

文章编号: 0254-5357(2015)04-0442-06

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.04.011

酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法测定密西西比型铅锌矿床矿石中的铅

卢彦, 冯勇, 李刚, 刘卫
(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 中国地质调查局金属矿产资源综合利用研究中心, 四川 成都 610041)

摘要: 密西西比型(MVT)铅锌矿床的主要矿物有方铅石、闪锌矿,常伴生有重晶石、萤石等矿物,使得MVT型矿石在酸处理过程中易生成不溶于水和酸的硫酸铅钡复盐,故而检测矿样中铅的含量偏低。本文建立了采用盐酸-硝酸-氢氟酸体系酸溶分解MVT型矿石,电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定铅含量的分析方法。实验比较了盐酸-硝酸-氢氟酸、盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸、盐酸-硝酸-硫酸三种酸溶体系的溶样效果,并通过X射线衍射论证了方法的可行性。结果表明,盐酸-硝酸-氢氟酸体系克服了复盐硫酸铅钡和硫酸铅沉淀的生成,适量的氢氟酸促进了 $PbSO_4$ 的溶解,X射线衍射表征也表明此种酸溶体系的沉淀中不含有 $PbSO_4$,可更彻底地分解MVT型矿石。本方法精密度(RSD)为0.3%~0.6%,实际样品的加标回收率为96.0%~99.2%,铅的最佳检测范围在0.01%~20.0%。

关键词: 密西西比型铅锌矿床; 铅; 硫酸钡; 硫酸铅钡复盐; 盐酸-硝酸-氢氟酸酸溶; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: O657.31; O614.433 文献标识码: B

密西西比河谷式(MVT)铅锌矿床是全球重要的铅锌矿床类型之一,典型的代表矿床位于美国密西西比河中上游流域。MVT矿床的主要金属矿物有方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、白铁矿等,非金属矿物除了方解石、白云石、石英等,常含有重晶石和萤石,有时重晶石和萤石成为重要的矿石矿物^[1-2],因而具有很高的经济价值。MVT型矿床在我国有很大的储量,目前已在四川、云南、贵州等地探明矿床80余处^[3-4]。

使用容量法等传统分析方法处理MVT型矿石时,因为硫酸钡的存在,铅的测试结果往往低于真实值。这一问题在国际标准ISO 13545—2000^[5]中亦有证实,当钡含量大于1%时,对铅的检测已经有一定的影响了。容量法中,含铅矿物通常经盐酸-硝酸-氢氟酸-硫酸-氢溴酸处理^[6],先生成硫酸铅沉淀,再将硫酸铅沉淀溶解在乙酸钠-乙酸缓冲溶液中进行滴定分析。硫酸铅和硫酸钡是同构晶体^[7],两者的晶格半径分别为0.132 nm和0.143 nm^[8],用酸溶法处理MVT型矿石时,易生成稳定

的、不易溶于乙酸盐缓冲溶液的硫酸铅钡复盐。当Ba/Pb比值(质量比)等于0.1时,铅在乙酸盐溶液中的溶出率为94.5%;Ba/Pb增至0.5时,溶出率为75%;Ba/Pb增至2时,溶出率仅为19.5%;当Ba/Pb=10时,铅就不能被乙酸盐缓冲溶液所提取^[9],这一现象严重影响了铅的检测结果。也曾有应用极谱法测试含硫酸钡矿样中的铅^[9-10],样品处理时加入氯化钠可减弱铅与钡共沉淀的现象,但是因为汞的剧毒性,目前该类方法的使用已经大大减少。因此,MVT型矿床中铅的测试方法研究仍是迫切需要且极具经济效益的课题。

近年来,已有采用不同方法测定重晶石中铅含量的相关报道,如微波消解-原子吸收光谱法^[11]、高压浸取-火焰原子吸收光谱法^[12]等,但是只适用于检测铅含量小于1%的样品。也有针对不同种类样品中微量、痕量铅测定的报道,如土壤样品^[13]、生物样品^[14]、海水^[15]以及部分矿石样品^[16-17],可是样品的种类和MVT型矿石不匹配,参考价值有限。

应用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定含重晶石的银铅矿中的铅已有报道^[18],但是经过碱融处理的样品溶液中盐类浓度过高,易使常规的雾化器堵塞;同时大量基体的存在也可能使铅的测试信号受到不同程度的影响。相比之下,酸溶法处理岩石样品具有基体引入少、对仪器测定干扰小的优点,本文亦尝试采用酸溶法对 MVT 型铅锌矿进行处理,经反复实验探索,发现盐酸-硝酸-氢氟酸体系能很好地分解该类样品,同时亦可有效地避免因硫酸铅钡复盐的生成而导致铅的检测结果偏低的问题,配合 ICP-OES 可准确测定 MVT 型矿石中含量在万分之几到百分之十几之间的铅。X 射线衍射仪表征结果也进一步证实该方法的可行性。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

8300DV 电感耦合等离子体发射光谱(美国 PerkinElmer 公司)。优化后的 ICP-OES 测试条件为:射频功率 1300 W,铅的分析波长 220.353 nm,雾化气(氩气)流量 0.8 L/min,辅助气(氩气)流量 0.2 L/min,等离子体气(氩气)流量 15 L/min。

所有的化学试剂均为优级纯。硝酸、盐酸、氢氟酸、硫酸以及高氯酸购于成都科龙有限公司。实验中使用经过 Milli-Q Integral 净水设备处理的去离子水(电阻率为 18.2 MΩ·cm)。

1.2 样品制备

铅标准物质(GBW07167)和铅标准储备液(1000 mg/L)购于中国计量科学研究院。重晶石(99.998%,微量金属级)购于美国 Aldrich 公司。

我国尚无相关 MVT 型矿石的标准物质,故混合不同比例的铅精矿标准物质 GBW07167 和重晶石来配制实验所需的类 MVT 型矿样(见表 1)。铅精矿标准物质 GBW07167 中 Pb 元素含量为 57.10%,Ba 元素未定值且未检出。

表 1 不同比例的类 MVT 型样品

Table 1 The similar MVT samples

样品 编号	自制样品中标准物质的质量(g)		自制样品中 Pb 含量(%)	自制样品中 Ba 和 Pb 质量比 (Ba/Pb)
	重晶石	铅精矿 标准物质 (GBW07167)		
样品 1	4.500	0.500	5.71	9.27
样品 2	4.000	1.000	11.42	4.12
样品 3	3.500	1.500	17.13	2.40

1.3 实验方法

称取 0.1000 g 样品于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,依次加入 10 mL 硝酸、5 mL 盐酸和 1 mL 氢氟酸。在高温电热板上(温度约 350℃)加热至杯中液体约 5 mL 时,加入 5 mL 硝酸,继续加热到残留液体积约 5 mL。用少量去离子水清洗烧杯壁后加入 5 mL 硝酸,加热至沸腾,冷却。用去离子水定容至 100 mL,摇匀,静置;分取 5 mL 上清液,加入 5 mL 硝酸,去离子水定容至 100 mL,ICP-OES 待测。

2 结果与讨论

2.1 三种不同酸溶体系分析方法的比较

2.1.1 三种不同酸溶体系中 Pb 的测定结果比较

实验中比较了优化的实验方法与常规的酸溶方法以及 EDTA 容量提供的实验数据,具体分析如下。

取第一份 1.2 节中自制样品 0.1000 g 于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,采用 1.3 节中实验提供的盐酸-硝酸-氢氟酸体系处理样品,ICP-OES 测试;另取第二份样品 0.1000 g 于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸四酸体系^[19]处理样品,ICP-OES 测试;再取第三份样品 0.1000 g,参考 EDTA 容量法(采用盐酸-硝酸-硫酸体系)^[5]处理样品。

如表 2 测定结果所示,经四酸体系处理的样品中铅的含量低于理论值;且高氯酸冒烟时间越长,铅的测定结果和理论值相差越远。采用 EDTA 容量法进行测定时,使用盐酸-硝酸-硫酸体系溶矿,这一情况甚至比盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸溶样体系更糟糕,生成了大量的硫酸铅钡复盐;即使加入大量的乙酸-乙酸钠缓冲溶液后,经过长时间加热、煮沸,也不能使硫酸铅钡复盐溶解。类 MVT 矿样中铅的测定结果远低于理论值,并且铅含量越高,测定结果的绝对偏差增大,但相对偏差相对一致或无明显规律。而经盐酸-硝酸-氢氟酸处理的类 MVT 矿样中铅的测定结果接近理论值,相对偏差很小。

2.1.2 X 射线衍射法验证盐酸-硝酸-氢氟酸溶样方法的有效性

另取 1、2、3 号样品,参照 1.3 节的实验方法对样品进行处理至加热到残留液体约 5 mL 时,稍冷却,然后加入 50% 的硫酸 20 mL 后,后续操作同 EDTA 容量法^[9],获得 1、2、3 号样品的铅滴定分析结果分别为 5.68%、11.44%、17.15%。尽管三个样品的 Ba/Pb 值都大于 2,甚至 1 号样品的 Ba/Pb

值接近 10,但是经盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸法处理后,无论是采用 ICP - OES 法还是采用 EDTA 容量法分析的三个样品中铅的测定值都与理论值接近。可见,在盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸酸溶体系中钡的含量高低对铅的检测结果影响甚少。

表 2 三种酸溶方法分解样品的比较

Table 2 A comparison of the analytical results of Pb in ore samples decomposed by three acid digestion systems

样品 编号	Pb 的测定值(%)			Pb 的理论值 (%)
	盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸体系	盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸体系	EDTA 容量法 (盐酸 - 硝酸 - 硫酸体系)	
样品 1	5.66	4.77	3.83	5.71
	5.71	3.24	3.00	
	5.68	4.00	3.69	
样品 2	11.37	9.20	9.85	11.42
	11.38	8.25	7.33	
	11.35	7.21	5.21	
样品 3	17.07	16.11	12.98	17.13
	17.03	15.32	11.01	
	17.10	14.58	8.37	

收集盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸和盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸两种方法处理 MVT 型矿石后所产生的白色沉淀,过滤,去离子水多次洗涤,干燥器中室温干燥数天;进行 X 射线衍射表征。如图 1 所示,经盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸处理的样品所生成的沉淀仅可见 BaSO₄的衍射数据(图 1 曲线 a)。而经盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸处理的样品所生成的沉淀中不但有 BaSO₄和 PbSO₄存在,而且还有硫酸铅钡复盐 (BaPb)(SO₄)₂(图 1 曲线 b)。尽管硫酸铅钡复盐的含量不高,但是在图 1 的插图中仍有可辨认的硫酸铅钡复盐的小峰在 *d* = 3.5450 nm、3.41160 nm、3.28610 nm 以及 2.03160 nm 处出现。

实验证实,用盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸或 EDTA 容量法分析 MVT 型矿石时,不但有 PbSO₄沉淀出现,还有不溶于水和酸的硫酸铅钡复盐生成;随着冒烟时间的增加,生成的 PbSO₄和硫酸铅钡复盐越多,致使类 MVT 型矿石中铅的测试结果远低于真实值。相比之下,盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸酸溶体系是一种可行的处理 MVT 型矿石的方法。

2.2 盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸体系中氢氟酸对硫酸铅的溶解作用和用量

2.2.1 氢氟酸的溶解作用

盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸体系处理类 MVT 型矿样时,铅的分析结果不偏低可能与氢氟酸的作用有很

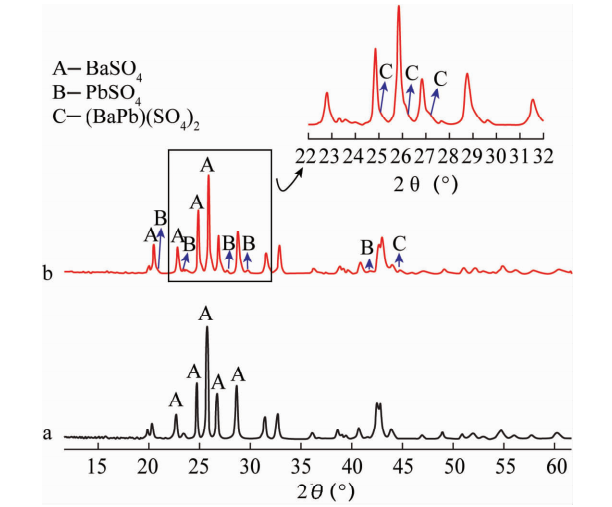


图 1 白色沉淀的 X 射线衍射图谱。曲线 a 和 b 分别是盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸和盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸体系生成的沉淀,右上角的插图是曲线 b 的放大图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of white precipitates generated in acid digestion. Curve a and b were acid digestion of HCl-HNO₃-HF and HCl-HNO₃-HF-HClO₄, respectively. The inset showed an enlarged portion of curve b

大关系,据推测氢氟酸的引入一方面使类 MVT 型样品的酸溶处理程度更为彻底,另一方面也促进了 PbSO₄在溶液中的溶解,这一现象从 PbSO₄的溶解度实验中也得到了进一步证实。

分别取含有 5.00、10.00 和 20.00 mg 铅的标准溶液于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 50% 的硫酸 1 mL 后,参考 1.3 节的方法处理样品,ICP - OES 测试。如表 3 分析结果所示,5、10 和 20 mg 铅的测定平均值与实际值接近,相对偏差在 0.33% ~ 0.81% 之间。另取含有 5.00、10.00 和 20.00 mg 铅的铅标准溶液于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 1 mL 50% 的硫酸后,依次加入 10 mL 硝酸和 5 mL 盐酸,在高温电热板(温度约 350℃)上加热至杯中残留液体约 5 mL 时,再参考 1.3 节的后续方法处理溶液,铅的测试值较真实值有所降低,分别为 4.58、9.21、19.20 mg,这说明有氢氟酸存在时,酸溶体系对 PbSO₄的溶解效果更好。

表 3 PbSO₄的溶解度实验

Pb 的含量(mg)								相对偏差 (%)
6 次分次测定值						测定平均值	真实值	
5.08	5.00	4.99	5.03	5.02	4.96	5.01	5.00	0.81
9.94	10.07	10.04	10.10	9.97	9.91	10.00	10.00	0.76
19.92	19.93	20.05	20.01	19.95	20.98	20.14	20.00	0.33

2.2.2 氢氟酸用量的影响

研究中发现,氢氟酸的用量对实验的结果有很大影响。本实验使用 3 号样品对氢氟酸的用量进行了考察。当氢氟酸用量大于 1 mL 时,样品中铅的测定值为 17.09% ± 0.10%,接近真实值 17.13%;当氢氟酸用量小于 1 mL 时,铅的测定值低于真实值;而当氢氟酸用量的减少到 0.5mL 时,铅的测定值为 12.20%,显著低于真实值,这可能与氢氟酸用量太少致使样品没有分解完全有关。

当氢氟酸用量为 1 mL 时,离子色谱法对样品溶液中残留氢氟酸的检测结果显示:100 mL 的十倍稀释液中氟离子的残留量为 1.38 mg,100 mL 原液中氟离子的总残留仅为 13.8 mg,对 ICP-OES 仪器的石英进样系统(如雾化器、雾化室)和矩管的腐蚀作用甚小。氢氟酸有很强的腐蚀性和渗透性,残留量高时不但对仪器有很强的腐蚀,同

时还对实验操作人员的健康有很大影响。研究显示将氢氟酸的用量控制在 1 mL 时是理想的实验条件。

2.3 方法检出限、精密度和加标回收率

实验中使用的标准曲线系列为 0.50、5.00、10.00、25.00 mg/L,相关系数为 0.9999;仪器的检出限为 0.01 mg/L,定量限为 0.05 mg/L。

选择 1、2、3 号类 MVT 型样品,分别称取 10 份平行样品,按照 1.3 节的方法进行重复性精度实验,测试结果列于表 4,相对标准偏差(RSD, $n = 10$)小于 1%,精密度良好。另取四川省甘孜州白玉呷村地区的 MVT 型铅锌矿石的原矿以及两个选矿样品进行了加标回收实验,测试结果列于表 4,铅的加标回收率在 96.0% ~ 99.2% 之间。研究中还进一步发现,使用该方法测定 MVT 型矿石中铅的最佳含量范围在 0.01% ~ 20.0% 之间。

表 4 方法精密度和回收率实验

Table 4 Precision and recovery tests of the method

样品 编号	精密度实验								样品 名称	回收率实验			
	Pb 含量 10 次测量值 (%)					Pb 含量平均 测量值 (%)	Pb 含量参 考值 (%)	RSD (%)		加标前 Pb 含量 (%)	加标后 Pb 含量 (%)	Pb 加标量 (mg)	回收率 (%)
样品 1	5.64	5.73	5.70	5.62	5.66	5.69	5.71	0.6	原矿	4.11	5.07	1.00	96.0
	5.69	5.70	5.70	5.68	5.74						9.03	5.00	98.4
样品 2	11.36	11.40	11.45	11.40	11.43	11.41	11.42	0.3	精矿	18.90	19.86	1.00	96.0
	11.39	11.37	11.46	11.44	11.37						23.78	5.00	97.6
样品 3	17.05	17.10	17.08	17.16	17.15	17.11	17.13	0.3	尾矿	0.59	1.56	1.00	97.0
	17.17	17.09	17.01	17.14	17.18						5.55	5.00	99.2

注:原矿中各主要元素的含量:Pb=4.11%, Zn=6.44%, TFe=5.50%, S=10.08%, BaO=7.59%, SiO₂=41.07%, Al₂O₃=6.02%。

3 结论

由于 MVT 型矿石中硫酸钡的存在,准确地测定其中铅的含量一直是具有挑战意义的课题。本文建立的盐酸-硝酸-氢氟酸溶样-ICP-OES 分析方法是一种快速、简单、准确的测定 MVT 型矿石中铅含量的方法,采用的酸溶体系克服了复盐硫酸铅钡的形成和硫酸铅沉淀的生成,使得铅的测定结果和真实值一致,相关的 X 射线衍射表征工作也证实了该方法的可行性。

该方法可准确定量 MVT 型矿石中含量范围在 0.01% ~ 20.0% 之间的铅,具有很强的经济效益和实用意义,可为 MVT 型矿石中铅含量的分析测试提供有意义的数据。

4 参考文献

[1] Paradis S, Hannigan P, Dewing K. Mineral Deposits of Canada: A Synthesis of Major Deposit—Types, District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces, and Exploration Methods; Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication [R]. 2007:185–203.

[2] Leach D L, Sangster D F, Kelley K D, et al. Sediment-hosted Lead-Zinc Deposits: A Global Perspective [R]// Economic Geology 100th Anniversary Volume. Society of Economic Geologists, 2005:561–607.

[3] 周朝宪, 魏春生, 叶造军. 密西西比河谷型铅锌矿床 [J]. 地质地球化学, 1997, 1(1): 65–75.

Zhou C X, Wei C S, Ye Z J. The Mississippi Valley-type Lead-Zinc Deposits [J]. Geology-Geochemistry, 1997, 1(1): 65–75.

- [4] Wu Y, Wang Y D, Zhang C Q, et al. The Mississippi Valley-type Lead-Zinc Deposits along the Southwest Margin of the Yangtze Block, China[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2014, 88(2): 221–222.
- [5] ISO 13545—2000, Lead Sulfide Concentrates—Determination of Lead Content—EDTA Titration Method after Acid Digestion[S].
- [6] Donaldson E M. An Evaluation of Four Titrimetric Methods for the Determination of Lead in Ores[J]. *Talanta*, 1976, 23: 163–171.
- [7] González A F, Pedreira V B, Prieto M. Crystallization of Zoned (Ba, Pb) SO₄ Single Crystals from Aqueous Solutions in Silica Gel[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310: 4616–4622.
- [8] Sinha B C, Roy S K. Separation of Lead Sulphate from Barium Sulphate in Their Determination in Glass[J]. *Talanta*, 1975, 22: 763–765.
- [9] 岩石矿物分析编委会编著. 岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M]. 北京:地质出版社, 2011: 58–66.
The Edition Commission of Rock and Mineral Analysis. *Rock and Mineral Analysis (the Fourth Edition, Vol. 3)* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 58–66.
- [10] Bush E L. The Polarographic Determination of Copper, Cadmium, Thallium, Lead, Tellurium and Iron in Selenium[J]. *Analyst*, 1963, 88: 614–617.
- [11] 韦小玲, 黄玉龙, 贺大鹏, 等. 微波消解样品—火焰原子吸收光谱法测定重晶石中铅[J]. *理化检验(化学分册)*, 2008, 44(12): 1199–1203.
Wei X L, Huang Y L, He D P, et al. FAAS Determination of Lead in Barite with Microwave Assisted Sample Digestion[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Chemical Analysis)*, 2008, 44(12): 1199–1203.
- [12] 李向欣, 龚琦, 莫利书. 高压浸取—火焰原子吸收光谱法测定重晶石中铅[J]. *理化检验(化学分册)*, 2004, 40(6): 343–344.
Li X X, Gong Q, Mo L S. FAAS Determination of Lead in Barite by Extraction with Aqua Regia under Pressure[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Chemical Analysis)*, 2004, 40(6): 343–344.
- [13] 鲁照玲, 胡红云, 姚洪. 土壤中重金属元素电感耦合等离子体质谱定量分析方法的研究[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(2): 241–246.
Lu Z L, Hu H Y, Yao H. Study on Quantitative Analysis Method for Several Heavy Metals in Soil Sample by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(2): 241–246.
- [14] 刘洪青, 孙月婷, 时晓露, 等. 微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中14个微量元素[J]. *岩矿测试*, 2008, 27(6): 427–430.
Liu H Q, Sun Y T, Shi X L, et al. Determination of 14 Micro-amount of Elements in Biological Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Microwave Digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2008, 27(6): 427–430.
- [15] 李锦霞. 质谱同位素稀释法用于海水痕量铅、镉和锌的分析及其前处理研究[J]. *海洋学报*, 1988, 10(2): 172–177.
Li J X. Isotope Mass Spectrometry Used in Seawater Analysis of Trace Concentrations of Lead, Cadmium, Zinc and Its Preparation Technology[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 1988, 10(2): 172–177.
- [16] 陈贺海, 鲍惠君, 付冉冉, 等. 微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中铬、镉、汞、铅[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(2): 234–240.
Chen H H, Bao H J, Fu R R, et al. Determination of Cr, As, Cd, Hg and Pb in Iron Ores Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Microwave Digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(2): 234–240.
- [17] 邵坤, 何启生, 陈开旭, 等. 密闭溶样—电感耦合等离子体质谱法测定煅烧高岭土中微量重金属元素[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(1): 43–46.
Sao K, He Q S, Chen K X, et al. Determination of Trace Heavy Metal Elements in Caclined Kaoline by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Pressurized Acid Digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(1): 43–46.
- [18] 罗磊, 付胜波, 肖洁, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定含重晶石的银铅矿石中的铅[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(2): 203–207.
Luo L, Fu S B, Xiao J, et al. Determination of Lead in Argentalium Ores Containing Barite by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(2): 203–207.
- [19] 崔德松. 电感耦合等离子体发射光谱法测定重晶石矿石中的Cu、Pb、Zn[J]. *计量与测试技术*, 2009, 36(11): 12–14.
Cui D S. The Determination of Cu, Pb and Zn in Barite Ore by ICP-AES[J]. *Metrology & Measurement Technique*, 2009, 36(11): 12–14.

Determination of Lead in Mississippi Valley-type Ore by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry after Acid Digestion

LU Yan , FENG Yong , LI Gang , LIU Wei

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources , Chinese Academy of Geological Sciences ,
Research Center of Multipurpose Utilization of Metal Mineral Resources , China Geological Survey ,
Chengdu 610041 , China)

Abstract: The main metal minerals in the Mississippi Valley-type (MVT) Pb-Zn deposit are galena and sphalerite. The associated barite and fluorite in the MVT ores can result in the formation of barium sulfate during acid digestion, leading to the determined Pb contents being lower than the real values. In this study, MVT ores are digested by hydrochloric acid-nitric acid-hydrofluoric acid (HCl-HNO₃-HF) and then the Pb contents are determined by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). Digestion effects of HCl-HNO₃-HF, HCl-HNO₃-HF-HClO₄ and HCl-HNO₃-H₂SO₄, are investigated by X-ray Diffraction (XRD). Experimental results show that HCl-HNO₃-HF can prevent the formation of the mixed sulfate (Ba,Pb)SO₄, and the appropriate amount of HF can promote the dissolution of PbSO₄. XRD analyses also show that no PbSO₄ remained in precipitation. The precision (RSD) ranges from 0.3% to 0.7%. Recoveries by the standard addition method range from 96.0% to 99.2%. The best detection range of lead in MVT ore samples was 0.01% -20.0% (m/m).

Key words: Mississippi-valley-type lead-zinc deposit; lead; barium sulfate; mixed sulphate (Ba, Pb) SO₄; hydrochloric acid-nitrate acid-hydrofluoric acid digestion system; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry