

文章编号: 0254 - 5357(2014)02 - 0203 - 05

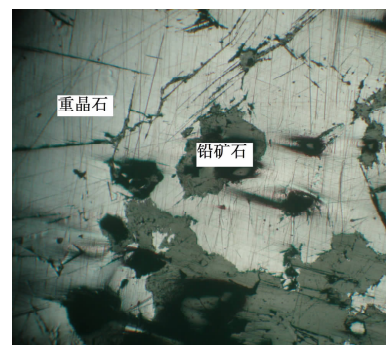
电感耦合等离子体发射光谱法测定含重晶石的银铅矿中的铅

罗磊¹, 付胜波¹, 肖洁^{1,2}, 魏灵巧^{1,2}, 戴伟峰¹, 丁晓晓¹

(1. 湖北省地矿局鄂东北实验室, 湖北 孝感 432000;

2. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 测定银铅矿中的铅, 常规分解方法是采用酸溶法(王水和四酸)处理样品。当银铅矿中重晶石含量为40%~80%时, 酸溶法不能完全分解样品, 造成铅的测定结果偏低; 且样品中大量硫酸钡的存在易与铅生成铅钡复盐沉淀而影响铅的准确测定。本文采用过氧化钠碱熔法分解样品, 在试液中加入氯化钡, 应用电感耦合等离子体发射光谱法测定重晶石含量高的银铅矿中铅的含量, 通过优化取样量与稀释倍数等参数, 配合高盐雾化器的使用有效避免了基体干扰。方法检出限为0.013%, 相对标准偏差(RSD)为1.1%~1.6%, 回收率为97.9%~102.9%, 标准样品的测定结果可靠。本法采用过氧化钠碱熔, 可完全彻底地分解样品; 氯化钡的加入使重晶石含量



高的银铅矿样品中硫酸钡对铅的干扰被消除, 而对不含重晶石的铅矿样品中铅的测定无影响。本法解决了银铅矿与高含量重晶石共生时样品难分解的问题, 同时解决了硫酸钡干扰测定铅的问题。

关键词: 银铅矿; 铅; 重晶石; 过氧化钠碱熔; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: O614.433; P578.71; O657.31

文献标识码: A

为了准确测定铅矿石中的Pb, 需要针对不同的含量水平, 结合不同的分析技术进行测定。普通铅矿中Pb的消解方法有酸溶和碱熔两种, 酸溶消解更为常用。而银铅矿通常与闪锌矿、石英、方解石、重晶石等矿物共生, 矿物组分复杂, 采用酸溶消解无法完全释放含重晶石的银铅矿中的Pb, 且溶液中的Pb和Ba会生成铅钡的复盐沉淀^[1]。湖北省孝昌县小河—青山口地区的银铅矿样品中重晶石(BaSO₄)的含量范围为40%~80%, 由于大量重晶石的存在, 酸溶方法不能彻底分解样品, 铅钡复盐沉淀的形成导致无法准确测定Pb的含量。因此, 对于高含量重晶石(40%~80%)与银铅矿共生时Pb的溶矿方法有待改进。

对于铅的测试方法, 通常有容量法^[2]、极谱法^[3-4]、原子吸收光谱法^[5]。容量法分析流程长, 操作复杂, 不易掌握; 极谱法和原子吸收光谱法主要适用于分析低含量的Pb(0.01%~10%)。近年来

采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)分析Pb的报道较多^[6-12]。李志伟^[13]采用硫酸沉淀样品中的Pb, 醋酸-醋酸钠缓冲溶液溶解沉淀, EDTA容量法测定Pb的含量范围为3.20%~41.70%, 但分析过程繁杂, 与ICP-AES相比其分析速度较慢。贺大鹏等^[14]采用微波加热酸浸提处理重晶石样品, 使用原子吸收光谱法测定Pb, 崔德松^[15]采用四酸(盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸)处理重晶石样品, 使用ICP-AES法测定Pb。这两篇文献所测定Pb的含量为0.0012%~0.43%, 不能满足铅含量高的银铅矿分析需求。

本文改进了样品处理方法, 采用过氧化钠碱熔分解样品, 同时加入一定量的氯化钡溶液以消除硫酸钡对Pb测定的干扰, 应用ICP-AES测定铅的含量, 通过选择合适的稀释倍数结合高盐雾化器的使用, 可快速、准确地测定含重晶石的银铅矿中的Pb。

收稿日期: 2013-08-19; 接受日期: 2013-09-22

基金项目: 中国地质大调查项目——矿产、海洋与油气资源调查中的现代测试技术体系研究“典型矿物与矿石实验测试技术研究”工作项目(1212011120272)

作者简介: 罗磊, 工程师, 从事岩石矿物分析工作。E-mail: luolei168@163.com。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Optima 2100DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司),主要工作参数见表1。

马弗炉,艾柯 KL-UP-III-20 型实验室专用超纯水器。

表1 ICP-AES 的工作参数

Table 1 Working parameters of the ICP-AES instrument

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
垂直观测高度	15 mm	蠕动泵流速	50 r/min
RF 功率	1300 W	积分时间	10 s
冷却气流量	15 L/min	冲洗时间	10 s
辅助气流量	0.20 L/min	稳定时间	8 s
雾化气流量	0.80 L/min	重复次数	3次

1.2 标准物质及主要试剂

铅标准储备溶液:使用国家标准物质研究中心研制的 Pb 标准溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$),逐级稀释,配制 Pb 的标准曲线系列;按照 1.1 节拟定的仪器测量条件测定 Pb 的谱线强度,绘制的标准曲线的线性关系较好,相关系数大于 0.9999。

标准参考样品:目前我国尚无合适的含重晶石的银铅矿标准物质。本文挑选 3 件同批次样品送其他实验室采用容量法测定 Pb 含量,与采用本文方法所得结果的相对偏差符合国家标准的允许差,最终确定为标准参考样品,编号 RG-1、RG-2、RG-3, Pb 的参考值分别为 RG-1:6.87%, RG-2:14.76%, RG-3:11.55%。

氯化钡溶液(100 g/L)。盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸、过氧化钠、氯化钡均为优级纯。

1.3 标准曲线

由铅标准储备溶液逐级稀释,配制成 Pb 的标准曲线系列,分别吸取 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Pb 标准溶液 0、0.50、2.00、5.00、10.00 mL 于一组 100 mL 容量瓶中,定容至刻度,摇匀,介质为 20% 的盐酸,按仪器工作条件同样品一起上机测定。

1.4 实验方法

准确称取样品 0.1000 g 于刚玉坩埚中,加入过氧化钠搅拌均匀后放入已升温至 700 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中熔融样品,30 min 后取出放入烧杯中,加少量热水后,再加入盐酸提取洗出坩埚,加入 100 g/L 氯化钡溶液在电热板上加热煮沸数分钟,取下冷却,定容至 250 mL,分取 10 mL 溶液于 100 mL 容量瓶中,加入 20 mL 盐酸,用水稀释至刻度,摇匀,澄清,待测。随

同试样做空白。在选定的仪器条件下,将标准溶液系列与样品同时上机测定。

2 结果与讨论

2.1 溶矿方法的选择

含重晶石的银铅矿是一种难以消解的矿石。本文分别采用王水(盐酸-硝酸)、四酸(盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸)、过氧化钠碱熔分解样品,然后用 ICP-AES 进行测量。由表 2 测定结果可以看出,采用王水、四酸溶解样品, Pb 的测定值比参考值明显偏低,酸溶解能力比碱熔差,酸溶无法完全释放银铅矿中的 Pb,导致溶矿不完全;过氧化钠能完全释放银铅矿中的 Pb,测定值与参考值基本一致。因此,本实验采用过氧化钠碱熔法处理样品。

表2 样品分解方法的选择

Table 2 Analytical results of Pb in reference materials with different sample decomposition methods

样品编号	Pb 含量(%)			参考值
	王水酸溶	四酸酸溶	过氧化钠碱熔	
RG-1	5.23	5.75	6.83	6.87
	6.12	6.23	6.92	
	4.78	5.67	6.91	
RG-2	10.28	12.35	14.85	14.76
	9.27	11.14	14.69	
	12.36	10.96	14.78	
RG-3	10.56	10.85	11.45	11.55
	9.53	10.23	11.52	
	10.23	10.78	11.55	

2.2 氯化钡溶液对铅测定的影响

过氧化钠可以充分释放银铅矿中的 Pb,但样品中存在大量的硫酸钡,易生成铅钡复盐沉淀,导致 Pb 的测定结果偏低。为了准确测定 Pb 的含量,本研究加入氯化钡以置换铅钡复盐中的 Pb,以此消除硫酸钡对 Pb 测定的干扰。

氯化钡的加入量对 Pb 测试结果的影响见表 3。从表 3 可以看出,不加氯化钡, Pb 的测定结果明显偏低;随着氯化钡的加入, Pb 的测定值越来越高;当氯化钡加入量超过 5 mL 时,测定值趋于稳定。从表 3 还可看出,对不含重晶石的铅矿石(标准物质 GBW 07235),由于样品中无硫酸钡的存在,预处理过程中不会生成铅钡复盐沉淀,因此 Pb 的测试结果不会随着氯化钡加入量的变化而发生改变。因此,对含硫酸钡的铅矿样品分析中选择加入 5 mL 100 g/L 氯化钡溶液。

表3 加入不同量的氯化钡溶液处理标准样品的分析结果

Table 3 Analytical results of Pb in standard reference materials with different dosage of BaCl₂

样品编号	100 g/L 氯化钡溶液的加入量						参考值
	0 mL	1 mL	3 mL	5 mL	7 mL	9 mL	
RG-1	6.21	6.42	6.71	6.85	6.72	6.81	6.87
RG-2	14.06	14.26	14.65	14.7	14.81	14.72	14.76
RG-3	10.92	11.15	11.39	11.59	11.51	11.50	11.55
GBW 07235	4.17	4.21	4.15	4.09	4.23	4.18	-

2.3 取样量和稀释倍数的影响

本实验采用过氧化钠碱熔样品,溶解后的样品存在大量的盐分,直接测量或者稀释倍数过小时,试样溶液易堵塞 ICP-AES 仪器的进样系统,影响测量结果的准确度;取样量过大时,过氧化钠的用量也须增加,必须采用高倍稀释,但当稀释倍数过大时,降低了方法的检出限,并且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。经多次实验,在不影响测量稳定性的情况下,综合考虑仪器灵敏度以及检出限,采用取样量为 0.1000 g,定容至 250 mL 后稀释 10 倍后进行仪器测量。

2.4 分析线的选择

由于 ICP-AES 的光源激发能量高,具有大量发射谱线,几乎每种元素的分析谱线均受到不同程度的干扰。以谱线的信背比高、不受或少受光谱干扰为原则,选择 Pb 的分析谱线^[16],参考仪器所提供 Pb 的各分析线的信噪比及受干扰情况,比较自动积分与手动积分的信号值,通过对标准样品进行测定,综合考虑谱线干扰元素及谱线发射强度,本实验选择谱线 220.353 nm 为 Pb 的分析线。

2.5 雾化器的选择

采用过氧化钠碱熔的溶液中盐类浓度过高,会增加溶液的黏度和比重,进而影响雾化效率,降低灵敏度;同时盐类浓度过高,易导致雾化器不同程度的堵塞,使分析精密度降低。本文使用高盐雾化器和普通雾化器进行连续多次测定对比实验发现,普通雾化器检测结果变化非常大,而高盐雾化器检测结果比较稳定。因此本实验采用高盐雾化器。

2.6 方法检出限

按照制定的分析方法,测定样品空白 12 次,Pb 含量的测定结果为(单位%):0.079、0.077、0.077、0.077、0.080、0.081、0.093、0.081、0.083、0.078、

0.082、0.083,标准偏差为 0.0043%,以 3 倍标准偏差计算出方法检出限为 0.013%。

2.7 加标回收率

按实验方法对标准参考样品 RG-1、RG-2、RG-3 进行分解和测定,计算加标回收率。表 4 的结果表明,Pb 的回收率范围为 97.9%~102.9%。

表4 方法加标回收率

Table 4 Spiked recovery tests of the method

样品编号	Pb 含量(%)			回收率(%)
	参考值	加入量	测量值	
RG-1	6.87	2.00	9.13	102.9
RG-2	14.76	2.00	16.41	97.9
RG-3	11.55	2.00	13.59	100.3

2.8 方法精密度

选择标准参考样品 RG-1、RG-2、RG-3,分别称取 12 份平行样品,按照仪器的最佳条件测量 Pb 的含量,测量结果见表 5,相对标准偏差(RSD)为 1.1%~1.6%(n=12),精密度较好。

表5 方法精密度

Table 5 Precision tests of the method

样品编号	Pb 含量(%)				RSD(%)	
	本法分次测定值					平均值
RG-1	6.88	6.99	6.92	6.74	6.82	1.6
	6.58	6.82	6.74	6.87		
	6.75	6.89	6.88	6.79		
RG-2	14.85	14.41	15.01	14.70	14.75	1.4
	14.69	14.56	15.06	14.75		
	14.65	15.04	14.58	14.73		
RG-3	11.50	11.36	11.44	11.66	11.54	1.1
	11.76	11.57	11.63	11.49		
	11.39	11.43	11.71	11.52		

3 方法比对

选取湖北省孝昌县小河—青山口地区的银铅矿样品作为实验研究对象,样品呈灰白色,矿物组成主要为方铅矿、重晶石,含有少量的碳酸盐等矿物。按本研究拟定的分析方法与其他实验室分析方法(容量法和原子吸收光谱法)对该地区的 20 个不同样品进行测定。由表 6 测定结果可见,本方法与其他方法的相对偏差在 0.20%~3.70% 之间,均小于相对偏差允许限,对照结果基本吻合。

表6 本方法与其他分析方法测定结果的比较

Table 6 Comparison of analytical results of Pb in metalliferous ores by different methods

样品编号	Pb 含量(%)		相对偏差 (%)	允许限 (%)
	容量法或原子 吸收光谱法	本法		
样品 1	7.62	7.59	0.20	3.46
样品 2	0.42	0.43	1.18	8.37
样品 3	6.17	6.32	1.20	3.76
样品 4	2.95	2.90	0.85	4.88
样品 5	2.67	2.58	1.71	5.03
样品 6	7.90	7.85	0.32	3.41
样品 7	5.93	5.86	0.59	3.82
样品 8	4.53	4.59	0.66	4.21
样品 9	4.17	4.09	0.97	4.34
样品 10	13.97	13.85	0.43	2.64
样品 11	0.39	0.41	2.50	8.53
样品 12	0.35	0.34	1.45	8.75
样品 13	23.45	23.56	0.23	1.99
样品 14	0.59	0.56	2.61	7.70
样品 15	1.89	1.99	2.58	5.60
样品 16	2.77	2.70	1.28	4.98
样品 17	15.52	15.39	0.42	2.50
样品 18	0.14	0.13	3.70	10.76
样品 19	0.57	0.60	2.56	7.77
样品 20	0.95	0.91	2.15	6.80

注:其他实验室铅含量高于1%采用容量法测定,低于1%的样品采用碱熔-原子吸收光谱法测定。

4 结语

通过优化样品的前处理、仪器测量等条件,本文建立了 ICP-AES 准确测定含重晶石的银铅矿中铅的分析方法。

采用过氧化钠碱熔样品,解决了酸溶无法彻底分解含重晶石的银铅矿样品的问题;加入氯化钡溶液抑制硫酸钡与铅生成铅钡复盐沉淀,消除了重晶石对铅测定的影响。针对碱熔分解样品会带来大量盐分,可能会影响测量结果准确度的问题,通过选择合适的取样量与稀释倍数,采用高盐雾化器有效地避免基体干扰,获得了稳定、可靠的分析数据。本方法适合于批量铅矿石样品的分析测试。

5 参考文献

- [1] 郭敏生. 含重晶石的铅矿中铅含量的测定[J]. 分析化学, 1982, 10(4): 254-255.
- [2] GB/T 8152. 2—2006, 铅精矿化学分析方法; 铅量的测定; 硫酸铅沉淀; EDTA 返滴定法[S].
- [3] 桂义军. 催化极谱法测定土壤中的铅[J]. 化工技术与开发, 2006, 35(11): 43-45.
- [4] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 134-137.
- [5] GB/T 14353. 2—2010, 铜矿石、铅矿石、锌矿石化学分析方法[S].
- [6] 王蕾, 温宏利, 马新荣, 张保科, 马生凤, 许俊玉, 巩爱华. 电感耦合等离子体发射光谱法测定中硫化物矿中的高含量铅[J]. 岩矿测试, 2011, 30(3): 305-309.
- [7] 陈永欣, 吕泽娥, 刘顺琼, 崔翔, 谢毓群. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铜精矿中银砷铅[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6): 497-499.
- [8] 徐进力, 邢夏, 张勤, 白金峰. 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, 2012, 31(2): 258-262.
- [9] 袁秀茹, 谈建安, 王建波, 毛振才. ICP-AES 法测定铜镍矿、铅锌矿中铜、镍、铅、锌、钴[J]. 分析测试技术与仪器, 2009, 15(1): 47-50.
- [10] 马红岩. ICP-AES 测定进口铜精矿中有害元素[J]. 理化检验(化学分册), 2004, 40(6): 334-335.
- [11] 马新荣, 马生凤, 王蕾, 温宏利, 巩爱华, 许俊玉. 水溶矿-等离子体光谱法测定砷矿石和锑矿石中砷锑硫铜铅锌[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 190-194.
- [12] 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): 299-304.
- [13] 李志伟. EDTA 络合滴定法快速测定含钡铅矿石中的铅[J]. 岩矿测试, 2013, 32(6): 920-923.
- [14] 贺大鹏, 龚琦, 方铁勇, 黄玉龙. 微波加热酸浸提-原子吸收光谱法测定重晶石中铅镉[J]. 冶金分析, 2007, 27(5): 51-55.
- [15] 崔德松. 电感耦合等离子体发射光谱法测定重晶石矿石中 Cu、Pb、Zn[J]. 计量与测试技术, 2009, 36(11): 12-14.
- [16] 张超, 李亨. 电感耦合等离子体发射光谱法测定镍矿石中镍铝磷镁钙[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 473-476.

Determination of Lead in Argentium Ores Containing Barite by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

*LUO Lei*¹, *FU Sheng-bo*¹, *XIAO Jie*^{1,2}, *WEI Ling-qiao*^{1,2}, *DAI Wei-feng*¹, *DING Xiao-xiao*¹

(1. Northeast Geological Team of Hubei Province, Xiaogan 432000, China;

2. Faculty of Material Science and Chemistry, China University of Geosciences (Wuhan),
Wuhan 430074, China)

Abstract: Acid digestion (aqua regia, tetracid), as a conventional method, is usually used for dissolving Ag-Pb deposit to detect Pb. However, samples containing 40% – 80% of barite are difficult to dissolve completely, possibly causing low results for Pb. Additionally, determination results can also be affected due to the formation of double salt precipitation from BaSO₄ reacting with Pb. In this paper, a novel method for dissolving Ag-Pb ores by Na₂O₂ and determination of Pb by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) combining with high salt nebulizer was proposed. Experimental conditions such as sample volume and multiple dilutions were optimized. The detection limit was 0.013%, RSD was 1.1% – 1.6% and recovery was 97.9% – 102.9%. The samples were decomposed completely by alkali fusion with Na₂O₂. The addition of BaCl₂ can eliminate the influence of sulfate on Pb for barite-bearing sample. However, there is no effect for non-barium-barite samples. This method solves the problems of both difficult and complete decomposing for Ag-Pb ores with high content barite and the influence of BaSO₄ in the quantification of Pb.

Key words: argentium ore; lead; barite; sodium peroxide fusion; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry