

胡健平, 王日中, 杜宝华, 等. 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法测定硫化矿中的银铜铅锌[J]. 岩矿测试, 2018, 37(4): 388 – 395.

HU Jian-ping, WANG Ri-zhong, DU Bao-hua, et al. Determination of Silver, Copper, Lead and Zinc in Sulfide Ores by Flame Atomic Absorption Spectrometry and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(4): 388 – 395.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201706270110】

火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法测定硫化矿中的银铜铅锌

胡健平, 王日中, 杜宝华, 盛迪波, 罗志翔

(湖南省核工业地质局放射性核素检测中心, 湖南 长沙 410100)

摘要: 过渡金属 Cu、Co、Ni、Zn、Pb 等及贵金属元素(铂族元素和 Au、Ag)高度富集在硫化物中, 尤其是富集在岩浆硫化物中, 常形成具有工业开采价值的矿产, 因而硫化物矿物具有重大的经济价值。而硫化物矿种类多, 不同类型硫化物矿中 Ag、Cu、Pb、Zn 含量高低不同, 有些被强酸分解不完全, 产生沉淀, 导致检测结果波动性较大、精密度偏低。本文针对含黄铁矿、铅和铜分别以方铅矿和黄铜矿形式存在的较难溶的硫化物矿, 在矿样中先加盐酸加热除硫后, 再用硝酸-氢氟酸-高氯酸三种强酸分解, 以新配制的王水提取, 使该类样品获得了理想的分解效果, 特别是对银、铅含量较高的样品分解效果改善较显著。试液用火焰原子吸收光谱和电感耦合等离子体发射光谱都能准确测定 Ag、Cu、Pb、Zn, 两种方法的相对误差在 $\pm 2.32\%$ 以内, 测定值基本一致, 相对标准偏差($RSD, n=12$)均小于 3.5%, 四个元素的检出限均低于 $0.0090 \mu\text{g}/\text{mL}$, 低于文献检出限。

关键词: 硫化矿; 硝酸-氢氟酸-高氯酸分解; 王水提取; 火焰原子吸收光谱法; 电感耦合等离子体发射光谱法

要点:

- (1) 对含黄铁矿等难溶硫化物矿的分解、复溶介质及浓度和谱线选择等实验条件进行了优化。
- (2) 对于银、铅含量较高的硫化物矿, 试液中保持王水介质的体积分数达 15%, 银和铅可以二氯络银(I)四氯络铅(II)络离子形式稳定于试液中, 保证了测定结果不偏低。
- (3) 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法都能准确测定硫化物矿中的银铜铅锌, 检出限均低于 $0.0090 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

中图分类号: P578.15; O657.31

文献标识码: B

第一行过渡金属元素 Cu、Co、Ni、Zn、Pb 等及痕量贵金属元素(铂族元素和 Au、Ag)高度富集在硫化物矿中, 常形成具有工业意义的矿床。硫化物矿中的这些金属元素含量及其变化在硫化物矿石及矿床形成过程中具有指示剂的作用, 可以为成矿预测和找矿勘探提供科学依据。硫化物矿中的银铜铅锌是重要的地质信息, 使得硫化物矿具有重大的经济价值。

对银铜铅锌元素的检测, 普遍采用火焰原子吸

收光谱法(FAAS)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)。文献[1–5]报道了用 FAAS 法测定矿石中的银和多金属元素银铜铅锌、矿石中的铅锌铜银、金精矿中的银铜铅锌和地质样品中的高含量铜铅锌银的方法。ICP-OES 法的应用文献更多, 诸如测定多金属矿中多种元素^[6]、锌精矿中银^[7]、铜磁铁矿中 6 种元素^[8]、钼铌合金中 8 种元素^[9]、多金属矿中的铁铜铅锌砷锑^[10]、铅锌混合精矿中的 6 种元素^[11]和硫化物矿石中 22 种元素^[12]、铅矿锌

收稿日期: 2017-06-27; **修回日期:** 2018-03-28; **接受日期:** 2018-05-07

基金项目: 中国冶金地质总局山东局青年科技基金项目; 湖南省电离辐射计量与仪器工程技术研究中心项目(2016TP2011)

作者简介: 胡健平, 硕士, 工程师, 主要从事理化检测研究工作。E-mail: hujp2690@qq.com。

矿铅锌矿中的杂质元素^[13]等方法;还有用 FAAS 和 ICP-OES 共同测定铜矿烧结物中的银^[14]和化探样中 12 种元素^[15]的报道。这些文献中有的采用盐酸和硝酸、王水分解样品,但由于这两种方法均属于不完全分解矿物,分解后有矿渣沉淀存在,包裹被测元素,一定程度上会导致结果偏低;也有的采用三酸(硝酸、氢氟酸、高氯酸)和四酸(盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸)分解样品,这两类酸可以完全分解矿物,但对于银、铅含量偏高的硫化物矿在此类氧化性酸的存在下极易形成硫酸银、硫酸铅沉淀而影响测定结果。此外,上述文献中对测定银铜铅锌的复溶介质有盐酸、硝酸、逆王水。如用盐酸作介质复溶,若盐酸浓度过低,元素溶解不完全,易形成 AgCl 沉淀;若盐酸浓度过高,易形成 PbCl₂ 沉淀。如用硝酸、逆王水作复溶介质,分析成本相对偏高。

新疆某区的硫化物矿含黄铁矿,铅和铜分别以方铅矿和黄铜矿形式存在,属较难溶的硫化物矿。针对此类特殊的硫化物矿,本研究实验中预先加入盐酸加热除硫后,然后用硝酸-氢氟酸-高氯酸分解矿物,再以新配制的王水提取,使该类硫化物矿样获得了理想的分解效果。试液用 FAAS 和 ICP-OES 测定其中银铜铅锌元素的含量,两种方法的测定结果有很好的一致性。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

Z2000 原子吸收光谱仪(日本 Hitachi 公司),仪器主要工作参数为:测定波长银 328.1 nm、铜 324.8 nm、铅 283.3 nm、锌 213.9 nm,狭缝宽度 1.3 nm,灯电流 7.5 mA,燃烧器高度 7.5 mm,空气流量 6 L/min,乙炔流量 0.86 L/min。

ICAP6300 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 ThermoFisher 公司),仪器主要工作参数为:功率 1150 W,分析泵速 50 r/min,辅助气(Ar)流量 0.5 L/min,雾化气流量 0.5 L/min,垂直观测高度 12 mm,积分时间:长波 15 s,短波 5 s。

HealForce SMART-N 超纯水机。

1.2 标准溶液和主要试剂

Ag 标准溶液(1000 μg/mL)、Cu 标准溶液(1000 μg/mL)、Pb 标准溶液(1000 μg/mL)、Zn 标准溶液(1000 μg/mL),均由国计量科学院提供,根据实验需要逐级稀释。

硝酸(1.42 g/mL)、盐酸(1.19 g/mL):均为分析纯,由株洲市星空化玻有限责任公司提供。

氢氟酸(1.15 g/mL):分析纯,由西陇化工股份有限公司提供。

高氯酸(1.76 g/mL):分析纯,由天津市鑫源化工有限公司提供。

超纯水(电阻率 18 MΩ·cm,25℃)。

1.3 实验方法

1.3.1 硫化矿样的分解

准确称取 0.2000~0.5000 g 样品于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,加少量水润湿,先加 2.5 mL 盐酸,将样品放置于 200℃ 的电热板上加热近干。然后关闭电源冷却,依次加入 4.0 mL 硝酸、5.0 mL 氢氟酸、1.0 mL 高氯酸,继续加热至高氯酸白烟冒尽。取下稍冷却后加入新配制的 50% 王水 15 mL,在电热板上加热至样品全部溶解,然后用少量超纯水冲洗坩埚壁,低温加热几分钟;取下坩埚,冷却后转移至 50 mL 容量瓶中,用超纯水定容,摇匀,试液待用 FAAS 和 ICP-OES 测定。

1.3.2 标准曲线绘制

取 1000 μg/mL 的 Ag、Cu、Pb、Zn 标准溶液,用 15 mL 50% 王水逐级稀释配制成 100 μg/L 的标准工作液,分别移取稀释后的工作液配制成 Ag、Cu、Pb、Zn 的混合标准工作溶液,见表 1。

表 1 混合标准溶液系列

Table 1 Mixed calibration solution series

标准溶液系列 编号	元素浓度(μg/mL)			
	Ag	Cu	Pb	Zn
空白	0	0	0	0
STD1	1.0	5.0	30.0	20.0
STD2	2.0	10.0	80.0	50.0
STD3	6.0	30.0	240.0	160.0
STD4	12.0	60.0	400.0	320.0

2 结果与讨论

2.1 矿样分解方法的拟定

本方法中硝酸是主溶剂,但不宜早前加入,因硝酸有可能将硫化物矿中的硫氧化成单质硫包裹被测元素,阻滞被测组分的彻底分解,致使结果偏低^[16]。先加盐酸将较易酸溶的硫化物溶解并产出硫化氢气体挥发除去。有些硫化物如黄铁矿、白铁矿(FeS₂)和类似 FeS₂晶格的硫化物矿,较难酸溶,用硝酸、高氯酸强氧化剂结合高温条件(高氯酸冒白烟时温度高于 200℃)使之彻底分解。矿样中的硅酸盐用氢氟酸分解,以高氯酸冒烟驱除氟硅酸,以此确保样品分解完全。本实验中所用的新疆某矿区的委托检测

样,由湖南省核工业地质局系统内地质大队提供,经岩矿鉴定确证含黄铁矿,铅和铜分别以方铅矿和黄铜矿形式存在,属较难溶的硫化物矿。按本方法处理,分解较为彻底,可获得清澈的试液,一般情况下无需过滤即可上机测定。表明所拟定的溶液方法,对分解硫化物矿样具有普遍的适应性。

2.2 复溶介质及其浓度的确定

对于银、铅含量较高的矿样,在试样消化分解后加入50%王水进行加热复溶时,往往会因介质中Cl⁻浓度不足和酸度不够而析出AgCl、PbCl₂沉淀,造成测定结果偏低。为此,本实验中,在将样品分解并蒸至呈湿盐状后加15 mL 50%王水提取,确保最终试液中王水的体积分数达15%,使银和铅分别以二氯络银(I)四氯络铅(II)络离子形式稳定于试液中而保证测定结果不致偏低。足够浓度氯离子对银和铅的稳定作用体现在图1中。图1为采用FAAS法测定银含量为56.29 μg/g、铅含量为2.42%的一份矿样的测定结果,表明当试液中王水的体积分数大于10%时,可确保银和铅获得稳定的结果。

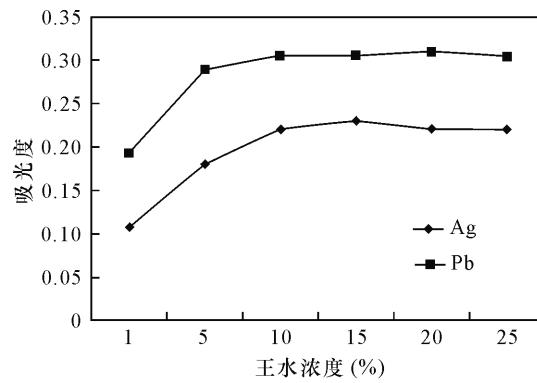


图1 介质中王水浓度对测定银和铅结果的影响

Fig. 1 Effect of aqua regia concentration on the determination of Ag and Pb

2.3 谱线选择与共存元素干扰的排除

含硫矿石的成分复杂,硫在溶解样品时大部分已经除去,对测定干扰不大。对于ICP-OES法测定银铜铅锌四种元素含量,谱线选择很重要(对FAAS法可忽略)。银铜铅锌都拥有较多的光谱谱线,由于谱线自身强度不同,元素之间存在一定的干扰。实验在样品元素含量未知情况下暂时选定高灵敏度的谱线作为测定谱线,对测出的谱线进行校正选择,要以谱线灵敏度高、干扰少和无重叠为原则选择合适的谱线。通过被测元素光谱线的图形,观察干扰及背景影响情况,选择曲线光滑、信噪比高、附

近干扰峰少的分析线。通过谱线干扰与强度比较,选择了银分析谱线328.068 nm、铜分析谱线324.754 nm、铅分析谱线283.306 nm、锌分析谱线213.856 nm,这四条谱线可以避免铁钙钼镍锰等元素的干扰。

在选定的谱线下对样品进行测试,对测出的谱图进行分析,可以看出:对Ag可能产生干扰的元素是Rh(328.055 nm)、U(328.061 nm)、Th(328.074 nm)、Zr(328.075 nm)和Sc(328.078 nm),这五种元素在矿石中含量极低,对Ag测定不会有明显干扰。对Cu可能产生干扰的元素是Fe(324.739 nm)、Tm(324.746 nm)、Nb(324.747 nm)、Sc(324.752 nm)、Eu(324.755 nm)、Pu(324.756 nm)、Th(324.759 nm)和Mo(324.762 nm),其中Tm、Nb、Sc、Eu、Pu、Th、Mo七种元素在矿石中含量低,对Cu测定不会有干扰;而对于Fe(324.739 nm),该谱线强度不高,影响不大。对Pb可能产生干扰的元素是Ta(283.270 nm)、Au(283.303 nm)、Fe(283.309 nm)、Ir(283.324 nm)和Eu(283.326 nm),其中Ta、Au、Ir、Eu四种元素在矿石中含量也极低,对Pb测定不会有干扰,而Fe(283.309 nm)谱线的强度不高,影响不大。对Zn可能产生干扰的元素是Re(213.844 nm)、Cu(213.853 nm)、Hf(213.857 nm)、Ni(213.858 nm)、Fe(213.859 nm)、Th(213.870 nm),其中Re、Hf、Ni、Th四种元素在矿石中含量很低,对Zn测定不会有干扰,而Cu(213.853 nm)、Fe(213.859 nm)谱线强度不高,影响不大。

同时,本文选用与矿样组分相近、硫含量较高的国家标准物质GBW07165(GSO-4)作为质控样按上述分解方法进行试验,用ICP-OES优选后的谱线进行上机测试,银铜铅锌的测定结果与认定值能很好地吻合(表2)。

表2 质控样国家标准物质测试结果

Table 2 Analytical results of standard samples for quality control

元素	GBW07165 的 ICP-OES 分析结果								
	6 次实测值(%)				平均值 (%)		认定值 (%)	相对误差 (%)	
Ag	149	150	149	148	147	149	148.7	148±6	0.47
Cu	0.093	0.095	0.096	0.095	0.094	0.094	0.0945	0.096±0.007	-1.56
Pb	5.15	5.14	5.13	5.14	5.12	5.12	5.133	5.13±0.08	0.06
Zn	13.7	13.6	14.0	13.8	13.9	13.8	13.8	13.9±0.2	-0.72

注:Ag含量单位为μg/g。

2.4 方法对被测元素检出限的确认

按照试验方法制备10个样品空白溶液,在优化的仪器测定条件下测定样品空白溶液10次,计算标准偏差(SD),然后按IUPAC规定的检出限计算方法($LOD = 3SD$)得出FAAS和ICP-OES法测定银铜铅锌的检出限。由表3中的数据可见,FAAS和ICP-OES法对银铜铅锌的检出限均低于 $0.0090 \mu\text{g/mL}$,能满足本研究中硫化矿样品类型的分析需要,与宋晓红等^[17]采用高压消解罐-王水溶样,ICP-OES测定硫化物矿石中的Ag、Cu相比,检出限低;比宋召霞等^[18]采用盐酸、硝酸溶样,ICP-OES测定硫化物矿石中Pb的检出限更低;比温宏利等^[19]采用王水溶样,

ICP-OES测定硫化物矿中Zn的检出限更低。

2.5 标准样品校核分析

目前现有标准方法GB/T 14353—2014和JY/T 015—1996规定了用FAAS和ICP-AES测定多金属矿中铜铅锌和金银矿石中银的方法。作为检测结果质量控制所需,本文同时采用这两种方法对硫化物矿中银铜铅锌进行测定,两种方法的检测结果如有良好的符合性,则可以确认此组检测数据的质量是可靠的。

选择国家标准物质GBW07162(GSO-1)和GBW07163(GSO-2),用本实验方法所述的程序做12次平行分析。表4测定结果表明,FAAS和

表3 方法检出限($n=10$)

Table 3 Detection limits of the method ($n=10$)

测定方法	元素	测定值($\mu\text{g/mL}$)												标准偏差 (σ)	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)
FAAS	Ag	0.0009	0.0023	0.0017	0.0022	-0.0011	0.0021	0.0020	-0.0016	0.0012	0.0016	0.00138	0.00415		
	Cu	0.0011	-0.0009	0.0033	0.0022	0.0021	0.0031	-0.0011	0.0026	0.0028	0.0023	0.00157	0.00472		
	Pb	0.0031	0.0021	0.0033	-0.0014	0.0037	0.0042	0.0022	-0.0023	0.0038	0.0041	0.00234	0.00702		
	Zn	0.0023	-0.0015	0.0019	0.0022	0.0032	0.0034	0.0029	-0.0023	0.0020	0.0033	0.00203	0.00610		
ICP-OES	Ag	0.0023	0.0005	0.0052	0.0028	-0.0038	-0.0006	0.0000	0.0064	0.0019	0.0007	0.00292	0.00875		
	Cu	0.0039	0.0036	0.0014	-0.0046	0.0023	0.0033	0.0035	0.0013	0.0026	-0.0011	0.00265	0.00794		
	Pb	0.0028	0.0042	0.0019	0.0047	-0.0013	0.0038	-0.0025	0.0044	0.0042	0.0028	0.00178	0.00533		
	Zn	0.0029	-0.0013	0.0019	0.0029	0.0027	0.0016	0.0036	-0.0025	-0.0015	0.0012	0.00215	0.00645		

表4 标准样品分析结果($n=12$)

Table 4 Analytical results of National Standard Reference Materials ($n=12$)

测定项目	GBW07162								GBW07163							
	FAAS				ICP-OES				FAAS				ICP-OES			
	Ag	Cu	Pb	Zn	Ag	Cu	Pb	Zn	Ag	Cu	Pb	Zn	Ag	Cu	Pb	Zn
12次测定值 (%)	17.9	0.262	0.44	0.83	18.2	0.263	0.45	0.84	224	1.09	2.15	4.28	223	1.08	2.16	4.29
	18.0	0.263	0.45	0.85	18.3	0.265	0.44	0.85	221	1.06	2.16	4.27	222	1.07	2.15	4.28
	18.3	0.272	0.42	0.82	18.2	0.272	0.42	0.82	218	1.02	2.18	4.26	220	1.03	2.19	4.25
	17.7	0.269	0.43	0.83	18.1	0.265	0.43	0.82	220	1.03	2.19	4.25	223	1.04	2.18	4.26
	18.5	0.271	0.41	0.82	18.5	0.272	0.42	0.83	217	1.05	2.18	4.24	218	1.04	2.19	4.25
	18.1	0.268	0.46	0.81	18.8	0.264	0.45	0.82	219	1.07	2.17	4.25	219	1.06	2.17	4.27
	17.9	0.266	0.44	0.80	18.1	0.269	0.44	0.81	223	1.08	2.17	4.26	224	1.07	2.15	4.25
	18.5	0.273	0.43	0.84	18.3	0.273	0.43	0.83	218	1.04	2.16	4.29	219	1.05	2.16	4.30
	19.1	0.270	0.42	0.82	19.2	0.271	0.42	0.82	225	1.05	2.20	4.24	224	1.05	2.19	4.26
	17.8	0.265	0.44	0.82	18.2	0.266	0.43	0.82	221	1.03	2.16	4.25	221	1.03	2.15	4.24
平均值(%)	18.6	0.263	0.45	0.84	18.5	0.264	0.46	0.82	218	1.06	2.15	4.23	218	1.04	2.16	4.24
	18.9	0.267	0.43	0.83	18.9	0.265	0.44	0.83	222	1.08	2.16	4.27	222	1.09	2.17	4.26
	18.3	0.267	0.44	0.83	18.4	0.267	0.44	0.82	220	1.06	2.17	4.26	221	1.05	2.17	4.26
认定值(%)	$18.3 \pm 0.264 \pm 0.43 \pm 0.83 \pm$				$18.3 \pm 0.264 \pm 0.43 \pm 0.83 \pm$				$220 \pm 1.05 \pm 2.17 \pm 4.26 \pm$				$220 \pm 1.05 \pm 2.17 \pm 4.26 \pm$			
	1.3	0.008	0.02	0.04	1.3	0.008	0.02	0.04	10	0.03	0.07	0.15	10	0.03	0.07	0.15
相对误差(%)	0.00	1.14	2.32	0.00	0.55	1.14	2.32	-1.20	0.00	0.95	0.00	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00
相对偏差(%)	2.05	1.15	2.68	1.31	1.53	1.24	2.48	1.02	0.98	1.74	0.58	0.33	0.87	1.57	0.61	0.35
RSD(%)	2.46	1.38	3.32	1.67	1.91	1.38	3.01	1.31	1.18	2.12	0.72	0.41	1.01	1.87	0.73	0.45

注:Ag含量单位为 $\mu\text{g/g}$ 。

ICP-OES 给出银铜铅锌的检测结果与认定值能够很好地吻合,两种方法的相对误差在 $\pm 2.32\%$ 以内,相对偏差在 2.68% 以内,相对标准偏差(RSD)均小于 3.5% ,均具有较高的准确度和精密度,检测结果的质量能充分满足地质矿产实验室测试质量管理规范的要求。

2.6 委托检测样的分析

用 FAAS 和 ICP-OES 两种方法分析采自新疆某地区的硫化铅锌矿样,平行检测结果见表 5。表 5 数据表明,FAAS 和 ICP-OES 所测结果之间,银的最大绝对偏差为 $0.04 \mu\text{g/g}$,铜铅锌结果的最大绝对偏差为 0.013 g/g ,两种方法测定的结果也有良好的一致性。从而表明,采用本文矿样分解方法,用 FAAS 和 ICP-OES 检测银铜铅锌能充分满足地质勘探和矿产开采中对矿物检测质量的要求。

表 5 FAAS 和 ICP-OES 两种方法测定结果比对

Table 5 Comparison of analytical results by FAAS and ICP-OES methods

实际样品 编号	元素	测定值(%)		绝对偏差 (%)
		FAAS	ICP-OES	
ZK-1	Ag	22.51	22.53	0.02
	Cu	0.017	0.016	-0.001
	Pb	0.576	0.575	-0.001
	Zn	1.029	1.042	0.013
ZK-2	Ag	22.30	22.32	0.02
	Cu	0.014	0.015	0.001
	Pb	1.757	1.756	-0.001
	Zn	2.498	2.496	0.002
ZK-3	Ag	31.62	31.60	-0.02
	Cu	0.011	0.010	-0.001
	Pb	0.652	0.653	0.001
	Zn	0.832	0.833	0.001
ZK-4	Ag	56.29	56.25	-0.04
	Cu	0.004	0.004	0
	Pb	2.418	2.415	-0.003
	Zn	0.635	0.634	-0.001
ZK-5	Ag	40.49	40.48	-0.01
	Cu	0.009	0.008	-0.001
	Pb	1.165	1.166	0.001
	Zn	0.076	0.077	0.001
ZK-6	Ag	43.55	43.56	0.01
	Cu	0.008	0.008	0
	Pb	1.430	1.428	-0.002
	Zn	0.673	0.672	-0.001

注:Ag 含量单位为 $\mu\text{g/g}$ 。

3 结论

针对含黄铁矿、铅和铜分别以方铅矿和黄铜矿形式存在的硫化物矿,试验了用多种强酸分解硫化

物的效果,确定在样品中先加盐酸加热除硫,再用硝酸-氢氟酸-高氯酸三种强酸分解,使该类难溶的硫化矿获得了理想的分解效果,特别是对银、铅含量较高的样品其分解效果改善更为显著。通过选择复溶介质的适宜组分和浓度,以及排除基体干扰,经处理的试液用 FAAS 和 ICP-OES 两种方法都可以准确测定银、铜、铅、锌的含量。该项实验成果已经构成了本单位检测能力的组成部分。

4 参考文献

- [1] 崔师泉. 火焰原子吸收光谱法测定矿石中的银[J]. 新疆有色金属, 2007(增刊): 83-84.
- [2] Cui S Q. Determination of silver in ore by flame atomic absorption spectrometry [J]. Xinjiang Non-Ferrous Metal, 2007(Supplement): 83-84.
- [3] 付桂花. 火焰原子吸收光谱法快速测定矿石中的多金属元素银、铜、铅、锌[J]. 四川地质学报, 2013, 33(增刊): 170-172.
- [4] Fu G H. Determination of silver, copper, lead, and zinc in ore by flame atomic absorption spectrometry [J]. Acta Geologica Sichuan, 2013, 33(Supplement): 170-172.
- [5] 温盛霞, 孙集平, 薛静, 等. 盐酸介质-火焰原子吸收光谱法测定矿石中铜、铅、锌和银[J]. 有色矿治, 2014, 30(2): 98-100.
- [6] Wen S X, Sun J P, Xue J, et al. Determination of copper, lead, zinc and silver in ore by flame atomic absorption spectrometry in hydrochloric acid medium [J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2014, 30(2): 98-100.
- [7] 孔令强, 立为彦, 邵国强. 原子吸收光谱法连续测定金精矿中的银铜铅锌[J]. 黄金, 2016, 37(11): 73-75.
- [8] Kong L Q, Li W Y, Shao G Q. Continuous determination of silver, copper, lead and zinc in gold concentrates by atomic absorption spectrometry [J]. Gold, 2016, 37(11): 73-75.
- [9] 文双辉. 火焰原子吸收法测定地质样品中高含量的铜铅锌银[J]. 地球, 2014(7): 211-217.
- [10] Wen S H. Determination of high content of copper lead zinc in geological samples by flame atomic absorption spectrometry [J]. The Earth, 2014(7): 211-217.
- [11] 夏辉, 王小强, 杜天军, 等. 五酸和硝酸微波消解法结合 ICP-OES 技术测定多金属矿中多种元素的对比研究[J]. 岩矿测试, 2015, 34(3): 297-301.
- [12] Xia H, Wang X Q, Du T J, et al. Determination of multi-elements in polymetallic ores by ICP-OES with mixed

- acids and nitric acid microwave digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(3): 297–301.
- [7] 秦立俊, 卞光宏, 王雪婷, 等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES) 法测定锌精矿中银含量 [J]. 铁合金, 2012(2): 43–45.
Qin L J, Bian G H, Wang X T, et al. Determination of Ag content in Zn concentrate by microwave digestion & ICP-AES [J]. Ferro-Alloys, 2012(2): 43–45.
- [8] 范丽新, 王杰. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES) 测定铜磁铁矿中的 Al, Ni, Cu, Mg, Pb, Zn 6 种元素 [J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(1): 53–55.
Fan L X, Wang J. Simultaneous determination of Al, Ni, Cu, Mg, Pb and Zn in copper magnetite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(1): 53–55.
- [9] 陆青, 范丽新, 李建强. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钼铌合金中 8 种元素 [J]. 冶金分析, 2017, 37(3): 64–69.
Lu Q, Fan L X, Li J Q. Determination of eight elements in niobium-molybdenum alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(3): 64–69.
- [10] 张世龙, 吴周丁, 刘小玲, 等. 电感耦合等离子体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.
- [11] 范丽新. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铅锌混合精矿中的 Cu, Cd, Fe, As, Ag, Al 6 种元素 [J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(3): 30–32.
Fan L X. Simultaneous determination of six elements (Cu, Cd, Fe, As, Ag and Al) in zinc-lead bulk concentrate by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(3): 30–32.
- [12] 马生凤, 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.
- [13] 闵国华, 张庆建, 刘稚, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铅矿、锌矿和铅锌矿中杂质元素 [J]. 冶金分析, 2014, 34(5): 51–55.
Min G H, Zhang Q J, Liu Z, et al. Determination of impurity elements in lead ore, zinc ore and lead-zinc ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(5): 51–55.
- [14] 王成, 赵淑云, 肖丽梅. 电感耦合等离子体发射光谱法和火焰原子吸收光谱法测定铜锍及含铜烧结物料中银 [J]. 冶金分析, 2011, 31(7): 61–64.
Wang C, Zhao S Y, Xiao L M. Determination of silver in copper matte and copper-bearing sintering materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and flame atomic absorption spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(7): 61–64.
- [15] 于阗, 张连起, 陈小迪. 电感耦合等离子体发射光谱法和火焰原子吸收光谱法连续测定化探样品中 12 个元素 [J]. 岩矿测试, 2011, 30(1): 71–74.
Yu T, Zhang L Q, Chen X D. Continuous determination of 12 elements in geochemical samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry and flame atomic absorption spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(1): 71–74.
- [16] 王松君, 常平, 王璞珺. ICP-AES 法测定方铅矿中多元素的方法研究 [J]. 分析试验室, 2007, 26(3): 39–42.
Wang S J, Chang P, Wang P J. Study on determination of multi elements in galena by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007, 26(3): 39–42.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 温宏利, 马生凤, 马新荣, 等. 王水溶样-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定铁铜铅锌硫化物矿石中8个元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 566–571.
Wen H L, Ma S F, Ma X R, et al. Simultaneous determination of 8 elemental components of Fe, Cu, Zn and Pb in sulfide ores by ICP-AES with aqua regia digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30 (5): 566 – 571.

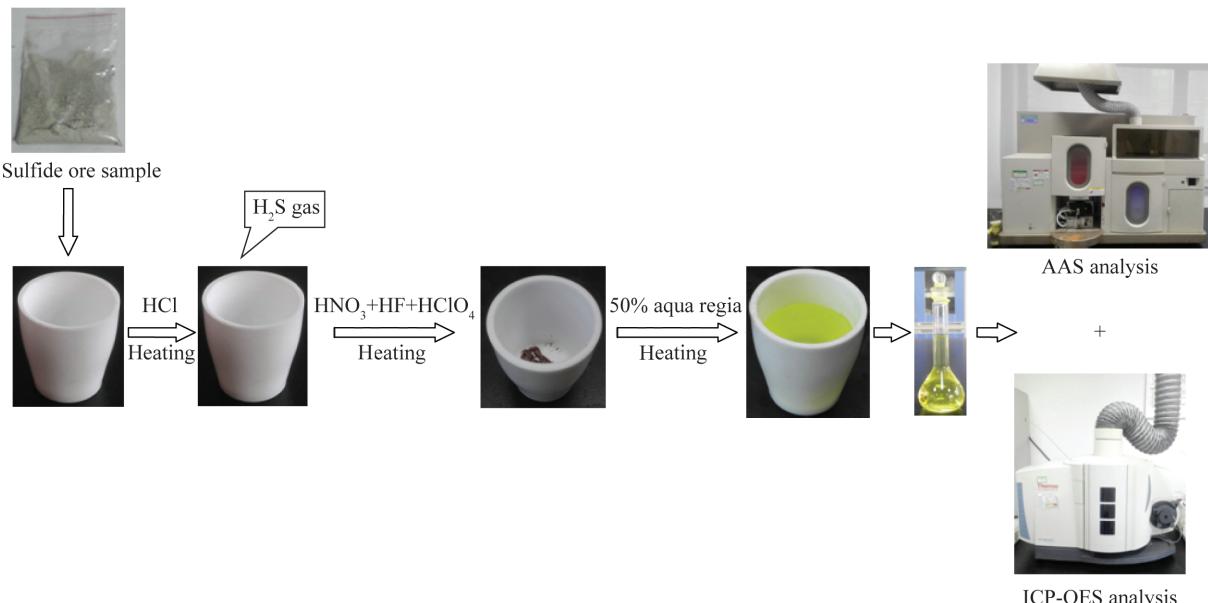
Determination of Silver, Copper, Lead and Zinc in Sulfide Ores by Flame Atomic Absorption Spectrometry and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry

HU Jian-ping, WANG Ri-zhong, DU Bao-hua, SHENG Di-bo, LUO Zhi-xiang

(Radionuclide Testing Center of Hunan Nuclear Geological Bureau, Changsha 410100, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Different experimental conditions are carried out on insoluble sulfide ores, including decomposition, re-decomposition medium and concentration, and spectral line.
- (2) For sulfide ores with high Ag and Pb, Ag and Pb are stable in the form of Ag(I)-Cl and Pb(II)-Cl complex in the 15% of aqua regia.
- (3) The detection limits of Ag, Cu, Pb and Zn by FAAS and ICP-OES are below 0.0090 μg/mL.



ABSTRACT

BACKGROUND: The transition metals copper, cobalt, nickel, zinc, lead and the noble metal elements (the platinum family elements gold, and silver) are highly enriched in sulfide minerals, especially in magmatic sulfides. Sulfides commonly form large ore deposits of industrial significance, which makes sulfide minerals of great economic value. There are many kinds of sulfide ores, and the contents of Ag, Cu, Pb and Zn in different types of sulfide ores vary. Some sulfide ores cannot be decomposed completely by strong acid and therefore precipitation forms, resulting in large errors and low precision.

OBJECTIVES: Investigate different digestion conditions in order to decompose, dissolved sulfide ores containing pyrite, galena and chalcopyrite.

METHODS: The sulfide ores are reacted with hydrochloric acid to remove the sulfur, and then digested by HNO_3 - HF - HClO_4 . Newly prepared aqua regia is used to further dissolve metals. The contents of silver, copper, lead and zinc in sulfide ores are determined by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES).

RESULTS: The results show that sulfide ores can be decomposed ideally using the proposed procedure, especially for sulfide ores with high contents of silver and lead. The contents of silver, copper, lead and zinc in sulfide ores can be determined accurately by both FAAS and ICP-OES with a relative error of two methods of less than $\pm 2.32\%$. The measured values are the same with the relative standard deviation ($\text{RSD}, n = 12$) less than 3.5%. The detection limit of the four elements is below 0.0090 $\mu\text{g}/\text{mL}$, lower than current published values.

CONCLUSIONS: This method can be used to obtain an ideal decomposition effect, especially for high content silver and lead sulfide ore samples.

KEY WORDS: sulfide ores; HNO_3 - HF - HClO_4 acid decomposition; aqua regia extraction; Flame Atomic Absorption Spectrometry; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry