林,邹国庆,周武权,等. 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定钨锡矿石中钨锡钼铜铅锌硫砷[J]. 中国无机分析化学,2023,13(11):1191-1196.

YANG Lin, ZOU Guoqing, ZHOU Wuquan, et al. Determination of W, Sn, Mo, Cu, Pb, Zn, S and As in Tungsten-Tin Ore by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) with Alkali Fusion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(11): 1191-1196.

lead, zinc, sulfur and arsenic in common tungstannic tin ore, the silica in the sample was volatilized by adding hydrofluoric acid directly into the corundum crucible, and the silicon removed sample was fused with sodium peroxide, then extracted with tartaric acid, phosphoric acid and hydrochloric acid. The effect of silica gel, the instability of tungsten and tin in sample solution of alkali melt acidification were solved. A method for the direct determination of tin, tungsten, molybdenum, copper, lead, zinc, sulfur and arsenic in samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) was established. The influence of sodium peroxide flux dosage on each element was systematically studied. The complexation of single tartaric acid and the influence of mixed acid (tartaric acid and phosphoric acid) on each element were investigated. The results showed that the sample could be completely decomposed when the dosage of sodium peroxide was 1.0 g. The complexation of single tartaric acid was limited, and the samples with high tungsten content were easy to precipitated, while the mixed acid of tartaric acid and phosphoric acid stabilized tungsten in the solution for a long time, but had no effect on other elements. Five national first-class reference materials of tungsten and tin ores were selected for treatment according to this method, and the measured results were all within the error ranges of the confirmed values. Four actual samples were compared with the standard method, and there was no significant difference in the detection results of each element. The spectral intensities of each element showed a good linear relationship in the concentration range of 0–200  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , and the correlation coefficients ( $r$ ) were above 0.999 9. The detection limits of the method were 3.0–25.0  $\mu\text{g}/\text{g}$ , and the relative standard deviations (RSD) ( $n=12$ ) were 0.33%–7.0%. The test process was simple, the test results were accurate and reliable, so it has obvious advantages in the multi-element sample detection.

**Keywords** inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) method; tungsten-tin ore; tungsten; tin; molybdenum

钨、锡资源对国民经济的发展有很重要的作用,钨锡矿石<sup>[1-2]</sup>经常伴生有钼、铜、铅、锌、砷、硫等有价值元素,在开发利用过程中使各有价元素得到综合回收利用,是金属矿产开发一个非常重要的环节,传统的钨锡矿石多元素分析主要通过分光光度法<sup>[3]</sup>、容量法<sup>[4]</sup>、火焰原子吸收光谱法<sup>[5]</sup>、原子荧光光谱法<sup>[6]</sup>和燃烧碘量法<sup>[7]</sup>等多种方法完成,其检测过程手续繁琐、劳动强度大、效率低下、成本高。寻求一种快速、准确地测试矿物中各元素的方法是实现钨锡矿伴生矿物综合回收利用的保证。

电感耦合等离子体发射光谱法具有检出限低、灵敏度高、基体干扰小、测定范围宽及多种元素同时测定的特点。相关钨锡矿石多元素的测定已有多篇文献报道<sup>[8]</sup>,但在实际的应用中发现还是存在诸多局限性,例如常用的过氧化钠碱熔-盐酸提取,电感耦合等离子体发射光谱法直接测定多金属矿中的锡钨等成分存在钨容易形成钨酸沉淀,导致测试结果偏低,且溶液中含有大量硅酸胶体,测试过程中影响雾化器的稳定性,造成测试结果稳定性欠佳<sup>[9]</sup>。采用氢氟酸挥发硅-过氧化钠熔融-盐酸提取处理样品,ICP-OES法测定其中钨、钼、锡,虽然解决了酸

化溶液中硅胶影响的问题,但盐酸介质中钨容易形成钨酸沉淀,测试结果严重偏低<sup>[10]</sup>。也有相关报道<sup>[11]</sup>采用过氧化钠熔融样品,在酒石酸-过氧化氢-盐酸体系中进行酸化,使用ICP-OES同时测定矿石中锡钨钼铜铅锌的方法,经过实际应用发现该溶液体系中钨的稳定时间较短,钨含量高时尤其明显,放置时间稍长就容易形成沉淀,处理完成后需要立即测定,否则钨的测定结果将严重偏低。

本文根据钨锡矿石的性质以及各元素的特点,提出用氢氟酸除硅、过氧化钠高温熔融、酒石酸+磷酸+盐酸介质提取,建立了电感耦合等离子体发射光谱法同时测定钨锡矿石中钨、锡、钼、铜、铅、锌、砷、硫8种元素的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

ICAP 7400 Radial型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国赛默飞世尔公司)。主要工作参数见表1。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

锡、钨、钼、铜、铅、锌、砷、硫标准储备溶液浓度

1 000 mg/L,均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。

混合标准工作溶液由标准储备溶液逐级稀释而成,其中铜、钨、锡、硫、铅浓度为 0、5、50、100、200  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,钼、砷浓度为 0、1、5、20、50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,介质均为盐酸(20%) + 酒石酸(0.2 g/L) + 磷酸(1%),混合标准工作溶液保存期 14 d。

盐酸、氢氟酸、磷酸、酒石酸、过氧化钠均为分析纯(西陇化工股份有限公司),实验用水为去离子水(电阻率为 18  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ )。

表 1 仪器主要工作参数

Table 1 Main working parameters of the instrument

参数	设定值	参数	设定值
RF 发生器功率/W	1 150	蠕动泵流速/( $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ )	45
冷却气(Ar)流量/ ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	13.0	雾化气(Ar)流量/ ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	0.8
辅助气(Ar)流量/ ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	0.5	进样量/ ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	1.2
观测高度/mm	12	观测方式	垂直
长波曝光时间/s	4	短波曝光时间/s	7
进样时间/s	20	扫描次数	2

### 1.3 实验方法

准确称取 0.20 g(精确至 0.000 1 g)样品于 30 mL 刚玉坩埚中,尽量使样品摊开平铺到坩埚底部,用塑料移液管加入 1 mL 氢氟酸,置于 140  $^{\circ}\text{C}$  的电热板上加热至尽干,稍冷后取 1.0 g 过氧化钠均匀地覆盖于样品表面,置于已加热至 700  $^{\circ}\text{C}$  的高温炉中熔融 12 min 后,取出坩埚,冷却后放入 250 mL 玻璃烧杯中,加入 40 mL 热水、1 mL 磷酸、5 mL 酒石酸(40 g/L),放置于电热板加热提取,待反应完成后,加入 25 mL 盐酸酸化,加热,待溶液清亮后洗出坩埚,放置室温后将溶液转移至 100 mL 容量瓶定

容混匀,ICP-OES 直接测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 各待测元素的分析谱线选择

由于钨锡矿石中成分复杂,在选择各元素的测定谱线时应同时考虑光谱干扰和基体干扰,为了使干扰最少,通过比对选择了背景值低、灵敏度较高、分辨率较好、干扰最少的光谱谱线作为分析线,见表 2。

表 2 测定元素分析谱线及背景扣除方式

Table 2 Analytical spectral lines and background deduction methods for determination of elements

元素	谱线/nm	背景扣除方式	元素	谱线/nm	背景扣除方式
钨	239.709	左	铅	220.353	右
锡	189.989	右	锌	213.856	左右
钼	202.030	左右	砷	189.042	左右
铜	324.754	右	硫	180.731	右

### 2.2 过氧化钠的用量选择

钨锡矿石中的钨、锡较难分解,砷、硫容易在加热过程中损失,熔剂的用量至关重要<sup>[12]</sup>,为考察过氧化钠用量对矿石中钨、锡、砷、硫测定结果的影响。分别称取国家一级标准物质 GBW07281(锡矿石)、GBW07369(钨锡钼矿石)0.20 g(精确至 0.000 1 g),氢氟酸除硅后,加入不同量的过氧化钠分解样品。表 3 结果表明:加入量为 0.4 g 时,分解后的样品残留有少量残渣,样品没有分解完全,各元素检测结果明显偏低;熔剂用量达到 0.8 g 时,样品分解完全,钨、锡检测结果与推荐值基本一致,但砷、硫等易挥发组分结果偏低;过氧化钠用量在 1 g 以上时,样品各元素检测结果均和标准值一致。因此,在尽量控制盐度的情况下,选用 1 g 过氧化钠分解样品。

表 3 过氧化钠用量实验

Table 3 Sodium peroxide dosage test

样品名称	过氧化钠用量/ g	W		Sn		As		S		/%
		测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	
GBW07281 (锡矿石)	0.4	0.053		3.27		0.41		0.052		
	0.6	0.057		3.74		0.59		0.073		
	0.8	0.066	0.068	4.48	4.47	0.65	0.79	0.084	0.097	
	1	0.066		4.46		0.78		0.099		
	1.2	0.069		4.49		0.78		0.101		
GBW07369 (钨锡钼矿石)	1.5	0.068		4.46		0.77		0.097		
	0.4	5.39		0.041		0.021		0.75		
	0.6	6.56		0.052		0.036		1.54		
	0.8	7.88	7.96	0.055	0.056	0.047	0.055	2.11	2.4	
	1	7.95		0.059		0.056		2.36		
	1.2	7.89		0.056		0.054		2.39		
	1.5	7.92		0.058		0.057		2.37		

### 2.3 酒石酸-磷酸-盐酸体系选择

ICP-OES 同时测定钨、锡等元素时,溶液的体系至关重要,锡易水解,钨在单一盐酸介质中易形成钨酸沉淀,导致这些元素不能稳定地存在于溶液中,因而使得检测不能得到准确的结果。酒石酸可以络合钨、锡等重金属,加入酒石酸可以使钨、锡稳定存在于溶液中,但实验表明钨含量高的样品酒石酸只能使其短暂的溶解,放置时间稍长就会产生沉淀,造成钨的检测结果严重偏低。本方法引入磷酸可以很好地解决这一问题,通过实验证明加入磷酸后可使钨长期稳定地存在于溶液中。

准确称取质控物质 GBW07369(钨锡铋矿石) 0.20 g(精确至 0.000 1 g),按实验方法处理。表 4 的测定数据说明单加酒石酸的样品溶液和加入酒石酸+磷酸的样品溶液 7 d 内的检测结果变化显著。因此加入酒石酸和磷酸可使钨元素在酸液中更稳定,而对其他元素没有明显影响。

表 4 加磷酸和未加磷酸对钨的影响

Table 4 Effects of  $H_3PO_4$  and no  $H_3PO_4$  on tungsten

标准物质	放置时间/d	未加磷酸	加磷酸	标准值
	0	7.94	7.95	
	1	6.87	7.92	
	2	5.41	7.97	
GBW 07369	3	4.46	7.93	7.96
(钨锡铋矿石)	4	3.74	7.88	
	5	3.46	7.94	
	6	3.43	7.91	
	7	3.44	7.89	

### 2.4 方法检出限和测定范围

对 12 个样品空白溶液按该方法的仪器条件进行测定,以检出数值 3 倍的标准偏差作为方法检出限,按照取样量和定容体积(0.20 g 样品定容于 100 mL 容量

瓶中),稀释倍数为 500,计算方法的检出限;在仪器的正常设定条件下测定工作曲线溶液,在选定的分析元素浓度范围内,工作曲线呈良好的线性,相关系数( $r$ )均为 0.999 9 以上,方法的检出限为 3.0~25.0  $\mu\text{g/g}$ (表 5),由此计算测定范围为 0.001%~10%。

表 5 各元素检出限和测定下限

Table 5 Detection limits and determination

limits of each element /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )					
元素	检出限	测定下限	元素	检出限	测定下限
W	20.0	60.0	Pb	18.0	50.0
Sn	20.0	60.0	Zn	8.0	30.0
Mo	15.0	45.0	S	25.0	80.0
Cu	3.0	10.0	As	12.0	40.0

### 2.5 方法精密度和准确度

按照实验方法处理 5 个国家一级标准物质 GBW07281、GBW07282、GBW07284、GBW07241、GBW07369,进行 12 次的重复测定,计算准确度(RE)和精密度(RSD),表 6 的数据说明用该方法测定的标准物质结果与其证书的推荐值基本一致,各检测元素的准确度(RE)均小于 8%,精密度(RSD)均小于 7%,表明方法的精密度、准确度较好,满足地质矿产行业标准 DZ/T 0130—2006 中对各元素检测质量技术要求。

### 2.6 实际样品的方法比对实验

为了进一步验证方法的可行性,选取具有代表性的钨锡多金属矿 BD01—BD04,采用 ICP-OES 法和传统标准方法进行测定,其中钨、锡、钼采用碱熔-分光光度法,铜、铅、锌采用酸溶-火焰原子吸收光谱法,砷采用原子荧光光谱法,硫采用燃烧碘量法,其测定结果与该方法的测试结果对比见表 7。数据表明,ICP-OES 法测定值与传统标准分析法测定值的结果吻合较好。

表 6 方法准确度和精密度

Table 6 Accuracy and precision tests of the method( $n=12$ )

/%

样品名称	技术指标	钨	锡	钼	铜	铅	锌	砷	硫
GBW07281	标准值	0.068	4.47	0.027	0.26	2.72	0.74	0.79	0.097
	平均值	0.066	4.43	0.028	0.26	2.74	0.72	0.81	0.095
	RSD	3.7	0.54	4.1	1.0	0.72	0.93	2.1	3.2
	RE	-2.94	-0.89	3.70	0.77	0.74	-2.70	2.53	-2.06
GBW07282	标准值	0.015	1.27	0.033	0.32	2.82	0.91	0.78	0.082
	平均值	0.016	1.28	0.032	0.31	2.86	0.93	0.77	0.08
	RSD	5.8	0.93	2.6	2.2	0.65	0.87	2.0	4.2
	RE	6.67	0.47	-3.03	-3.13	1.42	2.20	-1.28	-2.44
GBW07284	标准值	3.66	0.017	0.008 5	0.13	0.081	0.032	0.036	0.83
	平均值	3.68	0.018	0.008	0.13	0.084	0.033	0.035	0.82
	RSD	0.61	3.4	7.0	2.1	2.7	3.0	4.8	0.81
	RE	0.55	5.88	-3.53	-3.08	3.70	3.13	-2.78	-1.20
GBW07241	标准值	0.22	0.17	0.098	0.096	0.008	0.103	0.007	1.9
	平均值	0.22	0.17	0.10	0.094	0.008	0.11	0.007	1.86
	RSD	3.4	3.7	2.8	2.5	5.7	2.6	6.4	1.3
	RE	0.91	-1.18	2.04	-2.08	5.00	1.94	5.71	-2.11
GBW07369	标准值	7.96	0.056	0.361	0.211	0.68	0.248	0.055	2.4
	平均值	7.98	0.052	0.37	0.22	0.66	0.24	0.059	2.37
	RSD	0.33	4.2	1.0	1.5	0.98	1.3	3.6	0.73
	RE	0.25	-7.14	1.11	2.37	-2.94	-1.61	7.27	-1.25

表 7 不同方法测定结果比对

Table 7 Comparison of test results of different methods

/%

样品编号	方法	钨	锡	钼	铜	铅	锌	砷	硫
BD01	ICP-OES 法	0.34	1.65	0.028	0.097	0.27	0.15	0.014	0.54
	标准方法	0.33	1.71	0.029	0.10	0.29	0.14	0.015	0.51
	相对偏差	2.99	-3.57	-3.51	-3.05	-7.27	3.51	-6.90	5.71
BD02	ICP-OES 法	5.44	0.16	0.24	0.21	0.091	0.37	0.062	2.14
	标准方法	5.37	0.17	0.25	0.20	0.088	0.39	0.059	2.08
	相对偏差	1.30	-6.06	-4.08	4.88	3.35	-5.26	4.96	2.84
BD03	ICP-OES 法	0.044	0.86	0.033	0.084	0.21	0.13	0.25	0.36
	标准方法	0.042	0.83	0.034	0.087	0.22	0.12	0.26	0.38
	相对偏差	4.65	3.55	-2.99	-3.51	-4.65	8.00	-3.92	-5.41
BD04	ICP-OES 法	0.18	3.27	0.019	1.24	1.69	0.88	0.84	0.089
	标准方法	0.17	3.12	0.02	1.21	1.64	0.92	0.81	0.085
	相对偏差	5.71	4.69	-5.13	2.45	3.00	-4.44	3.64	4.60

### 3 结论

应用氢氟酸除硅、过氧化钠熔融、酒石酸+磷酸+盐酸体系提取的样品前处理方法,解决了钨、锡等元素在酸溶液中难以稳定以及碱熔酸化样品硅胶影响雾化稳定性的问题,建立了以电感耦合等离子体发射光谱仪同时测定钨锡矿石中的钨、锡及伴生元素铜、铅、锌、钼、硫、砷的方法,该方法具有分析准确度高、精密度好、样品分解过程简单、分析速度快、节约成本、节约劳动力等特点,并且在实际样品检测中已取得满意的效果。

#### 参考文献

[1] 李延超,梁静,李来平,等.电感耦合等离子体发射光谱

法同时测定钨锡矿中 6 种元素[J].中国钨业,2019,34(4):70-74.

LI Yanchao, LIANG Jing, LI Laiping, et al. Simultaneous determination of six elements in tungsten-tin ore by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. China Tungsten Industry, 2019, 34(4): 70-74.

[2] 姚泽,王干珍,何功秀,等. X 射线荧光光谱法测定锡矿石中锡[J].中国无机分析化学,2022,12(6):48-53.

YAO Ze, WANG Ganzhen, HE Gongxiu, et al. Determination of tin in tin ore by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(6): 48-53.

[3] 中国国家标准化管理委员会. 钨矿石钼矿石化学分析方法 第 2 部分: 钼量测定: GB/T 14352.2-2010[S].

- 北京:中国标准出版社,2011.  
China National Standardization Administration. Chemical analysis methods of tungsten ore and molybdenum ore, part 2; determination of molybdenum content; GB/T 14352. 2—2010 [S]. Beijing: China Standards Press, 2011.
- [4] 中国国家标准化管理委员会. 锡矿石化学分析方法 锡量测定:GB/T 15924—2010[S]. 北京:中国标准出版社,2011.  
China National Standardization Administration. Methods for petrochemical analysis of tin ores:determination of tin content; GB/T 15924—2010 [S]. Beijing: China Standards Press,2011.
- [5] 中国国家标准化管理委员会. 钨矿石、钼矿石化学分析方法 第3部分:铜量测定:GB/T 14352. 3—2010[S]. 北京:中国标准出版社,2011.  
China National Standardization Administration. Chemical analysis methods of tungsten ore and molybdenum ore part 3; determination of copper content; GB/T 14352. 3—2010[S]. Beijing:China Standards Press,2011.
- [6] 中国国家标准化管理委员会. 钨矿石、钼矿石化学分析方法 第21部分:砷量的测定,氢化物发生-原子荧光光谱法:GB/T 14352. 21—2021[S]. 北京:中国标准出版社,2021.  
China National Standardization Administration. Methods for chemical analysis of tungsten ore and molybdenum ore, part 21; determination of arsenic content, hydride generation-atomic fluorescence spectrometry; GB/T 14352. 21—2021 [S]. Beijing: China Standards Press,2021.
- [7] 李杰阳. 全自动红外吸收光谱法测定硫化矿矿石中全硫量[J]. 中国无机分析化学,2021,11(2):40-44.  
LI Jieyang. Determination of total sulfur content in sulfide ore by automatic infrared absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021,11(2):40-44.
- [8] 肖柳婧,汤行,吴玉华,等. 碱熔电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锡矿石中锡[J]. 中国无机分析化学, 2018,8(5):38-40.  
XIAO Liuqing, TANG Hang, WU Yuhua, et al. Determination of tin in tin ore by alkali melt inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018,8(5):38-40.
- [9] 王小强,夏辉,秦九红,等. 过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定多金属矿中的锡钨钛等主微量元素成分[J]. 岩矿测试,2017,36(1):52-58.  
WANG Xiaoqiang, XIA Hui, QIN Jiuhong, et al. Determination of major and minor components of tin, tungsten and titanium in polymetallic ore by inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2017,36(1):52-58.
- [10] 盛献臻,张汉萍,李展强,等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定地质样品中微量元素钨锡钼[J]. 岩矿测试, 2010,29(4):383-386.  
SHENG Xianzhen, ZHANG Hanping, LI Zhanqiang, et al. Simultaneous determination of tungsten, tin and molybdenum in geological samples by inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2010,29(4):383-386.
- [11] 杨惠玲,夏辉,杜天军,等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定锡矿石中锡钨钼铜铅锌[J]. 岩矿测试, 2013,33(6):887-892.  
YANG Huiling, XIA Hui, DU Tianjun, et al. Simultaneous determination of tin, tungsten, molybdenum, copper, lead and zinc in tin ore by inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013,33(6):887-892.
- [12] 雷占昌,韩斯琴图,蒋常菊,等. 过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定原生矿石中的锡[J]. 岩矿测试,2019,38(3):326-332.  
LEI Zhanchang, HAN Siqintu, JIANG Changju, et al. Determination of tin in primary ores by inductively coupled plasma-mass spectrometry with sodium peroxide alkali fusion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019,38(3):326-332.