

肖细炼, 夏金龙, 李小丹, 等. 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定湖南香花岭矿区锡铅锌矿床中的锡铅锌[J]. 岩矿测试, 2023, 42(1): 125-135.

XIAO Xilian, XIA Jinlong, LI Xiaodan, et al. Determination of Tin, Lead and Zinc in a Tin-Lead-Zinc Deposit in Xianghualing Mining Area, Hunan Province by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry with Alkali Fusion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(1): 125-135. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202107290087]

碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定湖南香花岭矿区锡铅锌矿床中的锡铅锌

肖细炼^{1,2}, 夏金龙^{1,2}, 李小丹², 卢友月^{1,2}, 杨小丽^{1,2}, 杨红梅^{1,2}

(1. 中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心, 湖北 武汉 430205;

2. 中国地质调查局武汉地质调查中心(中南地质科技创新中心), 湖北 武汉 430205)

摘要: 湖南香花岭矿区是南岭地区东西向构造-岩浆-成矿带的重要组成部分, 矿区内成矿地质条件非常优越, 以矿床类型多、矿产种类复杂而著称, 其中锡铅锌矿床是该矿区南岭成矿带非常重要的多金属矿床, 赋存的矿石类型主要以锡石-硫化物型锡矿石、锡铅锌矿石、硫化物型铅锌矿石为主, 为了进一步研究区域成矿条件、矿床地质特征、元素赋存状态及有色金属矿产综合利用, 准确测定锡、铅、锌有色金属元素的含量非常必要。湖南香花岭矿区锡铅锌矿床中锡、铅、锌元素的平均品位都为百分含量, 且锡本身是一种难分解元素, 因此, 常规的酸溶很难将高含量的锡、铅、锌元素分解完全。针对香花岭矿区锡铅锌矿床样品的特殊性, 本文建立了碱熔-电感耦合等离子体发射光谱同时测定湖南香花岭矿区锡铅锌矿床中锡铅锌的分析方法: ①优化了碱熔试剂选择、试剂用量、碱熔温度、碱熔时间等实验前处理及等离子体激发条件、元素谱线、扣背景位置等仪器测定条件, 在比较氢氧化钠、无水碳酸钠和过氧化钠3种熔剂对分析结果影响的基础上, 选择以4.0g过氧化钠作为熔剂, 在750℃下恒温熔融试样20min, 约30mL沸水浸提后加入20mL浓盐酸酸化, 保证样品分解完全; ②以空白碱熔酸化溶液为介质配制校准系列, 使得校准系列与试样基体匹配, 消除了基体干扰影响。③采用国家一级地球化学标准物质进行方法质量评估, 结果表明标准物质测定值与标准值的对数差值的绝对值($\Delta \lg w$) < 0.04, 锡、铅、锌的方法检出限分别为13.60、36.45、53.83 $\mu\text{g/g}$, 方法精密性(RSD)均优于8%, 校准曲线测定范围为0~100 $\mu\text{g/mL}$ 。由于采用碱熔方法和以空白碱熔酸化溶液作为标准配制介质, 使得该方法适用于锡石-硫化物型锡矿石、锡铅锌矿石、硫化物型铅锌矿石中高含量锡铅锌测定。

关键词: 碱熔; 电感耦合等离子体发射光谱法; 香花岭; 锡铅锌矿床; 锡; 铅; 锌

要点:

- (1) 针对湖南香花岭矿区锡铅锌矿床样品中锡铅锌元素含量高, 且常规方法难以完全分解特殊性, 选择过氧化钠作熔剂, 在750℃下恒温熔融20min, 沸水浸提盐酸酸化, 能保证样品分解完全。
- (2) 研究发现氢氧化钠、无水碳酸钠和过氧化钠3种碱熔剂分解矿物能力顺序为: 无水碳酸钠 < 氢氧化钠 < 过氧化钠。
- (3) 以空白碱熔酸化溶液为介质配制的校准系列, 与试样基体匹配, 消除了基体干扰影响。
- (4) 该方法适用于不同类型矿石样品中大于0.1%含量锡铅锌元素分析。

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

收稿日期: 2021-07-29; 修回日期: 2021-12-03; 接受日期: 2022-01-28

基金项目: 中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心开放基金项目(PMGR202012); 中国地质调查局地质调查项目(DD20221777, DD20190154)

作者简介: 肖细炼, 硕士, 高级工程师, 主要从事地球化学分析方面的研究工作。E-mail: xiaoxilianezhou@126.com。

湖南香花岭矿区位于南岭东西向成矿带的中西部地区,处于湘南地区南岭纬向构造带中西部的北缘、耒(阳)—临(武)南北向构造带的西侧,是南岭地区东西向构造-岩浆-成矿带的重要组成部分^[1]。矿区内成矿地质条件非常优越,赋存丰富的有色金属和稀有金属矿产资源,以矿床类型多、矿产种类复杂而著称,目前已发现评价了一大批享有盛誉的大中型锡多金属矿床^[2]。锡铅锌矿床是南岭成矿带非常重要的多金属矿床,赋存的矿石类型主要以锡石-硫化物型锡矿石、锡铅锌矿石、硫化物型铅锌矿石为主。锡、铅、锌三元素是非常重要的有色金属元素,该三元素的丰度和变化特征可以反映区域成矿条件,指示矿床或矿化存在,是研究成矿模型和深化矿床成因认识、查明成矿控制因素的重要依据^[3-4],因此,准确测定香花岭矿区锡铅锌矿床中锡、铅、锌三元素的含量非常必要,对研究该区域成矿条件、矿床地质特征、元素赋存状态、矿物加工及有色金属矿产综合利用等方面具有重要意义。

香花岭矿区锡铅锌矿床中富集的锡、铅、锌含量高,平均品位都为百分含量,其中单工程平均品位分别为 Sn 0.12%~10.29%, Pb 0.73%~37.85%, Zn 0.74%~34.11%, 矿体平均品位分别为 Sn 1.85%, Pb 3.98%, Zn 1.13%^[5]。且锡本身是一种难分解元素,常规的敞开酸溶或密闭酸溶在溶解矿石中高含量的锡、铅、锌时会存在消解不完全及溶液易析出沉淀等缺点,造成测定结果严重偏低,而碱熔比酸溶分解矿物能力强,只要优化了合适的碱熔试剂、温度和时间,对一些高含量的无机元素甚至是难溶元素都能分解完全,是一种理想的矿物分解前处理方式。当前,在国内外地球化学分析领域,测定锡、铅、锌等多种无机元素的分析方法有电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[6-9]、氢化物发生原子荧光光谱法(HG-AFS)^[10-11]、原子吸收光谱法(AAS)^[12-13]、X射线荧光光谱法(XRF)^[14-15]、固体发射光谱法(ES)^[16-20]等,这些方法在处理锡铅锌矿床中高含量的锡、铅、锌时都会存在一些局限性,如 ICP-MS、HG-AFS、AAS 法主要是针对能用混合酸分解完全、元素含量较低(微量、痕量及超痕量)的地质样品;XRF 法由于矿物效应影响,不适合测定锡铅锌矿床中常量锡、铅、锌,且检出限高,过分依赖配套标样;固体发射光谱法的测定上限较低,且在测定矿物中常量锡、铅、锌时会发生谱线自吸效应,测定结果严重偏低。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)具有线性范围宽、稳定性和准确度高、

多元素同时测定、相对较好的耐盐性等优点,广泛应用于各行业,有的研究对象是基体较简单的工业样品。例如, Matschat 等^[21]测定金刚砂粉末中的多种元素;胡长春等^[22]和胡璇等^[23]都是测定工业合金中的多种元素。有的研究对象是能用常规酸溶解的岩石、土壤、沉积物等地球化学调查样品。例如,李清彩等^[24]采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸消解样品,ICP-OES 法测定区域地球化学样品中 6 种元素;肖凡等^[25]采用密闭酸溶 ICP-OES 法测定地球化学调查样品中硼,不需要赶除氢氟酸,不仅使样品分解完全,而且避免了硼的挥发损失;姜云军等^[26]用四酸敞口溶解 ICP-OES 法测定土壤中的硫,该方法中一份溶液还可以同时测定其余 15 种元素,提高了分析效率。有的研究对象虽然是矿石样品,但是未测定难分解的锡元素,且其他元素含量都不高。例如,张世龙等^[27]采用四酸敞开溶解 ICP-OES 测定多金属矿石中铁、铜、铅、锌、砷、锑、钼和镉的含量。

近年来,碱熔与 ICP-OES 法联用技术用于矿石中多元素测定已有文献报道,王佳翰等^[28]采用氢氧化钠碱熔,研究了海洋沉积物中铝铁锰钛的测定,有效控制了由于仪器工作条件、基体效应等发生变化而造成的非光谱干扰。陈玉秀等^[29]采用无水碳酸钠和四硼酸钠的混合熔剂熔融钒钛铁精矿,样品分解完全,但是该方法由于使用铂金坩埚,分析成本大大增加,且每次熔融样品数量太少,分析效率低,不适合大批量地质样品的测定。过氧化钠作为一种有效的强碱氧化性熔剂,具有能使样品消解完全、耗时短等优点,已被广泛应用于各类矿石样品的分解^[30-33],但是研究对象并未涉及锡铅锌矿床样品。因此,本文针对常规的敞开酸溶或密闭酸溶在溶解矿石中高含量锡、铅、锌时会存在消解不完全及溶液易析出沉淀等缺点,考虑湖南香花岭矿区锡铅锌矿床样品锡、铅、锌含量高且常规方法难以完全分解的特殊性,在已有研究基础上,探讨了以过氧化钠碱熔样品,采用镍坩埚在 750℃ 下熔融,沸水浸提盐酸酸化,以保证样品分解完全,在最佳化仪器测定条件下,以 ICP-OES 为检测手段,建立适用于分析湖南香花岭矿区锡铅锌矿床中高含量锡、铅、锌的方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

iCAP-6300 型全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 ThermoFisher 公司),高纯氩气(纯度

≥99.99%),耐高盐雾化器。仪器工作条件:射频功率1200W;辅助气流速0.5L/min;冷却气流速15L/min;观测高度15mm;载气压力0.2MPa;蠕动泵流速100r/min;长波曝光时间5s,短波曝光时间15s。

F6000型马弗炉(美国ThermoFisher公司);BSA天平(德国赛多利斯公司):精度0.1mg。

1.2 标准溶液和主要试剂

GSB04-1753—2004锡标准储备液、GSB04-1742—2004铅标准储备液、GSB04-1761—2004锌标准储备液(国家有色金属及电子材料分析测试中心研制):浓度均为1000μg/mL。

混合标准溶液(含Sn、Pb、Zn浓度均为250μg/mL):分别移取25mL锡、铅、锌标准储备液于预先加入3mL浓硝酸的100mL容量瓶中,再用去离子水定容至100mL,摇匀。

浓硝酸(优级纯);浓盐酸(分析纯);过氧化钠(分析纯);去离子水(电阻率18MΩ·cm)。

1.3 标准物质

钨矿石标准物质GBW07240、锡矿石标准物质GBW07282、锡矿石标准物质GBW07281、铜铅锌矿石标准物质GBW07286、铅锌矿石标准物质GBW07287(武汉综合岩矿测试中心研制)。

多金属矿石标准物质GBW07163(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制)。

铅锌矿石标准物质GBW(E)070080(陕西省地质矿产实验研究所研制)。

锡精矿标准物质GBW07231(云南锡业公司研制)。

以上地球化学标准物质均用于方法条件实验及方法技术指标评价使用。

1.4 实验方法

称取粒径为0.074mm的试样0.1000g于50mL镍坩埚中(同时附做空白样),加入过氧化钠颗粒4.0g均匀覆盖在试样上面,放入已升温到750℃的马弗炉中恒温熔融20min,取出试样后并冷却到50℃左右,之后用坩埚钳将坩埚夹入到250mL烧杯中,再向坩埚底部加入约30mL沸水浸提。在沸水浸提过程中,如果有试样未完全溶于沸水,可将烧杯在电炉上加热直至溶解完全,用镊子夹出镍坩埚并用去离子水将坩埚上残留的溶液冲洗至烧杯中,之后向烧杯中加入20mL浓盐酸酸化处理,用玻璃棒搅拌均匀,待溶液冷却后将烧杯溶液转入100mL容量瓶,洗净烧杯和玻璃棒,用去离子水定容至100mL,摇匀、静置、待测。

2 结果与讨论

2.1 等离子体激发条件

等离子体激发条件主要与等离子体激发温度有关,而影响激发温度的因素是射频功率和载气压力。对于大多数元素,增加射频功率和降低载气压力,则激发温度越高,元素的灵敏度也会随之增大;但是对于有些易电离元素,太高的射频功率和太低的载气压力反而会使元素灵敏度下降,因为温度太高,会使易电离元素的基态原子数量减少,同时温度太高也会减少等离子体中心矩管的使用寿命,且ICP-OES法是进行多元素同时分析,因此,必须折中选择等离子体激发条件。实验表明:射频功率为1200W,载气压力为0.2MPa时,仪器处于稳健状态,且包括锡铅锌在内的多元素分析技术指标均较好。

2.2 各元素谱线及扣背景位置选择

待测元素由于被高频电感耦合等离子体激发,会发射出不同波长的分析谱线,这些谱线的强度和干扰情况也会不一样,同时相同波长的不同级次谱线的强度亦不同。选择最优化分析谱线的一般原则为灵敏度高、谱线无干扰或干扰小、背景低,但是含量高的元素可以选择灵敏度适中的谱线以保证含量处于线性范围内^[34]。因此,对锡、铅、锌的多条谱线进行对比,最终选择的各元素分析谱线波长、谱线级次及扣背景位置列于表1。

表1 锡、铅、锌元素分析谱线及扣背景位置

Table 1 Analysis spectral line and buckle background position of tin, lead and zinc elements

元素	分析线波长 (nm)	谱线级次	扣背景位置
Sn	189.989	477	左、右
Pb	220.353	153	左、右
Zn	213.856	458	左、右

2.3 碱熔试剂的选择

用各种碱熔试剂在高温下对试样进行熔融分解是地质试样常见的前处理分解方法,该方法优点是比酸溶分解能力强,分解速度快。常见的碱熔试剂有氢氧化钠、无水碳酸钠、过氧化钠、四硼酸钠等。由于四硼酸钠的熔点很高,熔样温度一般高达1000℃,通常在铂金坩埚进行试样分解,因此,为了节约分析成本,提高分析效率,该熔剂不予考虑。本文以GBW07240、GBW07282、GBW07281等3种低、中、高不同含量及不同类型的国家一级地球化学标准物质作为研究对象,在其他条件不变情况下,比较了氢氧化钠、无水碳酸钠、过氧化钠3种熔剂对标准物质结果的影响,测定结果见表2。

表 2 氢氧化钠、无水碳酸钠、过氧化钠熔剂对测定结果的影响

Table 2 Effect of alkali fluxes such as sodium hydroxide, anhydrous sodium carbonate and sodium peroxide on the results

标准物质编号	矿石类型	Sn 含量 (%)		Pb 含量 (%)		Zn 含量 (%)		碱熔试剂
		标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	
GBW07240	钨矿石	0.14±0.03	0.099	0.26±0.01	0.26	0.29±0.02	0.28	氢氧化钠
GBW07282	锡矿石	1.27±0.01	0.794	2.82±0.06	2.72	0.91±0.03	0.90	
GBW07281	锡矿石	4.47±0.10	2.79	2.72±0.07	2.69	0.74±0.03	0.74	
GBW07240	钨矿石	0.14±0.03	0.082	0.26±0.01	0.25	0.29±0.02	0.27	无水碳酸钠
GBW07282	锡矿石	1.27±0.01	0.635	2.82±0.06	2.76	0.91±0.03	0.89	
GBW07281	锡矿石	4.47±0.10	2.14	2.72±0.07	2.68	0.74±0.03	0.71	
GBW07240	钨矿石	0.14±0.03	0.14	0.26±0.01	0.26	0.29±0.02	0.29	过氧化钠
GBW07282	锡矿石	1.27±0.01	1.27	2.82±0.06	2.81	0.91±0.03	0.90	
GBW07281	锡矿石	4.47±0.10	4.44	2.72±0.07	2.70	0.74±0.03	0.73	

由表 2 可以看出:氢氧化钠、无水碳酸钠和过氧化钠 3 种碱熔剂对低、中、高不同含量及不同类型的标准物质中铅、锌的测定值与标准值基本吻合,说明铅、锌是易分解元素,它们的分解基本不受碱熔剂的影响,一般的碱熔剂都可以满足要求;而锡的测定值受碱熔剂的影响比较大,除了过氧化钠对锡的测定值与标准值吻合以外,其余氢氧化钠和无水碳酸钠对锡的测定值均偏低,含量越高,偏低的越多,而且使用无水碳酸钠碱熔的锡测定值最低,氢氧化钠次之,说明 3 种碱熔剂对矿物的分解能力顺序为:无水碳酸钠 < 氢氧化钠 < 过氧化钠。究其原因,本文认为无水碳酸钠是正盐,碱性比氢氧化钠弱,且熔点较高,故在同一温度下对矿物分解能力小于氢氧化钠;而过氧化钠是强碱性的氧化性熔剂,其分解能力居各类熔剂之首,几乎所有的岩石矿物均能被其分解^[34],其超强分解能力主要是因为过氧化钠在高温熔融时完全释放超强氧化能力的活性氧,有利于高价元素可溶性络合物的形成和稳定,致使试样的晶体构造、结构彻底破坏,而被完全分解^[35]。因此,选择过氧化钠熔剂分解样品。

2.4 过氧化钠的用量

矿石中锡的矿物相结构难打开,是一种难分解元素,从表 2 中也看出,锡比铅、锌元素难分解,因此,如果高含量的锡能分解完全,则铅、锌一定分解完全。本文以锡矿石标准物质 GBW07281 为研究对象,考察了 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0g 等 6 种过氧化钠用量对锡、铅、锌结果的影响。由图 1 可知,刚开始随着过氧化钠用量的增加,各元素测定值显著增加,对于铅、锌易溶元素,过氧化钠用量达到 3.0g 之后,曲线平缓,测定值基本稳定,而锡测定值在过氧化钠达到 4.0g 之后才趋于稳定,且各元素测

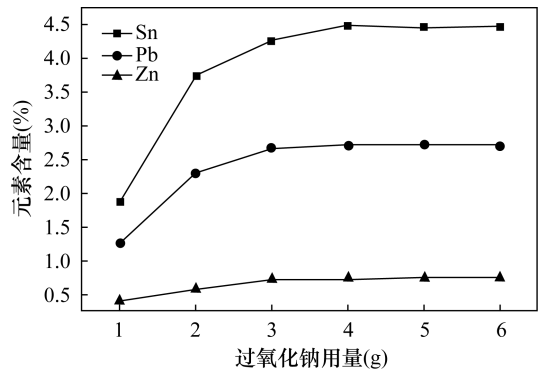


图 1 过氧化钠用量对测定结果的影响

Fig. 1 Effect of the dosage of sodium peroxide on the results.

定值与标准值吻合,说明过氧化钠用量在 4.0g 之后各元素都已分解完全。因此,从节约成本及环保的角度综合考虑,选择过氧化钠用量为 4.0g。

2.5 碱熔温度和碱熔时间

碱熔温度和碱熔时间也是影响矿物是否分解完全的主要因素。本文以锡矿石标准物质 GBW07281 为研究对象,分别考察了 500℃、600℃、650℃、700℃、750℃、800℃ 等 6 种碱熔温度和 5、10、15、20、25、30min 等 6 种碱熔时间对锡、铅、锌结果的影响。实验结果表明:温度过低和时间过短时,各元素测定值均偏低,说明各元素均未完全分解;温度为 750℃ 和时间 20min 各元素测定值基本趋于稳定,且与标准值吻合,之后过高的温度和过长时间都对坩埚损伤较大,在实验过程中有个别坩埚已出现破损漏液情况,因此,从保护坩埚及提高分析效率角度考虑,选择碱熔温度为 750℃,碱熔时间为 20min。

2.6 基体效应的消除

仪器达到稳健状态是减少基体效应的一个方面,除此之外,外标法也要求样品溶液与校准系列溶

液尽可能有大致相同的基体,以尽可能消除基体对结果的影响。由于试样经碱熔和盐酸酸化处理后,溶液中的盐分增大,而校准系列储备液是购买的相对纯净的标准溶液,因此,为了保证结果的稳定性和准确性,必须使两者的介质尽量一致。本文将空白样经过氧化钠碱熔和盐酸酸化后的上清液作为校准系列溶液的介质,分取不等量的锡、铅、锌混合标准溶液加入到介质中配制成校准系列溶液,消除了基体效应影响。

本文选择 GBW07240、GBW07282、GBW07281 等 3 种国家一级地球化学标准物质作为研究对象,对校准系列溶液用空白碱熔酸化介质配制和用去离子水介质配制进行对比实验,结果见表 3。由表 3 可看出:校准系列溶液用空白碱熔酸化介质配制后,锡、铅、锌元素的数据明显比用去离子水介质配制要好得多,相对误差均在 $\pm 8\%$ 以内,而用去离子水配制的校准系列溶液因为基体效应影响造成数据结果较差。

2.7 方法技术指标

2.7.1 校准曲线和测定范围

按照 1.3 节实验方法制备 5 个空白样,分别移取空白样的上清液 10mL 于 5 个 50mL 量瓶中,然后向 5 个容量瓶中分别加入混合标准溶液(含 Sn、Pb、Zn 浓度均为 $250\mu\text{g}/\text{mL}$) 0.00、0.40、1.00、4.00、20.00mL,最后用空白样上清液均定容至 50mL,摇匀,配制成含 Sn、Pb、Zn 浓度均为 0.00、2.00、5.00、20.00、100.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的校准系列溶液。在优化的仪器工作条件下,按实验方法对校准系列溶液进行测定,以待测元素浓度 x 为横坐标,发射光谱强度值 y 为纵坐标绘制校准曲线,在 0~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内,锡、铅、锌线性回归方程分别为 $y = 178.47x + 0.1926$; $y = 169.04x + 29.16$; $y = 1495x + 111.63$ 。如果试样中待测元素含量值超过校准曲线测定范围,则稀释试样。

表 3 空白碱熔酸化介质和去离子水介质的分析比对结果

Table 3 Analysis and comparison results of blank alkali fusion acidification medium and deionized water medium

标准物质编号	元素	标准值(%)	空白碱熔酸化介质		去离子水介质	
			测定值(%)	相对误差(%)	测定值(%)	相对误差(%)
GBW07240	Sn	0.14 \pm 0.03	0.15	7.14	0.097	-30.71
	Pb	0.26 \pm 0.01	0.25	-3.85	0.19	-26.92
	Zn	0.29 \pm 0.02	0.29	1.38	0.23	-20.69
GBW07282	Sn	1.27 \pm 0.01	1.24	-2.36	0.96	-24.41
	Pb	2.82 \pm 0.06	2.86	1.42	1.98	-29.79
	Zn	0.91 \pm 0.03	0.90	-1.10	0.74	-18.68
GBW07281	Sn	4.47 \pm 0.10	4.53	1.34	3.20	-28.41
	Pb	2.72 \pm 0.07	2.64	-2.94	2.11	-22.43
	Zn	0.74 \pm 0.03	0.72	-2.70	0.59	-20.27

2.7.2 方法精密度和检出限

本文选择 3 种国家一级地球化学标准物质(GBW07240、GBW07282、GBW07281)平行做 12 份,计算其含量平均值(w)及相对标准偏差(RSD),进行方法精密度实验,结果见表 4。《多目标区域地球化学调查规范》(DZ/T 0258—2014)标准中对精密度的要求:含量范围在检出限 3 倍以内,RSD $\leq 17\%$;含量范围在检出限 3 倍以上,RSD $\leq 10\%$;含量范围大于 1%,RSD $\leq 8\%$ 。从表 4 看出:锡、铅、锌元素的 RSD 均小于 8%,精密度较好;另外,做 12 份空白样,计算其标准偏差(σ_0),以 $3\sigma_0$ 对应的含量作为该方法的检出限,锡、铅、锌的检出限分别为 13.60、36.45、53.83 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

表 4 方法精密度

Table 4 Precision tests of the method

标准物质编号	Sn		Pb		Zn	
	测定值(%)	RSD(%)	测定值(%)	RSD(%)	测定值(%)	RSD(%)
GBW07240	0.144	5.4	0.261	4.6	0.283	4.5
GBW07282	1.24	3.1	2.80	2.9	0.908	3.4
GBW07281	4.45	1.7	2.68	2.9	0.742	3.5

2.7.3 方法准确度

由于目前全国范围内研制的矿石标准物质中,同时含高含量锡、铅、锌的标准物质不多,故本文将多种类型的矿石作为研究对象。选择 8 种国家一级地球化学标准物质[GBW07240、GBW07282、GBW07281、GBW07163、GBW07286、GBW07287、GBW(E)070080、GBW07231]平行做双份,以双份的平均值为测定结果,与标准物质标准值进行对比,计算 $\Delta \lg w$ (测定平均值与标准值的对数差的绝对值),从而验证方法准确度,结果见表 5。

表5 方法准确度

Table 5 Accuracy tests of the method

元素	项目	GBW07240	GBW07282	GBW07281	GBW07163	GBW07286	GBW07287	GBW(E)070080	GBW07231
Sn	标准值(%)	0.14±0.03	1.27±0.01	4.47±0.10	(0.002)	0.0008±0.0001	(0.00017)	-	45.80±0.005
	平均值(%)	0.15	1.23	4.41	-	-	-	-	45.38
	Δ_{lgw}	0.02	0.01	0.01	-	-	-	-	0.00
Pb	标准值(%)	0.26±0.01	2.82±0.06	2.72±0.07	2.17±0.07	1.27±0.07	3.38±0.10	22.96±0.09	2.89±0.03
	平均值(%)	0.27	2.86	2.75	2.11	1.22	3.31	22.73	2.76
	Δ_{lgw}	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.02
Zn	标准值(%)	0.29±0.02	0.91±0.03	0.74±0.03	4.26±0.15	2.51±0.05	6.20±0.16	16.22±0.06	0.264±0.004
	平均值(%)	0.31	0.94	0.75	4.23	2.52	6.25	16.29	0.259
	Δ_{lgw}	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01

《多目标区域地球化学调查规范》(DZ/T 0258—2014)标准中对准确度的要求:含量范围在检出限3倍以内, $\Delta_{lgw} \leq 0.1$;含量范围在检出限3倍以上, $\Delta_{lgw} \leq 0.05$;含量范围大于1%, $\Delta_{lgw} \leq 0.04$ 。从表5可以看出:除了GBW07163、GBW07286、GBW07287、GBW(E)070080等4种标准物质的锡未定值或标准值较低不适合碱熔方式,其余低(0.1%~1%)、中(1.0%~10%)、高(>10%)不同含量、不同类型的矿石标准物质的 Δ_{lgw} 值均小于0.04,说明该方法对不同类型矿石的准确度均较好,满足多目标区域地球化学调查规范中的要求。

2.8 样品分析

为评价该方法对实际样品的实用性,选取6件具有一定浓度梯度的湖南香花岭矿区锡铅锌矿床某断层样品作为研究对象(样品编号为21LZL-05、21LZL-08、LZL-08、XF-03、XF-04、XF-09),按1.4节实验方法进行分析,所得结果见表6。从表6可以看出:6件样品中除了Sn测定值未覆盖中等含量(1.0%~10%),其余Pb、Zn测定值均覆盖了低、中、高含量,且实际样品分析数据结果已成功应用于项目组地质研究领域,反馈结果令人满意。

表6 样品分析结果

Table 6 Analytical results of the samples

样品编号	岩性	Sn含量 测定值 (%)	Pb含量 测定值 (%)	Zn含量 测定值 (%)
21LZL-05	伟晶岩	0.45	2.09	0.32
21LZL-08	黑云母花岗岩	0.17	0.58	3.38
LZL-08	中等风化花岗岩	0.26	2.03	0.79
XF-03	块状铅锌矿石	0.14	33.42	1.55
XF-04	磁黄铁矿铅锌矿石	0.25	25.84	17.61
XF-09	磁黄铁矿多金属 硫化物矿石	12.53	0.15	0.21

3 结论

本文选择以过氧化钠作为熔剂,在750℃下恒温熔融试样20min,沸水浸提后浓盐酸酸化,保证了样品分解完全;以空白碱熔酸化溶液为介质配制校准系列,使得校准系列与试样基体匹配,消除了基体干扰的影响。在优化了前处理及仪器工作条件下,建立了碱熔-电感耦合等离子体发射光谱同时测定湖南香花岭矿区锡铅锌矿床中锡铅锌含量的分析方法。

本方法对于测定湖南香花岭矿区锡铅锌矿床特殊样品具有操作简便、锡铅锌三元素可以同时测定、校准曲线测定范围宽、方法精密度好和准确度高等特点,适合大批量不同类型矿石样品中大于0.1%含量锡铅锌元素分析,有良好的应用前景。目前,本方法已应用于湖南香花岭矿区实际样品分析,测定结果较满意。

4 参考文献

- [1] 王婵,刘皓,缪秉魁,等.湖南香花岭矿区稀有金属分布特征和成矿模式[J].桂林理工大学学报,2016,36(1):66-75.
Wang C, Liu H, Miao B K, et al. Distribution characteristics and mineralization models of rare metals in Xianghualing ore district of Hunan [J]. Journal of Guilin University of Technology, 2016, 36(1): 66-75.
- [2] 易元顺,肖颖斌,黎原,等.湖南省东坡—香花岭地区锡矿成矿地质条件及找矿前景[J].资源环境与工程,2020,34(2):200-206.
Yi Y S, Xiao Y B, Li Y, et al. The metallogenic geological conditions and prospecting prospects of tin deposits in Dongpo—Xianghualing area, Hunan Province [J]. Resources Environment & Engineering, 2020, 34(2): 200-206.
- [3] 赵博,张德会,于蕾,等.从克拉克值到元素的地球化

- 学性质或行为再到成矿作用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2014, 33(2): 252-261.
- Zhao B, Zhang D H, Yu L, et al. From clark values to elemental geochemical properties or behaviors, and to mineralization[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2014, 33(2): 252-261.
- [4] 李惠, 张国义, 禹斌, 等. 构造叠加晕找盲矿法及其在矿山深部找矿效果[J]. 地学前缘, 2010, 17(1): 287-293.
- Li H, Zhang G Y, Yu B, et al. Structural superimposed halos method for prospecting blind ore-body in the deep of ore districts [J]. Earth Science Frontiers, 2010, 17(1): 287-293.
- [5] 钟江临. 湖南香花岭地区有色、稀有多金属矿床主要类型及找矿方向[J]. 华南地质与矿产, 2014, 30(2): 99-108.
- Zhang J L. Major types and prospecting direction of nonferrous and rare polymetallic ore deposit in Xianghualing area, South China[J]. Geology and Mineral Resources of South China, 2014, 30(2): 99-108.
- [6] 马生凤, 朱云, 孙红宾, 等. 封闭溶样-电感耦合等离子体质谱法测定硫化铅矿石中40种微量元素[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 35(3): 527-533.
- Ma S F, Zhu Y, Sun H B, et al. Determination of 40 elements in lead sulfide ores by inductively coupled plasma mass spectrometry with pressurized acid digestion of samples [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2016, 35(3): 527-533.
- [7] 张亚峰, 冯俊, 唐杰, 等. 基于五酸溶样体系-ICP-MS同时测定地质样品中稀土等46种元素[J]. 质谱学报, 2016, 37(2): 186-192.
- Zhang Y F, Feng J, Tang J, et al. Simultaneous determination of 46 species of micro, trace and rare earth elements by ICP-MS [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2016, 37(2): 186-192.
- [8] 龚仓, 丁洋, 陆海川, 等. 五酸溶样-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中的稀土等28种金属元素[J]. 岩矿测试, 2021, 40(3): 340-348.
- Gong C, Ding Y, Lu H C, et al. Simultaneous determination of 28 elements including rare earth elements by ICP-MS with five-acid dissolution [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(3): 340-348.
- [9] Eggin S M, Woodhead J D, Kinslet L P J, et al. A sample method for the precise analysis determination of ≥ 40 trace elements in geological samples by ICP-MS using enriched isotope internal standardisation [J]. Chemical Geology, 1996, 134: 311-326.
- [10] 张廷忠, 何建华. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定化探样品中痕量锡[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(12): 1490-1491.
- Zhang T Z, He J H. Determination of trace tin in geochemical samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2012, 48(12): 1490-1491.
- [11] 常青, 蔡玉曼, 周康民, 等. 氢化物发生原子荧光光谱法测定钨钼矿石中锡[J]. 分析试验室, 2008, 27(增刊2): 401-404.
- Chang Q, Cai Y M, Zhou K M, et al. Determination of tin in tungsten molybdenum ore by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27 (Supplement 2): 401-404.
- [12] 张泽儒. 石墨炉原子吸收法测定化探样品中的微量锡[J]. 化学分析计量, 2015, 24(4): 65-67.
- Zhang Z R. Determination of trace tin in geochemical samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2015, 24(4): 65-67.
- [13] 田小亭, 董海成, 田甜. 火焰原子吸收光谱法测定锌精矿中锌、铅含量[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(8): 1035-1037.
- Tian X T, Dong H C, Tian T. Determination of zinc and lead in zinc concentrate by flame atomic absorption spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2014, 50(8): 1035-1037.
- [14] 冀飞, 魏振园, 王卫东. X射线荧光光谱法在线检测铅锌矿浆品位的试验探讨[J]. 冶金分析, 2019, 39(8): 30-37.
- Ji F, Wei Z Y, Wang W D. Experimental discussion on on-line detection of lead-zinc ore slurry grade by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(8): 30-37.
- [15] 于兆水, 张勤, 李小莉, 等. 高压粉末制样波长色散X射线荧光光谱法测定生物样品中23种元素[J]. 岩矿测试, 2014, 33(6): 844-848.
- Yu Z S, Zhang Q, Li X L, et al. Determination of elements in biological samples by wavelength dispersion X-ray fluorescence spectrometry with high pressure powder pelleting preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(6): 844-848.
- [16] 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): 2070-2082.
- Hao Z H, Yao J Z, Tang R L, et al. Study on method for

- determination of silver, boron, tin, molybdenum, lead in geochemical samples by AC - arc direct [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(8) : 2070-2082.
- [17] 郝志红, 姚建贞, 唐瑞玲, 等. 直流电弧全谱直读原子发射光谱法(DC-arc-AES)测定地球化学样品中痕量硼、钼、银、锡、铅的方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(2) : 527-533.
- Hao Z H, Yao J Z, Tang R L, et al. Study on the method for the determination of trace boron, molybdenum, silver, tin, lead in geochemical samples by direct current arc of full spectrum direct reading atomic emission spectroscopy (DC - arc - AES) [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(2) : 527-533.
- [18] 肖细炼, 王亚夫, 陈燕波, 等. 交流电弧光电直读发射光谱法测定地球化学样品中银硼锡[J]. *冶金分析*, 2018, 38(7) : 27-32.
- Xiao X L, Wang Y F, Chen Y B, et al. Determination of silver, boron and tin in geochemical samples by alternating current arc optoelectronic direct reading emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(7) : 27-32.
- [19] 王鹤龄, 李光一, 曲少鹏, 等. 氟化物固体缓冲剂-交流电弧直读发射光谱法测定化探样品中易挥发与难挥发微量元素[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(4) : 367-373.
- Wang H L, Li G Y, Qu S P, et al. Determination of volatile and nonvolatile trace elements in geochemical samples by fluoride solid buffer-AC arc direct reading emission spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(4) : 367-373.
- [20] 黄海波, 沈加林, 陈宇, 等. 全谱发射光谱仪应用于分析地质样品中的银锡硼钼铅[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(4) : 555-565.
- Huang H B, Shen J L, Chen Y, et al. Simultaneous determination of silver, boron, tin, molybdenum and lead in geological samples by atomic emission spectrometer with full spectrum [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(4) : 555-565.
- [21] Matschat R, Haßler J, Traub H, et al. Multielement trace determination in SiC powders: Assessment of interlaboratory comparisons aimed at the validation and standardization of analytical procedures with direct solid sampling based on ETV ICP-OES and DC arc OES [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 383: 1060-1074.
- [22] 胡长春, 王沿方, 陈作王. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锡铅合金中的锡[J]. *化学分析计量*, 2018, 27(5) : 72-75.
- Hu C C, Wang Y F, Chen Z W. Determination of tin in tin-lead alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2018, 27(5) : 72-75.
- [23] 胡璇, 李跃平, 石磊. 基体匹配法和内标法-电感耦合等离子体原子发射光谱测定铸造锌合金中高含量铝和铜光谱[J]. *冶金分析*, 2014, 34(4) : 17-20.
- Hu X, Li Y P, Shi L. Comparison on the spectral interference correction in the determination of high content aluminum and copper in casting zinc alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with matrix matching method and internal standard method [J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(4) : 17-20.
- [24] 李清彩, 赵庆令, 孙宁, 等. 电感耦合等离子体发射光谱测定区域地球化学样品中 Cu、Mo、Pb、Sn、W、Zn 元素[J]. *分析试验室*, 2008, 27(增刊) : 317-319.
- Li Q C, Zhao Q L, Sun N, et al. Determination of Cu, Mo, Pb, Sn, W, Zn in regional geochemical samples by inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2008, 27 (Supplement) : 317-319.
- [25] 肖凡, 张宁, 姜云军, 等. 密闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地球化学调查样品中硼[J]. *冶金分析*, 2018, 38(6) : 50-54.
- Xiao F, Zhang Y, Jiang Y J, et al. Determination of boron in geochemical survey sample by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after acid dissolution in closed system [J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(6) : 50-54.
- [26] 姜云军, 李星, 姜海伦, 等. 四酸敞口溶解-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中的硫[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(2) : 152-158.
- Jiang Y J, Li X, Jiang H L, et al. Determination of sulfur in soil by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with four acids open dissolution [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(2) : 152-158.
- [27] 张世龙, 吴周丁, 刘小玲, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定多金属矿石中铁、铜、铅、锌、砷、锑、钼和镉的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2015, 51(7) : 930-933.
- Zhang S L, Wu Z D, Liu X L, et al. ICP - AES determination of Fe, Cu, Pb, Zn, As, Sb, Mo, and Cd in multi-metal ores [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2015, 51(7) : 930-933.
- [28] 王佳翰, 李正鹤, 杨峰, 等. 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定海洋沉积物中铝铁锰钨[J]. *冶金分析*, 2012, 41(3) : 68-74.

- Wang J H, Li Z H, Yang F, et al. Determination of aluminum, iron, manganese, titanium in marine sediments by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with alkali fusion [J]. *Metallurgical Analysis*, 2012, 41(3): 68-74.
- [29] 陈玉秀, 闫月娥, 马小文, 等. ICP-OES 测定钒钛铁精矿中钛、镁、钒、锰和铬的含量 [J]. *广州化工*, 2019, 47(16): 109-111.
- Chen Y X, Yan Y E, Ma X W, et al. Determination of titanium, magnesium, vanadium, manganese and chromium content in vanadium - titanium - iron concentrates by ICP - OES [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2019, 47(16): 109-111.
- [30] Daniel L, Laird D W, Hefter G T. Sodium peroxide fusion for reliable determination of gold in ores and metallurgical samples [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 168: 35-39.
- [31] Wei X J, Tian Z Q. Simultaneous determination of ruthenium and zinc in catalysts for hydrogenation of benzene to cyclohexene using sodium peroxide fusion sample digestion and ICP - OES [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 1004-1005: 1281-1284.
- [32] 赵昕, 严慧, 禹莲玲, 等. 过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定钛铁矿中的高含量钛 [J]. *岩矿测试*, 2020, 39(3): 459-466.
- Zhao X, Yan H, Yu L L, et al. Determination of high content of titanium in ilmenite by inductively coupled plasma - optical emission spectrometry with sodium peroxide alkali fusion [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(3): 459-466.
- [33] 黄超冠, 蒙义舒, 郭焕花, 等. 过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定钛铝合金中的铬铁钼硅 [J]. *岩矿测试*, 2018, 37(1): 30-35.
- Huang C G, Meng Y S, Guo H H, et al. Determination of chromium, iron, molybdenum and silicon in Ti-Al alloy by inductively coupled plasma - optical emission spectrometry with sodium peroxide alkali fusion [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(1): 30-35.
- [34] 《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: 471 - 473, 205-206.
- The editorial committee of <Rock and mineral analysis>. *Rock and mineral analysis (The fourth edition: Vol. I)* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 471-473, 205-206.
- [35] 郑大中, 李小英, 郑若峰, 等. 过氧化钠超强熔矿能力的新认识 [J]. *四川地质学报*, 2010, 30(4): 488-499.
- Zheng D Z, Li X Y, Zheng R F, et al. New acquaintances of super strong melting ore capacity of Na₂O₂ [J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2010, 30(4): 488-499.

Determination of Tin, Lead and Zinc in a Tin - Lead - Zinc Deposit in Xianghualing Mining Area, Hunan Province by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry with Alkali Fusion

XIAO Xilian^{1,2}, XIA Jinlong^{1,2}, LI Xiaodan², LU Youyue^{1,2}, YANG Xiaoli^{1,2}, YANG Hongmei^{1,2}

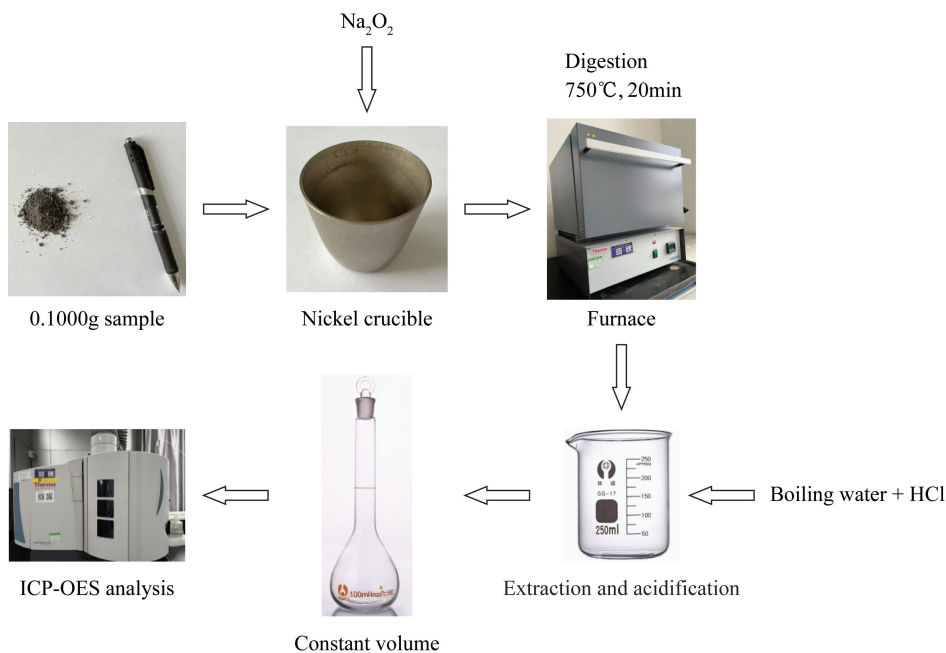
(1. Research Center for Petrogenesis and Mineralization of Granitoid Rocks, China Geological Survey, Wuhan 430205, China;

2. Wuhan Center of China Geological Survey, China Geological Survey (Central South China Innovation Center for Geosciences), Wuhan 430205, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The high contents of tin, lead and zinc in samples of a tin-lead-zinc deposit in Xianghualing mining area, Hunan Province, prevent samples from being completely digested by conventional methods. Selecting 4. 0g of sodium peroxide as the flux, melting at 750°C for 20 minutes, extracting with 30mL of boiling water and acidifying with 20mL of hydrochloric acid ensures the complete decomposition of the sample.
- (2) The order of the ability of three alkali fluxes to decompose minerals was anhydrous sodium carbonate, sodium hydroxide, and sodium peroxide with increased ability.

- (3) The calibration series was prepared with blank alkali melt acidification solution as the medium, so that the calibration series matched the sample matrix and eliminated the influence of matrix interference.
- (4) The method is suitable for ore samples of different types with concentrations of tin, lead and zinc greater than 0.1%.



ABSTRACT

BACKGROUND: The Xianghualing mining area in Hunan Province is an important part of the east-west tectonic-magmatic-metallogenic belt in the Nanling area. The ore-forming geological conditions in the mining area are superior, and it is famous for its many types of deposits and complex types of minerals. The tin-lead-zinc deposit in the Xianghualing mining area is a very important polymetallic deposit in the Nanling metallogenic belt. The ore types are mainly cassiterite sulfide tin ore, tin-lead-zinc ore and sulfide lead-zinc ore. Tin, lead and zinc are very important nonferrous metal elements. The abundance and variation characteristics of these three elements can reflect the regional metallogenic conditions, indicate the existence of deposits or mineralization, and are the important basis for studying the metallogenic model, deepening the understanding of the genesis of the deposit, and identifying the metallogenic control factors. Therefore, it is very necessary to accurately determine the content of tin, lead and zinc in the tin, lead and zinc deposits in the Xianghualing mining area, and it is important to study the regional metallogenic conditions. The geological characteristics of the deposit, the occurrence state of elements, mineral processing and comprehensive utilization of non-ferrous metal minerals are of great significance. However, the average grades of tin, lead and zinc in the deposit are percentage contents and tin itself is a refractory element. Conventional open acid dissolution or closed acid dissolution in the dissolution of high content of tin, lead and zinc in the ore will have the disadvantages of incomplete digestion and easy precipitation of the solution, resulting in serious low determination results. However, alkali fusion is more capable of decomposing minerals than acid dissolution. As long as the appropriate alkali fusion reagent, temperature and time are optimized, some high content of inorganic elements, even insoluble elements, can be completely decomposed, which is an ideal method of mineral decomposition pretreatment.

OBJECTIVES: To rapidly and accurately determine the concentrations of tin, lead and zinc in high contents of tin, lead and zinc samples of a tin-lead-zinc deposit in the Xianghualing mining area, Hunan Province.

METHODS: Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) with alkali fusion was used to determine the levels of tin, lead and zinc. The selection of alkali fusion reagent, reagent dosage, alkali fusion temperature and time as well as the plasma excitation conditions, element spectral lines, button background position and other instrumental determination conditions were optimized. The effects of three kinds of fluxes: sodium hydroxide, anhydrous sodium carbonate and sodium peroxide were compared.

RESULTS: The measured value of tin was greatly affected by the alkali flux. Under the flux of sodium hydroxide or anhydrous sodium carbonate, the measured value of tin was low, while the measured value of tin was consistent with the standard value under the flux of sodium peroxide. Based on the comparison of the effects of various fluxes on the analysis results, sodium peroxide was selected as the flux, melting at a constant temperature of 750°C for 20 minutes, and acidification with 20mL of hydrochloric acid after 30mL of boiling water extraction to ensure the complete decomposition of the sample. The calibration series was prepared with blank alkali melt solution as the medium, so that the calibration series matched the sample matrix and eliminated the influence of matrix interference. The national first-class geochemical reference materials were used for method quality evaluation, and the results showed that the absolute value of the logarithmic difference between the measured value and the certified value of the reference material was less than 0.04. The detection limits of the method for tin, lead and zinc were 13.60 $\mu\text{g/g}$, 36.45 $\mu\text{g/g}$ and 53.83 $\mu\text{g/g}$, respectively. The precision of the method was better than 8%. The determination range of the calibration curve was between 0 to 100 $\mu\text{g/mL}$.

CONCLUSIONS: Due to the use of alkali fusion method and blank alkali fusion solution as the standard preparation medium, this method is suitable for the determination of high contents of tin, lead and zinc in cassiterite-sulfide type tin ores, tin-lead-zinc ores, and sulfide type lead-zinc ores, and it has good application prospects. At present, this method has been successfully applied to the analysis of actual samples in the Xianghualing mining area, Hunan Province, with satisfactory results.

KEY WORDS: alkali fusion; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry; Xianghualing; tin-lead-zinc deposits; tin; lead; zinc