

王祝, 邵蓓, 柳诚, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定西藏矽卡岩型铜多金属富矿石中 8 种成矿元素[J]. 岩矿测试, 2018, 37(2): 146 – 151.

WANG Zhu, SHAO Bei, LIU Cheng, et al. Determination of 8 Metallogenic Elements in Tibetan Skarn-type Copper-polymetallic Rich Ore from Tibet by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(2): 146 – 151.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/tl.201712010188】

电感耦合等离子体发射光谱法测定西藏矽卡岩型铜多金属富矿石中 8 种成矿元素

王祝, 邵蓓, 柳诚, 冯源强, 刘高令, 邬国栋, 李明礼*
(西藏自治区地质矿产勘查开发局中心实验室, 西藏 拉萨 850033)

摘要: 矽卡岩型铜多金属富矿石是西藏特有矿产, 具有成矿元素多样且含量普遍较高的特点, 矿物类型主要为硫化物型, 成矿元素有 Cu、Pb、Zn、Fe、Ag、Bi、Cd、Co 等。采用湿法处理此类样品时常因银、铅等元素含量较高出现难溶解、易沉淀现象, 导致测定结果偏低。本文采用盐酸预处理、硝酸-氢氟酸-高氯酸溶矿体系, 能有效除去样品中的硫, 样品分解效果好, 选择稀释倍数为 1000、溶液介质为 10% 盐酸, 样品溶液不会产生沉淀, 采用电感耦合等离子体发射光谱法测定各待测元素均可获得较好的准确度、精密度。方法测定范围为: Cu 0.0056% ~ 20.0%, Pb 0.0087% ~ 20.0%, Zn 0.0031% ~ 20.0%, Fe 0.0090% ~ 20.0%, Ag 5.40 ~ 3000 μg/g, Bi 10.8 ~ 5000 μg/g, Cd 0.69 ~ 5000 μg/g, Co 2.09 ~ 5000 μg/g。用国家标准物质进行验证, 方法准确度小于 5.40%, 精密度(RSD, n = 11) 小于 4.41%。该方法具有前处理流程简单、分析速度快、同时测定元素多、线性范围宽等优点, 经实际样品测试与不同方法分析数据吻合。

关键词: 铜多金属富矿石; 酸溶; 除硫; 电感耦合等离子体发射光谱法

要点:

- (1) 采用 ICP-OES 法测定西藏矽卡岩型铜多金属富矿石中的 8 种成矿元素。
- (2) 盐酸预处理能有效去除样品中的硫以解决铅银含量高导致的沉淀问题。
- (3) 稀释倍数为 1000、溶液介质为 10% 盐酸时, 样品溶液不会产生沉淀。

中图分类号: O657.31; O613.51 文献标识码: B

西藏冈底斯火山-岩浆弧带是重要的铜多金属成矿远景区带, 冈底斯成矿带东段中带是主要的找矿远景区, 尤其是含矿斑岩体接触带的矽卡岩型铜多金属矿, 如新发现的浦桑果矽卡岩型铜铅锌多金属矿^[1-2]。矽卡岩是铜多金属矿体的主要容矿岩石^[3], 金属矿物主要为黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿, 伴生辉银矿、碲银矿、硫铅铋矿, 镉、钴以分散状态赋存于闪锌矿、方铅矿和黄铜矿等矿物中; 单个样品中铜、铅、锌含量最高分别能达到 24%、72%、39%, 银含量最高达 3000 μg/g 以上, 铋含量最高达

20000 μg/g 以上, 镉、钴含量最高达 1200 μg/g 以上。从金属矿物类型来看, 矽卡岩型矿物属于硫化型, 硫化矿中高含量的铜、铅、锌的测定一直采用容量法, 银、铋、镉、钴等元素传统测定方法主要采用原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、分光光度法等, 这些方法操作繁杂、耗时长、测量范围窄。

近年来电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)在铜铅锌矿石^[4-6]、硫化型矿石^[7-10]、多金属矿石^[11-14]的分析测试中得到广泛应用, 但应用 ICP-OES 测定高含量多金属富矿石未见报道。在 ICP

收稿日期: 2017-12-01; 修回日期: 2018-01-21; 接受日期: 2018-03-21
基金项目: 中国地质调查局地质实验测试技术研发示范与应用项目(12120113014300)
作者简介: 王祝, 硕士, 高级工程师, 主要从事岩矿分析及质量管理工作。E-mail: wang_zhu825@qq.com。
通信作者: 李明礼, 博士研究生, 高级工程师, 主要从事岩矿分析和资源综合利用研究。E-mail: limingli730@163.com。

- OES 测定样品的前处理过程中,样品中的硫会对高含量铅、银产生干扰,存在难溶解、易包裹或吸附、易沉淀问题导致测定结果偏低^[7,15]。针对硫化型矿石中硫的干扰,王蕾等^[7]通过王水-双氧水分解和高温灼烧来消除硫对铅测定的影响,但是测试元素单一且操作不易控制。本课题组的刘高令等^[15]采用盐酸除硫,再用硝酸-氢氟酸-高氯酸溶解试样,采用火焰原子吸收光谱法可测定含量高达 3000 μg/g 的银。本文在此基础上,通过样品预除硫、酸溶体系、溶矿温度、稀释倍数、溶液介质及酸度条件试验对样品前处理过程进一步优化,采用 ICP-OES 同时测定了西藏矽卡岩型铜多金属富矿石中 Cu、Pb、Zn、Fe、Ag、Bi、Cd、Co 等 8 种成矿元素,方法操作简单,具有很好的实用性。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

iCAP 6300 Duo 型全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 ThermoFisher 公司),采用同心高盐雾化器、旋流雾化室,具有轴向、径向双向观测模式。经高海拔低气压条件下(海拔 3700 m)多次试验和优选,确定了仪器最佳工作条件为:RF 功率 1150 W,辅助气流量 0.50 L/min,雾化器气体流量 0.40 L/min,蠕动泵转速 25 r/min,长波曝光时间 5 s,短波曝光时间 15 s,积分时间 1~20 s,自动积分。

1.2 标准溶液和主要试剂

标准工作溶液:选择有证多元素混合标准溶液、单标溶液,也可自行配制单元素标准储备溶液并混合成多元素标准储备溶液,将标准储备溶液逐级稀释,配制成系列标准工作溶液。本文采用的系列标准工作溶液见表 1。

盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸:分析纯。

表 1 各元素标准曲线浓度及组合

Table 1 Concentration and combination of the elements in calibration standard solution

标准溶液系列	元素	元素浓度(mg/L)				溶液介质
标准溶液 1	Cu、Pb、Zn、Fe	0.00	5.00	10.0	20.0	10% 王水
		50.0	100	150	200	
标准溶液 2	Ag	0.00	0.10	0.20	0.50	10% 硝酸
		1.00	2.00	5.00		
标准溶液 3	Bi、Cd、Co	0.00	0.10	0.20	0.50	10% 王水
		1.00	2.00	5.00		

1.3 实验方法

准确称取 0.1000 g 样品于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,用少许水润湿,加入 10 mL 盐酸,于 130℃ 电热板上蒸至湿盐状,加入 5 mL 硝酸、4.5 mL 氢氟酸和 1.5 mL 高氯酸,将电热板升温至 180℃ 继续加热蒸干,关闭电热板稍微冷却,然后趁热加入 10 mL 盐酸,待样品全部溶解后定容到 100 mL 容量瓶中,摇匀,待测。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

铜多金属富矿石中各元素的含量差异较大,通过对样品溶液的光谱扫描,比较了图谱、信号强度和背景影响,选择出强度好、背景低、信噪比高、干扰小的谱线为待测元素的分析谱线:Cu(324.754 nm,径向)、Pb(220.353 nm,径向)、Zn(213.856 nm,径向)、Fe(259.940 nm,径向)、Ag(328.0 nm,轴向)、Bi(223.061 nm,轴向)、Cd(226.502 nm,轴向)、Co(228.616 nm,轴向)。

2.2 方法条件实验

2.2.1 酸溶体系的选择

西藏铜多金属富矿石主要为硫化型矿,矿物的溶解主要受酸碱度、溶矿体系氧化性等条件的影响^[16]。氧化性强的硝酸对难溶金属硫化物有较好的溶解效果,另外矽卡岩型矿石中硅酸盐含量较高,加入氢氟酸可破坏硅酸盐基质,加入沸点较高的高氯酸可起到赶尽氢氟酸的作用,同时也增加了酸溶系统的氧化性。

硫化物矿中硫含量高,较多的硫存在于溶液中,连续测定时溶液进入雾化器后经过累积严重影响雾化效率,导致测定结果偏低,且经过酸溶后的样品极易形成 PbSO₄ 沉淀^[7],同时西藏铜多金属富矿石中银含量往往也较高,还易形成 AgSO₄ 沉淀。因此进行样品前处理时,应考虑消除硫的影响,在溶矿时先加入盐酸,与矿石中的硫反应生成 H₂S 挥发,然后加入硝酸、氢氟酸、高氯酸继续分解样品,根据溶液中硫总含量的减少来测量硫的去除率^[17]。表 2 测定结果显示:采用盐酸预处理的样品,硫的去除率为 49.0%~89.8%,远高于不预除硫的常规四酸溶矿,而采用硝酸、王水预处理后硫去除率反而降低。因此,本文确定在酸溶过程中采用 10 mL 盐酸预处理除硫,如坩埚中样品溶液未清亮可再加入盐酸直到溶液清亮为止。采用盐酸相对高温灼烧除硫^[7]具有操作简单、测定元素多的优点。

本实验选择盐酸预除硫、硝酸-氢氟酸-高氯

酸作为西藏矽卡岩型铜多金属富矿石溶矿体系,对矿石中的硫去除效果好,样品分解效果好。

表 2 4 种除硫方式对比

Table 2 A comparison of four different desulfurizing methods

预处理方式	硫去除率(%)			
	GBW07169	GBW07170	GBW07171	GBW07172
四酸溶矿	22.9	25.5	28.0	25.3
硝酸预处理	11.0	9.80	9.10	11.9
王水预处理	5.30	4.20	5.40	5.10
盐酸预处理	49.0	49.2	89.8	85.1

2.2.2 溶矿温度

根据硫化物的溶解特性,温度对离子溶出有显著影响,温度越高,溶出的离子浓度越高^[16];溶矿温度也直接影响溶液的蒸发速度,影响溶矿速度和溶矿效果。实验结果显示在 130 ~ 230℃ 溶矿温度区间,待测元素 Cu、Pb、Zn、Ag、Bi、Cd、Co 的测定结果基本一致;当溶矿温度达到 200℃ 以上时 Fe 的测定结果略有降低;当溶矿温度达到 200℃ 以上时,溶液容易出现迸溅,产生交叉污染和测试结果偏低。本文选择 180℃ 作为溶矿温度。

2.2.3 稀释倍数

当稀释倍数过小时,样品溶液中待测元素的浓度相对较高,影响测定结果的准确度;当稀释倍数过大时,含量较低的元素灵敏度达不到要求,使待测元素的分析信号减弱,也会影响测定结果的准确度,相对误差较大^[4-5]。西藏铜多金属富矿石中的待测元素含量差异较大,为了实现准确测量,对样品的稀释倍数进行了多次试验。结果显示:不同的稀释倍数对 Ag、Pb 测定结果影响较大,稀释倍数低时溶液中易形成沉淀导致 Ag、Pb 测定结果偏低(分别见图 1a 和 b),稀释倍数大时测定结果的准确度变差,与王小强等^[5]研究结果基本一致。本文选择样品称样量为 0.1000 g,定容体积 100 mL,即稀释倍数为 1000。

2.2.4 溶液介质及酸度

在无机分析的前处理流程中,通常采用硝酸、盐酸、王水的水溶液作为溶液介质。本实验在确定了酸溶体系、溶矿温度、稀释倍数后,进行了硝酸、盐酸、王水三种溶液介质的对比试验(三种溶液介质的浓度均为 10%)。实验结果显示,溶液介质主要对 Ag 测定结果影响较大,样品中 Ag 含量较高时在硝酸介质中易形成沉淀,在盐酸介质中获得更高的回收率。因此选择盐酸溶液为溶液介质。

研究发现试样溶液介质酸度对测定结果有一定影响,本实验对比了 5.0%、7.5%、10.0%、12.5%、

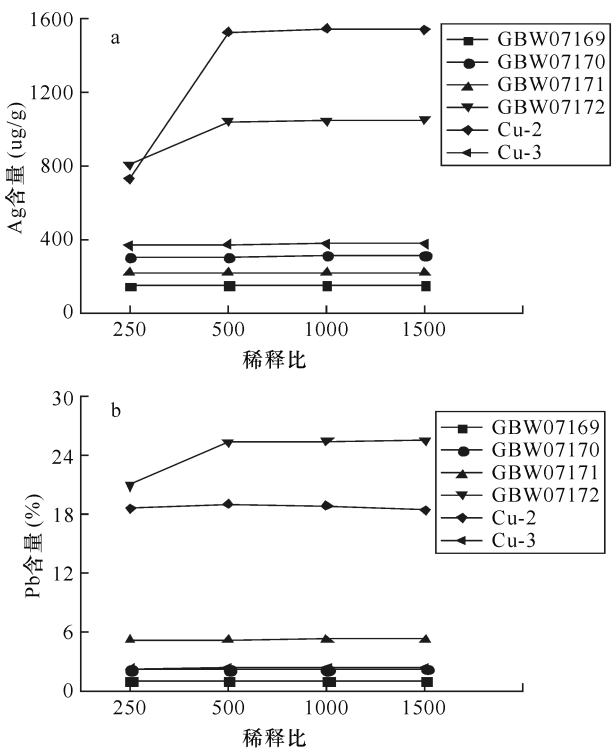


图 1 稀释倍数试验
Fig. 1 Dilution factor tests

15.0%、20.0% 盐酸溶液中各元素的光谱强度。实验结果表明,当酸度过低时,Ag、Pb 易形成沉淀,酸度超过 20% 时光谱强度开始下降并且测定结果精密度变差,但溶液介质酸度低于铅精矿溶矿要求^[7,15]。本文选择盐酸介质的浓度为 10.0%,该结论与王小强等^[5]研究结果相似。

2.3 方法检出限与测定范围

按照优化的方法步骤制备样品空白 11 份,在仪器最佳工作条件下,建立各元素的标准曲线,测试空白试样 11 次,用 3 倍标准偏差(3s)作为方法检出限,10 倍标准偏差(10s)作为方法测定下限,以标准曲线中最高浓度为测定上限(标准工作曲线相关系数 > 0.999)。各分析元素的检出限及测定范围见表 3。

2.4 方法精密度与准确度

选取国家一级标准物质考察方法的精密度和准确度,按照 1.3 节的方法步骤制备试样溶液各 11 份,在优化的仪器条件下进行测定,分别计算相对标准偏差(RSD)、相对误差。表 4 测定结果显示:主量元素 Cu、Pb、Zn、Fe 的精密度(RSD)在 0.43% ~ 2.78% 之间,准确度在 -0.50% ~ 2.68% 之间;微量元素 Ag、Bi、Cd、Co 的精密度在 0.44% ~ 4.41% 之间,准确度在 -4.18% ~ 5.40% 之间,精密度和准确度均较好。

表 3 元素检出限及测定范围

Table 3 Detection limits and measured ranges of elements

分析元素	标准偏差 (%)	检出限 (μg/g)	测定范围 (μg/g)	分析元素	标准偏差 (%)	检出限 (%)	测定范围 (%)
Ag	0.54	1.62	5.40~3000	Cu	0.00056	0.0017	0.0056~20.0
Bi	1.08	3.25	10.8~5000	Pb	0.00087	0.0026	0.0087~20.0
Cd	0.069	0.21	0.69~5000	Zn	0.00031	0.00094	0.0031~20.0
Co	0.209	0.63	2.09~5000	Fe	0.00090	0.0027	0.0090~20.0

表 4 方法精密度和准确度

Table 4 Precision and accuracy tests of method

标准物质编号	元素	测定值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	RSD (%)	相对误差 (%)
GBW07169 (铜矿石)	Ag	161	154	4.41	4.41
	Bi	1615	1533	1.08	5.34
	Cd	38.8	38.3	1.22	1.42
	Co	123	118	2.58	3.83
	Cu	5.46	5.49	0.55	-0.50
	Pb	1.12	1.12	1.04	-0.10
	Zn	0.61	0.61	1.31	0.41
	Fe	9.07	9.12	0.47	-0.50
GBW07170 (铜矿石)	Ag	324	319	3.22	1.45
	Bi	3645	3622	1.40	0.64
	Cd	64.5	61.9	0.69	4.22
	Co	233	221	2.19	5.40
	Cu	12.54	12.59	0.47	-0.40
	Pb	2.26	2.24	1.24	0.97
	Zn	1.22	1.21	1.36	0.96
	Fe	8.88	8.92	0.55	-0.43
GBW07171 (铅矿石)	Ag	219	228	2.55	-3.83
	Bi	605	607	1.47	-0.38
	Cd	322	-	1.93	-
	Co	72.7	67.4	1.88	4.72
	Cu	0.47	0.47	1.24	-0.31
	Pb	5.27	5.27	0.83	-0.090
	Zn	8.94	8.71	0.92	2.68
	Fe	9.74	9.77	0.73	-0.33
GBW07172 (铅矿石)	Ag	1087	113	0.44	-4.18
	Bi	3129	3239	2.15	-3.40
	Cd	315	-	2.45	-
	Co	75.7	72.3	2.35	4.68
	Cu	1.00	1.00	2.78	0.10
	Pb	25.61	25.58	0.43	0.13
	Zn	8.92	8.73	1.31	2.16
	Fe	7.64	7.61	1.55	0.33

注:Cu、Pb、Zn、Fe 元素的质量分数为 10⁻²。

2.5 实际样品测定

为了验证方法的可靠性,取西藏铜多金属富矿石样品,采用不同方法比对的方式来验证 ICP-OES 测定数据的准确性。比对测定方法如下:Cu 采用碘氟法(样品 4 采用原子吸收光谱法),Pb 采用 EDTA 容量法(样品 2 采用原子吸收光谱法),Zn 采用 EDTA 容量法(样品 3 采用原子吸收光谱法),Fe 采用重铬酸钾容量法(样品 4 采用原子吸收光谱法),Ag 采用氨性介质-原子吸收光谱法,Bi 采用硫脲光

度法,Cd 采用原子吸收光谱法,Co 采用原子吸收光谱法。比对结果(表 5)显示 ICP-OES 测定结果与其他分析方法测定结果吻合。

表 5 ICP-OES 与其他方法测定结果比较

Table 5 A comparison of analytical results by ICP-OES and other methods

样品编号	测定方法	测定值 (%)				测定值 (μg/g)			
		Cu	Pb	Zn	Fe	Ag	Bi	Cd	Co
样品 1	ICP-OES	6.37	17.96	9.23	12.36	1594	9884	473	420
	其他方法	6.41	18.13	9.58	12.18	1599	10803	473	404
样品 2	ICP-OES	7.55	2.36	3.70	15.05	400	4961	181	398
	其他方法	7.67	2.28	3.93	14.74	408	5015	181	415
样品 3	ICP-OES	12.36	46.88	0.38	11.98	3970	16056	52	165
	其他方法	12.54	46.33	0.36	11.76	3956	17243	59	168
样品 4	ICP-OES	2.06	58.58	8.34	4.24	2786	8946	404	71.1
	其他方法	1.96	60.40	7.99	4.19	2813	8612	386	65.2

3 结论

本文建立了盐酸预除硫、硝酸-氢氟酸-高氯酸分解样品、电感耦合等离子体发射光谱法测定西藏矽卡岩型铜多金属富矿石中 8 种成矿元素 Cu、Pb、Zn、Fe、Ag、Bi、Cd、Co 的方法,主量元素 Cu、Pb、Zn、Fe 测定范围为 0.0031%~20.0%,次量元素 Ag、Bi、Cd、Co 测定范围为 0.69~5000 μg/g,能够满足西藏铜多金属富矿石成分复杂、含量梯度分布较大的测定要求。

该方法抗基体干扰性强,具有良好的精密度和准确度,前处理流程简单、分析速度快,实际样品测试与不同方法分析数据吻合,适用于铜多金属富矿石的分析。

4 参考文献

[1] 唐菊兴,多吉,刘鸿飞,等.冈底斯成矿带东段矿床成矿系列及找矿突破的关键问题研究[J].地球学报,2012,33(4):393-410.
Tang J X,Duo J,Liu H F,et al. Minerogenetic series of ore deposits in the east part of the Gangdise metallogenic belt [J]. Acta Geoscientica Sinica,2012,33(4):393-410.

[2] Zuo R G. Identifying geochemical anomalies associated with Cu and Pb-Zn skarn mineralization using principal component analysis and spectrum-area fractal modeling in the Gangdese Belt, Tibet (China) [J]. Journal of Geochemical Exploration,2011,11(1-2):13-22.

[3] 李光明,刘波,屈文俊,等.西藏冈底斯成矿带的斑岩-矽卡岩成矿系统——来自斑岩矿床和矽卡岩型铜多金属矿床的 Re-Os 同位素年龄证据[J].大地构造与成矿学,2005,29(4):482-490.
Li G M,Liu B,Qu W J,et al. The porphyry-skarn ore-forming system in Gangdese metallogenic belt, Southern

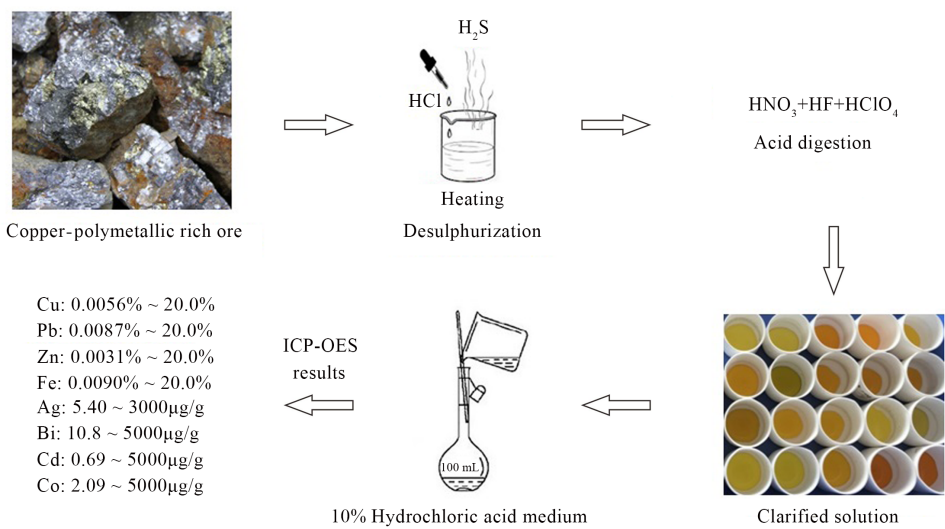
- Xizang: Evidence from molybdenite Re-Os age of porphyry-type copper deposits and skarn-type copper polymetallic deposits [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2005, 29(4): 482–490.
- [4] 徐进力, 邢夏, 张勤, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法直接测定铜矿石中银铜铅锌[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(4): 377–382.
- Xu J L, Xing X, Zhang Q, et al. Direct determination of silver, copper, lead and zinc in copper ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(4): 377–382.
- [5] 王小强, 侯晓磊, 杨惠玲. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定铅锌矿中银铜铅锌[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(5): 576–579.
- Wang X Q, Hou X L, Yang H L. Simultaneous quantification of silver, copper, lead and zinc in lead-zinc ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(5): 576–579.
- [6] 熊英, 王晓雁, 胡建平. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定铜铅锌矿石中铜铅锌钴镍等元素方法确认[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(3): 209–304.
- Xiong Y, Wang X Y, Hu J P. Affirmation of the method that simultaneous determination of copper, lead, zinc, cobalt and nickel in copper, lead and zinc ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(3): 209–304.
- [7] 王蕾, 温宏利, 马新荣, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定硫化物矿中的高含量铅[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(3): 305–309.
- Wang L, Wen H L, Ma X R, et al. Determination of high content of lead in sulfide ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(3): 305–309.
- [8] 宋晓红, 冯旭, 段伟亚, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定硫化物矿石中的14种常微量元素[J]. *中国无机分析化学*, 2014, 4(2): 36–38.
- Song X H, Feng X, Duan W Y, et al. Determination of 14 kinds of major and minor elements in sulfide ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2014, 4(2): 36–38.
- [9] 马生风, 温宏利, 马新荣, 等. 四酸溶样-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁、铜、锌、铅等硫化物矿石中22个元素[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2011, 30(1): 65–72.
- Ma S F, Wen H L, Ma X R, et al. Determination of 22 elements in iron, copper, zinc, and lead sulphide ores by ICP-AES with four acids digestion [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2011, 30(1): 65–72.
- [10] 宋召霞, 高云, 张志刚. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定硫化物矿石中的铜铅锌[J]. *中国无机分析化学*, 2017, 7(1): 35–38.
- Song Z X, Gao Y, Zhang Z G. Determination of copper, lead and zinc in sulphide ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2017, 7(1): 35–38.
- [11] Balaram V, Anjaia K V, Reddy M R P. Comparative study on the trace and rare earth element analysis of an Indian polymetallic nodule reference sample by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analyst*, 1995, 120(5): 1401–1406.
- [12] 李清彩, 赵庆令, 荀红梅. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定多金属矿石中砷镉铟硫锑[J]. *冶金分析*, 2015, 35(2): 61–64.
- Li Q C, Zhao Q L, Xun H M. Determination of arsenic, cadmium, indium, sulfur and antimony in polymetallic ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(2): 61–64.
- [13] 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.
- [14] 付桂花, 杨旭, 邱宏喜. 硫脲介质 ICP-OES 测定多金属矿石中的银铝铋钴铜铁锰镍铅锑铋钨[J]. *黄金*, 2015, 36(6): 73–77.
- Fu G H, Yang X, Qiu H X. Determination of Ag, Al, Bi, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti and Zn in poly-metallic ores by ICP-AES in thiourea medium [J]. *Gold*, 2015, 36(6): 73–77.
- [15] 刘高令, 姜贞贞, 吴文清, 等. 盐酸介质下火焰原子吸收光谱法测定铅精粉中的高含量银[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(6): 621–625.
- Liu G L, Jiang Z Z, Wu W Q, et al. Determination of high content silver in lead powder by flame atomic absorption spectrometry under hydrochloric acid medium [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(6): 621–625.
- [16] 王俊桃, 毛云, 刘锦梅, 等. 硫化矿物中无机盐及重金属离子溶出的影响因素探讨[J]. *安全与环境工程*, 2007, 14(1): 4–8.
- Wang J T, Mao Y, Liu J M, et al. Study on aquatic environmental influence of mining solid waste material in the metal sulfide deposit area [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2007, 14(1): 4–8.
- [17] Chao T T, Sanzalone R F, 李生郁. 硫化矿物的化学溶解[J]. *国外地质勘探技术*, 1981(9): 28–32.
- Chao T T, Sanzalone R F, Li S Y. Chemical dissolution of sulfide minerals [J]. *Foreign Geoexploration Technology*, 1981(9): 28–32.

Determination of 8 Metallogenic Elements in Tibetan Skarn-type Copper-polymetallic Rich Ore from Tibet by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry

WANG Zhu, SHAO Bei, LIU Cheng, FENG Yuan-qiang, LIU Gao-ling, WU Guo-dong, LI Ming-li*
(Central Laboratory of Tibet Bureau of Geology and Exploration, Lhasa 850033, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Eight metallogenic elements including Cu, Pb, Zn, Fe, Ag, Bi, Cd and Co in Tibetan skarn-type copper-polymetallic rich ore were determined by ICP-OES.
- (2) The pretreatment by hydrochloric acid can effectively remove the sulfur in the samples to avoid the precipitation problem caused by high content of lead and silver.
- (3) When the dilution factor was optimized to 1000 and 10% hydrochloric acid was chosen as the solution medium, the sample solution did not precipitate.



ABSTRACT: Skarn-type copper-polymetallic rich ore is a unique mineral resource in Tibet and is characterized by numerous diverse elements with high content. The mineral type is mainly sulfide, while the metallogenic ore elements are typically Cu, Pb, Zn, Fe, Ag, Bi, Cd and Co. The use of wet methods to analyze the samples will result in low measurement results due to the high content of silver, lead and other elements, which are difficult to dissolve and precipitate. The analytical results of these samples tend to be on the low side, due to the insoluble and easy-to-precipitate state during the wet pre-treatment caused by the relatively high amount of certain elements. In this study, hydrochloric acid was introduced to pre-desulfurize the ore, followed by dissolution with a mixed acid of nitric, hydrofluoric, and perchloric acid. As a result, the samples can be decomposed completely with effective desulfurization. When the dilution factor was optimized to 1000 and 10% hydrochloric acid was chosen as the solution medium, the sample solution did not precipitate and the multi-element analysis by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) yielded good accuracy and precision. The method measurement ranges are 0.0056% to 20.0% for Cu, 0.0087% to 20.0% for Pb, 0.0031% to 20.0% for Zn, 0.0090% to 20.0% for Fe, 5.40 $\mu g/g$ to 3000 $\mu g/g$ for Ag, 10.8 $\mu g/g$ to 5000 $\mu g/g$ for Bi, 0.69 $\mu g/g$ to 5000 $\mu g/g$ for Cd, 2.09 $\mu g/g$ to 5000 $\mu g/g$ for Co, respectively. The method accuracy was less than 5.40% and the precision (RSD, $n = 11$) was less than 4.41%, which was verified by the national standard reference materials. This method has distinct advantages of simple preliminary treatment, efficient analysis, simultaneous detection of multiple elements, and a wide linear range. The results are in agreement with other methods according to actual sample test analysis.

KEY WORDS: copper-polymetallic rich ore; acid digestion system; desulfurization; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry