碰撞池 - 电感耦合等离子质谱法测定镍矿中痕量银

姚玉玲,李刚,赵朝辉,易建春

(中国地质科学院矿产综合利用研究所,四川 成都 610041)

摘要:本文建立的硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸敞开酸溶可以完全溶解出镍矿中的银,测定时采用铑和 钢为双内标可有效校正非质谱干扰,优化碰撞池模式(KED)中氢气的流量可有效校正多原子离子对银的干扰。 方法检出限低至 0.05 μg/g,用镍矿石标准物质 GBW 07145、GBW 07147、GBW 07148 验证所建立的分析方法, 结果显示测定值与推荐值吻合,准确度 |LOG10(测定结果/标准值)|≤0.032,精密度 RSD ≤ 8%,该方法比目 前普遍采用的原子吸收光谱法检出限低、不需离子交换除杂、简单快速、准确度和精密度高,适合于大批量镍 矿石中痕量银的测定。

关键词:酸式溶解;碰撞池-电感耦合等离子质谱;镍矿;痕量银 doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.03.033

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 03-0205-06

目前测定银元素的方法主要有原子吸收光谱 法[1-3]、电感耦合等离子发射光谱法[4-6]、电弧发射 光谱法 [7-9] 等。但火焰原子吸收光谱法不能进行多 元素同时测定、灵敏度偏低、稳定性较差。电感 耦合等离子光谱法谱线复杂、易受到其他元素的 谱线干扰导致结果偏高。这两种方法的检出限都 偏高、而镍矿中镍含量普遍偏低、多数是 µg/g 级 水平、这两种方法都不能满足其测定要求。电弧 发射光谱法分析流程繁琐、对技术人员要求较高。 电感耦合等离子质谱 (ICP-MS) 仪器^[10] 因其具有 样品制备和进样简单、运行速度快、测定模式多样、 可多元素同时测定、精密度和灵敏度高、检出限 低而被广泛配备于各个实验室, 它完全能满足镍 矿品中银的测定。ICP-MS 采用标准模式 (STD) 测定银时结果不理想、原因在于银的两个同位素 ¹⁰⁷Ag 和 ¹⁰⁹Ag 都会受到多原子离子干扰, ⁸⁹Y¹⁸O、 ⁹¹Zr¹⁶O⁺ 和 ⁹¹Zr¹⁶OH⁺ 等 会 干 扰 ¹⁰⁷Ag, ⁹³Nb¹⁶O⁺、

⁹²Zr¹⁶OH⁺ 和 ⁹²Mo¹⁶OH⁺ 会干扰 ¹⁰⁹Ag。为此、许多 学者在干扰校正方面做了大量工作、张晔霞等[11] 采用酸式消解-银氨络合的方法使氨水与银离子产 生稳定银氨络合物的同时、将干扰元素以氢氧化 物形式沉淀下来,此法可有效去除干扰,但待测 溶液呈碱性、不利于仪器维护。刑智^[12]等用 P507 萃淋树脂交换柱吸附 Zr、Nb 等干扰元素、此法过 程较繁杂、用时较长、不适用于大批量样品的处 理。更多研究者采用干扰校正方程^[13-14]扣除干扰、 但此种方法会更多受到研究者主观影响、不同研 究者构建不同校正方程、偏差较大。而本文采用 ICP-MS 的碰撞模式(KED)、以氦气(He)作碰 撞气体,优化了碰撞气流量,保证在充分去除干 扰的基础上还具有良好的灵敏度。本方法干扰小、 灵敏度高、准确度和精密度良好、检出限低、简 单快速、可很好地满足镍矿中痕量银的测定。

收稿日期: 2021-01-26

基金项目:中国地质调查局公益性地质调查项目: 滇黔相邻区稀土资源基地综合地质调查 (DD20211236) 作者简介:姚玉玲 (1984-),女,工程师,主要从事矿山生态修复工作。

1 实验部分

1.1 主要仪器及工作条件

NexION350X 型电感耦合等离子体质谱仪(美 国 Thermo 公司),配备同心玻璃雾化室和动态反 应池。通过调试液和具体参数优化实验调整仪器各 项仪器参数,使仪器的灵敏度(cps)、分辨率、 氧化物产率(¹⁴⁰Ce¹⁶O/¹⁴⁰Ce)、双电荷产率(Ba²⁺/ Ba⁺)都达到较优水平。仪器工作条件见表 1。

	表 1 ICP-MS 工作参数
Table 1	Working parameters of ICP-MS

rubie i working parameters of fer wis					
工作参数	设定值	工作参数	设定值		
功率	1400 W	雾化器流速 (Ar)	1.0 L/min		
冷却气 (Ar)	16 L/min	进样泵速	30 r/min		
辅助气 (Ar)	1.0 L/min	进样冲洗时间	20 s		
碰撞气(He)	5.0 L/min	单个元素积分时间	10 s		
ø采样锥	1.1 mm	扫描方式	跳峰		
ø截取锥	0.7 mm				

1.2 主要试剂及标准物质

银标准储备溶液:1000 μg/mL(国家有色金 属及电子材料分析测试中心)。将银标准储备液 逐级稀释,配备成银标准曲线系列溶液,浓度分 别为(0.00、0.50、1.00、5.00、10.00、50.00)μg/L。

铼内标储备液:1000 μg/mL(国家有色金属 及电子材料分析测试中心)。

铟内标储备液: 1000 μg/mL(国家有色金属 及电子材料分析测试中心)。将铼和铟内标储备 液逐级稀释到 0.050 μg/mL 用作双内标溶液。

实验室所用硝酸、盐酸、氢氟酸和高氯酸均 为优级纯(西陇科学股份有限公司)。

超纯水: 经超纯水处理系统纯化, 电阻率大于 18 MΩ.cm。

镍矿石标准物质: GBW 07145、GBW 07146、 GBW 07147、GBW 07148、GBW 07149(地球物理 地球学勘察研究所)

1.3 样品处理方法

本实验采用四酸敞开酸溶的方法处理试样。

称取试料 0.2000 g (精确到 0.1 mg), 置于预先底 部滴水的聚四氟乙烯烧杯中,准确加入 5 mL 硝酸, 5 mL 盐酸, 5 mL 氢氟酸, 0.5 mL 高氯酸, 置于控 温电热板上 220℃溶至近干,取下冷却后,加入 1: 1 的盐酸 5 mL,再次置于控温电热板上 200℃煮至 微沸并保温 10 min,取下冷却,定容至于 25 mL 并摇匀。移取 2.0 mL 溶液至 10.0 mL 试管中,加 入 0.5 mL 盐酸,定容摇匀待测。随同试样做双空 白实验。

1.4 样品测定

ICP-MS 点 火 后 在 表 1 的 工 作 条 件 下 稳 定 30 min, 以配置好的 0.050 μg/mL 的 103 Rh 和 114 In 作双内标, 先测定标准工作溶液, 绘制工作曲线, 然后依次测定样品溶液。

2 结果与讨论

2.1 称样量的选择

由于镍矿中银的含量从零点几克吨到几十克 吨不等,为了使本方法适用范围更广泛,能更准确 地测定痕量 Ag,实验考察了称样量分别为0.0500、 0.1000、0.2000、0.5000 和 1.0000 时样品的溶解程 度和痕量银测定的准确性。结果证明,称样量低于 0.2000 g 时,不易准确测定银含量小于 0.10 μg/g 的 样品,称样量过大时,耗用的酸量加大,并且样 品不易溶解完全,结果偏低,综合考虑,选择的 称样量为 0.2000 g。

2.2 消解体系的选择

样品的消解是整个分析过程的第一步也是至 关重要的一步,样品没有消解完全,后面得出的 测定数据也是不准确的,但如果消解时引入过多 的盐分,则会给测定仪器带来较重负担,不利于 仪器的维护和保养,缩短仪器使用寿命,更重要 的是过多盐分会给银的测定带来较多干扰,难以 得出准确结果。样品的消解方法通常分为酸溶法 和碱熔法两大类,为优选出样品的较佳消解方案, 本文考察了四种不同的消解体系对样品溶解效果 的影响。将镍矿石标准物质 GBW 07145、GBW 07147、GBW 07149 分别按照以下四种方法进行消 解并测定,每个样品均做双样。

第一种: 王水浸提。准确称取 0.2000 g 样品 置于玻璃试管中,加入少许去离子水润湿,然后 再加入 1:1 的王水 5.0 mL 摇匀,放于预先加热的 水浴中加热 1.5 h,水浴期间摇动 2~3 次。水浴完 成后取下冷却,并用去离子水定容至 25 mL。待澄 清后用移液管准确移取 2.0~10 mL 试管中,用去 离子水定容摇匀待测。随同试样做双空白实验。

第二种:硝酸+氢氟酸+高氯酸敞开酸溶。 准确称取 0.2000 g 样品置于聚四氟乙烯坩埚中,加 入少量去离子水润湿,然后依次加入 5.0 mL 硝酸、 5.0 mL 氢氟酸和 0.5 mL 高氯酸,在恒温电热版上 220℃溶至近干,取下冷却后,加入 1:1 的盐酸溶 液 5.0 mL,再次置于恒温电热板上 200℃煮至微沸 并保温 10 min,取下冷却,定容至 25 mL。静置澄 清后用移液管准确移取 2.0 mL 至 10 mL 试管中, 加入 0.5 mL 盐酸并用去离子水定容摇匀待测。随 同试样做双空白实验。

第三种:硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸敞开 酸溶。具体方法见1.3样品预处理方法。随同试样 做双空白实验。 第四种:硝酸+氢氟酸高压密闭酸溶。准确称取 0.1000 g 样品于高压密闭罐配套的聚四氟乙烯 内罐中,用 2 ~ 3 滴去离子水润湿后,加入 1.0 mL 硝酸和 1.0 mL 氢氟酸,加盖置于外罐中,扣好卡 口并旋紧外罐,放置于 180℃的烘箱中溶解 24 h, 取出冷却。打开内罐,将溶液转移至 100 mL 聚四 氟乙烯坩埚中,加入 0.5 mL 高氯酸,置于恒温电 热版上 220℃溶至近干,取下冷却后,加入 1:1 的 盐酸溶液 5.0 mL,再次置于恒温电热板上 200℃煮 至微沸并保温 10 min,取下冷却,定容至 25 mL。 静置澄清后用移液管准确移取 2.0~10 mL 试管中, 加入 0.5 mL 盐酸并用去离子水定容摇匀待测。随 同试样做双空白实验。

第五种:过氧化钠+碳酸钠碱熔。准确称取 0.2000g样品,置于刚玉坩埚中,用塑料小勺加 入约 2.0g过氧化钠,用玻璃棒搅拌均匀,并在表 面均匀地铺上薄薄的一层碳酸钠,放入已升温至 750℃的马弗炉中,熔融 15 min,将样品由马弗炉 中取出稍冷,将坩埚转移至 250 mL 的烧杯中,用 20%的盐酸提取(用量约 80 mL),在电炉上将溶 液沸 2~3 min,取下冷却,定容至 100 mL 容量瓶 中并摇匀。用移液管准确移取 2.0~10 mL 试管中, 加入 0.5 mL 盐酸并用去离子水定容摇匀待测。随 同试样做双空白实验。所得结果见表 2。

Tuble 2 Effect of different disponation methods on the determination results of rig											
	世老店	王水浸提		三酸分解(敞口)		四酸分解(敞口)		密闭酸溶		碱熔	
标准物质名称	1世1子1日 />10 ⁻⁶	测定值	RE	测定值	RSD	测定值	RE	测定值	RSD	测定值	RE
	7 ~ 10	/×10 ⁻⁶	/%	/×10 ⁻⁶	/%	/×10 ⁻⁶	/%	/×10 ⁻⁶	/%	/×10 ⁻⁶	/%
GBW07145	0.56	0.42	25.00	0.51	8.93	0.52	7.14	0.53	5.36	0.71	28.79
GBW07147	1.1	0.85	22.73	1.02	7.27	1.04	5.45	1.03	6.36	1.31	19.09
GBW07149	15.2	12.3	19.08	14.5	4.61	14.91	1.97	14.85	2.30	16.3	7.24

表 2 消解方式对银测定结果的影响 Table 2 Effect of different dissolution methods on the determination results of Ag

结果表明,采用王水浸提时,不能完全将镍 矿石中的银提取,结果普遍偏低,在银含量较高 时尤其明显。采用过氧化钠和碳酸钠熔融时,能 将捏矿石中的银完全熔融,但两个因素致使银的 空白偏高:一是熔融时选用的刚玉坩埚不容易彻 底洗净,如果上次使用时样品中银含量较高,会 对下次熔融的样品产生污染;二是采用过氧化钠 熔融,容易引入过多的盐分,致使空白偏高。因 此这种消解方式对于较痕量的银不适用。硝酸+ 氢氟酸+高氯酸敞开酸溶对于痕量银溶解效果较 好,但对于较高含量或者成分稍复杂的样品溶解 效果不佳。硝酸+氢氟酸+高氯酸敞开酸溶和硝 酸+氢氟酸高压密闭酸溶都能将镍矿石中的银完 全溶出,但密闭酸溶耗时较长,溶解一次样品至 少需要2d时间,并且程序繁琐,在溶解后还需转 移赶除氢氟酸,耗费更多的人力,不利于一次性 处理大批量的样品。因此,综合考虑不同消解方 式的溶出率、空白高低和繁琐程度,最终采用硝 酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸敞开酸溶。

2.3 非质谱干扰校正

在 ICP-MS 的测定中、非质谱干扰一般分为 基体效应和物理效应。本实验样品经过氢氟酸处 理后高含量的硅已经被除去、但待测液中还是存 在一定含量的钙、镁、钾、钠、铝、铁等离子, 这些离子会产生基体干扰, 对测量信号呈现出抑 制或者增强的作用。另外,在分析测定过程中会 产生物理效应、这主要与溶液中的盐类在取样锥 孔处不断堆积有关,信号会随着盐类堆积而产生 漂移、进而对测定准确度和精密度产生影响。为 消除非质谱干扰,可采用控制含盐量和内标校正 的方法。一方面每次测定前需清洗椎体并在开机 后稳定 20 min 以后再测定样品,另一方面可采用 加入内标的方法对基体效应和测定信号的漂移进 行有效校正和补偿。选择内标元素的原则是丰度 大、待测溶液中不含有该元素、质量数与被测元 素相近、对被测元素不存在于扰。样品溶液中 Rh 和 In 的含量很低、并且质量数与银相近,对银的 测定不产生干扰、因此、选择¹⁰³Rh 和¹¹⁴In 作为 ICP-MS 测定银的内标元素。采用两种内标元素是 因为如果样品中含有其中一种内标元素、还可以 用另外一种内标元素进行校正、从而更能确保内

标校正的结果。本实验采用 0.050 μg/mL 的 ¹⁰³Rh 和 ¹¹⁴In 作为测定银的内标元素能够很好地校正基 体效应和信号漂移。

2.4 质谱干扰校正

银有¹⁰⁷Ag和¹⁰⁹Ag两种同位素,¹⁰⁷Ag在自 然界的丰度为51.35%,¹⁰⁹Ag在自然界的丰度为 48.65%,在丰度方面无明显差异,两者在实验测定 中灵敏度也无明显差异。但另外一方面,本文采用 硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸敞开酸溶处理样品,Y、 Mo、Zr等元素都能被完全或部分溶解,在样品测 定时,¹⁰⁷Ag会受到多原子离子⁸⁹Y¹⁸O、⁹¹Zr¹⁶O⁺和 ⁹¹Zr¹⁶OH⁺的干扰,¹⁰⁹Ag会受到⁹³Nb¹⁶O⁺、⁹²Zr¹⁶OH⁺ 和⁹²Mo¹⁶OH⁺的干扰,相对而言,¹⁰⁷Ag受到的干扰 比较单一,因此,测定时选用¹⁰⁷Ag。

但¹⁰⁷Ag还是会受到部分多原子离子的干扰, 为消除此种干扰,保证测定结果的准确性,本文 用空白溶液比较了¹⁰⁷Ag在STD模式和KED模式 下的背景响应值。结果表明,STD模式下¹⁰⁷Ag的 背景响应值是3124,KED模式下¹⁰⁷Ag的背景响 应值是365,采用STD模式得出的背景响应值比 KED高出一个数量级。这是因为在KED模式下, 通入氦气,⁸⁹Y¹⁸O、⁹¹Zr¹⁶O⁺和⁹¹Zr¹⁶OH⁺经过大量 的离子一分子碰撞后,多原子离子干扰转变成无 害的非干扰物质,对¹⁰⁷Ag的测定不产生或只产生 较少干扰。

采用 KED 模式进行分析时,影响分析状态 最重要的因素就是碰撞气流速,这直接决定了干 扰消除的能力和待测元素的灵敏度。碰撞气流速 过低则干扰消除效果不佳,反之,流速过高,在 干扰被消除的同时,待测元素离子受到碰撞的概 率也随之加大,从而导致测定灵敏度降低。本文 用空白溶液考察了氦气流速对¹⁰⁷Ag 背景等效浓度 (BEC)的影响,结果见图 1。

2.84



图 1 He 流量对背景等效浓度的影响 Fig.1 Influence of He flow rate on the BEC

结果表明,¹⁰⁷Ag的背景等效浓度随着氦气 流速的增大先减小后稳定,当氦气流速增大到 5.0 mL/min时,BEC降低到比较稳定的水平,因此, 选择氦气流速为 5.0 mL/min。

2.5 方法检出限

按照实验方法,测定 Ag 标准系列溶液,以质 量浓度为横坐标,以对应的信号强度为纵坐标绘 制标准曲线,并对全流程空白连续测定 11 次,根 据测定结果的 3 倍标准偏差得出方法的检出限为 0.05 μg/g,10 倍标准偏差得出方法的测定下限为 0.15 μg/g。检出限和测定下限都较低。

2.6 方法的准确度

按实验方法对镍矿石标准物质 GBW 07145、 GBW 07146、GBW 07147、GBW 07148、GBW 07149 进行分析,用 LOG10(测定结果/标准值) 衡量准确度,结果见表 3,准确度良好,可完全满 足镍矿石中痕量银的测定。

Table 3 Accuracy of the method					
样品名称	标准值	测定结果	LOG ₁₀ (测定结果 / 标准值)		
GBW 07145	0.56	0.521	0.032		
GBW 07146	0.75	0.778	0.016		
GBW 07147	1.1	1.043	0.024		
GBW 07148	9.3	9.427	0.006		
GBW 07149	15.2	14.927	0.008		

表 3 方法准确度

2.7 方法的精密度

选取镍矿石标准物质GBW 07145、GBW 07147、GBW 07149 分别同时溶解 12 份进行测定,计算方法的精密度,结果见表 4。

	表 4	万法精密度				
Table 4 Precision of the method						
	GBW 07145	GBW 07147	GBW 07149			
	0.535, 0.518,	1.142, 1.251,	14.832, 14.968			
测定值 /(μg·g ⁻¹)	0.539, 0.568,	1.073, 1.281,	15.387, 15.569			
	0.518, 0.589,	1.023, 1.125,	15.897, 14.358			
	0.554, 0.607,	1.032, 1.163,	14.879, 15.025			
	0.579, 0.542,	1.214, 1.081,	15.568, 15.248			
	0.557	1.173	14.985			

5.15

银的相对标准偏差小于 10%,精密度良好。 满足 DZT 0011-2015 地球化学普查规范 (1: 50000)中关于检出限的要求:含量在检出限三倍 以内需小于等于 40%,含量在检出限三倍以上需 小于等于 25%。

7.47

3 结 论

RSD/%

本方法采用硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸敞 开酸溶处理样品,能将镍矿石中的银完全溶解出 来,采用 ICP-MS 的 KED 模式测定,选用¹⁰³Rh 和¹¹⁴In 作双内标,优化碰撞气氦气的流量,既能 较好消除质谱和非质谱干扰,又能保证有较高的 灵敏度。本法溶解样品程序简单快速、避免了用 树脂交换等繁杂的方式去除离子干扰、检出限低、 准确度和灵敏度高,能为镍矿石样品中痕量银的 测定提供可靠的技术支撑。

参考文献:

[1] 郭晓瑞,孙启亮,张宏丽,等.高分辨连续光源原子 吸收光谱法测定铀铌铅多金属矿中痕量银[J].冶金分析,2019,39(9):1-7.

GUO X R, SUN Q L, ZHANG H L,et al. Determination of trace silver in uranium-niobium-lead polymetallic ore by high resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry [J].Metallurgical Analysis,2019,39(9):1-7.

[2] 邹雯雯, 邱春雷, 赵祖亮, 等. 微波消解-火焰原子吸收 光谱法测定铜精矿中银 [J]. 冶金分析, 2018,38(9):59-62.

ZOU W W, QIU C L, ZHAO Z L, et al. Determination of silver in copper concentrate by microwave digestionflame atomic absorption spectrometry [J].Metallurgical Analysis,2018,38(9):59-62.

[3] 赵学沛. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定痕量银

ZHAO X P. Determination of trace amounts of silver by microwave digestion graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Acta Petrologica Et Mineralogi ca,2019,38(2):254-258.

[4] 赵庆建,岳春雷,郭兵,等.微波消解一电感耦合 等离子体发射光谱测定铜精矿中的银[J].分析科学学 报,2017,33(4):582-584.

ZHAO Q J, YUE C L, GUO B, et al. Determination of silver in copper concentrates by microwave digestion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J].Journal of Analytical Science,2017,33(4):582-584.

[5] 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 J P, WANG R Z, DU B H,et al. Determination of silver, copper, lead and zinc in sulfide ores by flame atomic absorption spectrometry and inductively and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J],Rock and mineral Analysis,2018,37(4):388-395.

[6] 隆英兰, 王景凤, 韩俊丽, 等. 电感耦合等离子体原子发 射光谱法同时测定多金属矿石中铜、铅、锌、银. 化学分 析计量, 2020, 29(6):38-41.

LONG Y L, WANG J F, HAN J L, et al. Simultaneous determination of copper, lead, zinc and silver in polymetallic ores by inductively coupled plasmaatomic emission spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2018, 37(4): 388-395.

[7] 孙中华,章志仁,毛英,等.电弧蒸馏光谱法测定化探样 品中痕量银锡铅硼镓 [J]. 岩矿测试,2004,23(2):153-156

SUN Z H, ZHANG Z R, MAO Y, et al. Determination of trace amount if silver, tin, lead, boron and gallium in geochemical exploration samples by electric arc distillation-emission spectrometry [J].Rock and mineral Analysis,2004,23(2):153-156 [8] 张雪梅,张勤.发射光谱法测定勘察地球化学样品中银 硼锡钼铅 [J]. 岩矿测试,2006,25(4):323-326.

ZHANG X M, ZHANG Q. Determination of silver, boron, tin, molybdenum and lead in geochemical exploration samples by emission spectrometry[J].Rock and mineral Analysis,2006,25(4):323-326.

[9] 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锡硼[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.

[10] 杨小丽,张勤,邹棣华,等.硫酸溶样电感耦合等离子体质谱法测定岩石样品中的锗[J].矿产综合利用,2016(4):78-80.

YANG X L, ZHANG Q, ZOU D H,et al. Partial dissolution determination of germanium in rock samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J].Multipurpose Utilization of Mineral Resources.2016(4):78-80.

[11] 张晔霞,陈秀梅.酸式消解一银氨络合一ICPMS 测定 土壤及沉积物中的银 [J].四川环境,2020,39(3):14-18.

ZHANG Y X, CHEN X M. Determination of silver in soil and sediment by acid digestion-silver ammonia complexation-ICP-MS[J].Sichuan Environment,2020,39(3):14-18.

[12] 刑智,漆亮.P507 萃淋树脂分离一电感耦合等离子质 谱法快速测定化探样品中的银[J]. 岩矿测试,2013,32(3):398-401.

XING Z, QI L .Separation with P507 levextrel resin for rapid determination of Ag in geochemical exploration samples by ICP-MS [J].Rock and mineral Analysis,2013,32(3):398-401.

[13] 薛志伟, 乔宁强, 朱晓贤, 等.ICP-MS 测定土壤和水系 沉积物中的微量银 [J]. 中国测试, 2015, 41 (3):51-54.

XUE Z W, QIAO N Q, ZHU X X, et al. Determination of trace silver in soil and water sediments by ICP-MS [J].China Measurement & Test,2015,41(3):51-54.

[14] 史军.电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)测定岩石、土壤、 水系沉积物中的微量银 [J]. 当代化工,2013,42(4):526-529.

SHI J. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) Determination of Trace Silver in Rocks, Soils, and Water System Sediments [J]. Contemporary Chemical Industry, 2013, 42(4): 526-529.

(下转至 204 页)

Resources, 2019(1):34-38.

[5] ZHU Z M, TAN H Q, LIU Y D, et al. Multiple episodes of mineralization revealed by Re-Os molybdenite geochronology in the Lala Fe-Cu deposit, SW China[J]. Mineralium Deposita, 2018, 53(3): 311-322

[6] 胡盘金, 郑永兴, 宁继来, 等. 含砷硫化铜矿浮选除砷研

究进展 [J]. 矿产综合利用, 2020(5):45-51.

HU P J, ZHENG Y X, NING J L, et al. Research progress of arsenic removal from arsenic bearing copper sulphide ore by flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2020(5):45-51.

Process Mineralogy of the Hongnipo Copper Deposit in Huili County, Sichuan

Chen Liang¹, Liu Fuquan¹, Qian Yongchao¹, Liu Feiyan², Zhu Zhimin² (1. Liangshan Mining Ltd., Co., Huili, Sichuan, China;

2. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The Hongnipo deposit is one of the largest copper depoisits in the the Kangdian copper belt, southwest China. This deposit contains not only copper, but also considerable economic amount of Co-Mo-Fe. Through systematic study on process mineralogy, we determine that (a) the main copper mineral is chalcopyrite and the chalcopyrite dominantly distributes in ores as xenomorphic granular or aggregates, (b) the cobalt is mainly hosted in pyrite with less cobaltite, (c) the molybdenum is mainly hosted in molybdenite, but the concentration of molybdenite is too low to recover economically, and (d) the ore has some amount of magnetite.

Keywords: Chalcopyrite; Process mineralogy; Hongnipo copper deposit

(上接210页)

Determination of Trace Silver in Nickel Ore by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Collision Cell Technology

Yao Yuling, Li Gang, Zhao Chaohui, Yi Jianchun

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The open acid solution of nitric acid+hydrochloric acid+hydrofluoric acid+perchloric acid established in this paper can completely dissolve silver in nickel ore. The use of rhodium and indium as dual internal standards in the determination can effectively correct non-mass spectral interference. Optimizing the flow rate of helium in the collision cell mode(KED) can effectively correct the interference of polyatomic ions on silver. The detection limit of the method was $0.05 \,\mu g/g$. The established analytical method was used to verify with the standard nickel ores(GBW07145, GBW07147, GBW07148). The result showed that the measured values were consistent with the recommended values. The accuracy LOG₁₀(determination result/ standard value) ≤ 0.032 , precision RSD $\leq 8\%$, this method does not require ion exchange to remove impurities, simple and fast, has high accuracy and precision and suitable for detecting considerable trace amounts of silver in nickel ore.

Keywords: Acid dissolution; Collision cell-inductively coupled plasma mass spectrometry; Nickel ore; Trace silver