

文章编号: 0254 - 5357(2013)05 - 0715 - 04

四酸溶解 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定 金锑矿和锑矿石中的锑

魏轶, 窦向丽, 巨力佩, 张旺强*, 赵伟华, 余志峰, 毛振才
(国土资源部兰州矿产资源监督检测中心, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 高含量、微量和痕量水平锑的测定已有可靠的分析方法;但对于低含量锑的测定,现有的容量法分析效率较低,操作步骤不易掌握;且原子荧光光谱法对于批量样品中锑的高低含量差异存在记忆效应,分析精密度差,准确度不高。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES)较好地弥补了原子荧光光谱法、原子吸收光谱法、容量法等不能解决的问题。本文建立了金锑矿和锑矿石中、低含量锑的分析方法,样品经氢氟酸 - 硝酸 - 高氯酸溶解,硫酸助溶,在20%盐酸介质中,用ICP - AES在波长217.5 nm处进行测定。方法检出限为30.0 $\mu\text{g/g}$,方法精密度小于5%。国家标准物质的测定值与标准值吻合,不同含量的实际样品的测定值与硫酸铈容量法或原子荧光光谱法的测定值基本吻合。本方法适用于锑含量在0.05% ~ 5%范围的矿石样品分析。

关键词: 锑矿石; 锑; 酸溶; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: P618.66; O614.531; O657.31

文献标识码: B

锑矿石常与金、银、钨、铅、锌、汞、锡、铜、铋、砷、硫等元素伴生。随着近几年资源综合利用的加强,金锑矿、低品位锑矿中锑的开发利用得到了重视,有必要研究快速准确的测定方法。

目前,锑常采用的分析方法有:容量法^[1-4]、极谱法^[2-3]、原子吸收光谱法^[2,5-7]、原子荧光光谱法^[2-3,8-10]。国家标准方法GB/T 15925—2010^[1]采用硫酸铈滴定法,适用于0.5%以上锑的测定,但溶矿时间较长,需要在近沸的温度下滴定,操作难度大且工作效率低,不适宜于批量样品的测定。极谱法^[2-3]能与多种试剂形成络合物且灵敏度高,测定锑的含量范围一般介于0.1% ~ 10%,但因分析中使用汞试剂不利于环保,已较少使用。原子吸收光谱法^[5-7]测定流程简单,但锑的灵敏度较低,且线性范围小。原子荧光光谱法适用锑含量低的样品测定,对锑含量较高的样品需要较大的分取倍数,引入的误差较大。文献[8-10]采用原子荧光光谱测定了包含矿石及土壤的批量样品中较高含量的锑,由于锑的含量各异,测定时出现样品的相互污染,对测定结果的准确度影响较大。

文献报道用电感耦合等离子体光谱法(ICP -

AES)测定地质样品^[11-12]、铜精矿^[13]、锑精矿^[14]、铅锑合金^[15]、砷锑矿石^[16]中的锑,都是以微量或痕量级为主。文献[16]采用王水溶解,ICP - AES测定砷矿石、锑矿石中较高含量的锑(0.74% ~ 39.7%),但对于难溶矿物存在分解不完全、测定结果偏低的问题。本文建立了氢氟酸 - 硝酸 - 高氯酸三酸敞开溶矿,硫酸助溶,ICP - AES测定金锑矿和低品位锑矿石的中、低含量锑的分析方法,适用于锑含量在0.05% ~ 5%范围的锑矿样品测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

iCAP 6300 全谱直读电感耦合等离子体光谱仪(美国 Thermo 公司),电荷注入检测器(CID),iTEVA 操作软件。仪器工作参数见表1。

1.2 标准溶液及主要试剂

Sb 标准储备液:准确称取0.1000 g 金属锑(99.9%)于200 mL 烧杯中,加入20 mL 50%硝酸,加盖,微热溶解完全,冷却至室温,移入100 mL 容量瓶中,用无Cl⁻的去离子水稀释至刻度,混匀。此溶液浓度为 $\rho(\text{Sb}) = 1000 \mu\text{g/mL}$ 。

收稿日期: 2013 - 01 - 04; 接受日期: 2013 - 02 - 19

作者简介: 魏轶,工程师,主要从事地质实验测试技术及质量管理工作。E-mail: 326272245@qq.com。

通讯作者: 张旺强,高级工程师,主要从事岩矿化学分析与研究工作。E-mail: zqw_71@sohu.com。

表1 ICP-AES 仪器工作条件

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 |
|-------|-----------|-------|----------|
| RF 功率 | 1150 W | 蠕动泵流速 | 50 r/min |
| 载气流量 | 0.7 L/min | 分析波长 | 217.5 nm |
| 辅助气流量 | 0.5 L/min | 背景校正 | 自动 |
| 观测高度 | 垂直, 12 mm | | |

标准曲线浓度: 0.00、0.50、1.00、2.50、5.00 μg/mL, 20% 盐酸介质, 摇匀。其线性方程为 $y = 10.398x - 21.193$, 相关系数为 0.9999。

氢氟酸、硝酸、高氯酸、盐酸、硫酸均为分析纯; 实验用水为去离子水。

1.3 实验方法

将碎至 200 目的试样于 105℃ 烘干 2 h, 取出, 冷却至室温。称取 0.1000 ~ 0.5000 g (精确至 0.0002 g) 试样于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 用少量水润湿。加入 5.0 mL 氢氟酸、5.0 mL 硝酸、1.0 mL 高氯酸, 滴入 1.0 mL 50% 硫酸, 于电热板上加热溶解至白烟完全冒尽, 取下冷却。加入 10 mL 盐酸后, 再加入 10 mL 去离子水, 置于电热板上低温加热溶解可溶性残渣, 全部移入 50 mL 容量瓶中, 冷却, 用水稀释至刻度, 摇匀, 澄清测定。

2 结果与讨论

2.1 溶矿方法的选择

考察了不同混合酸的溶样效果。将 GBW 07280 (锑矿石) 分为两组, 每组按 1.3 节实验方法称取 3 份, 用混合酸溶解, 两组最终溶液介质分别为 20% 盐酸和 20% 王水。借鉴容量分析硫酸溶解样品的原理, 采用氢氟酸、硝酸、高氯酸溶解后少量加入的硫酸, 使其 Sb (III) 全部氧化成 Sb (V) 防止锑的水解。剩余的硫酸量少, 不会影响溶液黏度, 对测定结果不产生影响。表 2 结果表明, 用氢氟酸、硝酸、高氯酸混合酸溶样, 硫酸助溶, 溶液介质为 20% 盐酸时, 样品测定结果的准确度、精密度较好。

2.2 测定波长的选择

元素 Sb 常用的分析波长有两条: 217.5 nm 和 231.1 nm。按 1.3 节实验方法平行制备 6 份 GBW 07280 样品溶液, 在测定时同时选取两条谱线, 进行结果比对。表 3 结果表明在 217.5 nm 波长处测定结果的准确度、精密度优于 231.1 nm。本文选用 217.5 nm 波长作为分析谱线。

2.3 方法检出限

在仪器最佳实验条件下, 对样品空白溶液连续

表2 溶矿方法的选择

Table 2 Selection of sample dissolution methods

| 标准物质 编号 | 混合酸 | $w(\text{Sb})/\%$ | | 相对误差 | |
|------------|-------------------------|-------------------|------|-------|-------|
| | | 标准值 | 测定值 | RE/% | RSD/% |
| GBW 07280 | 氢氟酸 + 硝酸 | 1.66 | 1.66 | 8.29 | 1.5 |
| | 硝酸 + 硫酸 | 1.22 | 1.22 | 32.60 | 6.2 |
| | (20% 盐酸 氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸 | 1.81 ± 0.09 | 1.79 | 1.10 | 5.0 |
| | 介质) 氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸 + 盐酸 | 1.62 | 1.62 | 10.44 | 6.5 |
| GBW 07280 | 氢氟酸 + 硝酸 | 1.81 | 1.81 | 0.00 | 1.4 |
| | 硝酸 + 硫酸 | 1.62 | 1.62 | 10.50 | 5.0 |
| | (20% 王水 氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸 | 1.81 ± 0.09 | 1.77 | 2.21 | 6.3 |
| | 介质) 氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸 + 盐酸 | 1.58 | 1.58 | 12.71 | 6.6 |
| | 氢氟酸 + 硝酸 + 高氯酸 + 硫酸 | 1.85 | 1.85 | 2.21 | 4.6 |

表3 分析线对测定结果的影响

Table 3 Effect of analytical spectral lines on determination of Sb

| 标准物质 编号 | 分析谱线 λ/nm | $w(\text{Sb})/\%$ | | 相对误差 | |
|------------|-----------------------------|-------------------|------|------|-------|
| | | 标准值 | 测量值 | RE/% | RSD/% |
| GBW 07280 | 217.5 | 1.81 ± 0.09 | 1.79 | 1.10 | 2.4 |
| (锑矿石) | 231.1 | 1.81 ± 0.09 | 1.92 | 6.08 | 3.8 |

平行测定 10 次, 以其标准偏差的 10 倍计算, 方法检出限为 30.0 μg/g。

2.4 方法精密度和准确度

利用本实验方法对国家一级标准物质 GBW 07279 (锑矿石)、GBW 07280 (锑矿石)、GBW 07165 (富铅锌矿石)、GBW 07174 (锑矿石) 独立处理并测定 12 次, 经验证方法准确度小于 4%, 精密度小于 5% (见表 4)。

表4 方法准确度和精密度

Table 4 Accuracy and precision tests of the method

| 标准物质编号 | $w(\text{Sb})/\%$ | | 相对误差 | |
|-------------------|-------------------|-------|------|-------|
| | 标准值 | 测定平均值 | RE/% | RSD/% |
| GBW 07279 (锑矿石) | 6.26 ± 0.18 | 6.21 | 0.80 | 1.8 |
| GBW 07280 (锑矿石) | 1.81 ± 0.09 | 1.80 | 0.55 | 1.7 |
| GBW 07165 (富铅锌矿石) | 0.026 | 0.027 | 3.85 | 4.7 |
| GBW 07174 (锑矿石) | 1.1 ± 0.11 | 1.09 | 1.81 | 1.3 |

2.5 方法比对

采用本文建立的方法对不同含量的金锑矿、锑矿石进行分析, 并与硫酸锑容量法或原子荧光光谱法测定值进行比对, 结果见表 5, 相对偏差 < 5%, 基本满足 DZ/T 0130—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》的要求。

表5 分析结果比对

Table 5 Comparison of analytical results of elements in samples

| 样品编号 | $w(\text{Sb})/\%$ | | | 相对偏差 RE/% |
|------|-------------------|--------|--------------------|--------------|
| | 本法 | 硫酸铈容量法 | 原子荧光光谱 (多次稀释测定) | |
| 锑矿石1 | 5.55 | 5.33 | - | -2.02 |
| 锑矿石2 | 2.17 | 2.10 | - | -1.64 |
| 锑矿石3 | 2.50 | 2.49 | - | -0.20 |
| 锑矿石4 | 1.35 | 1.27 | - | -3.05 |
| 锑矿石5 | 2.20 | 2.31 | - | 2.44 |
| 锑矿石6 | 5.82 | 6.16 | - | 2.84 |
| 锑矿石7 | 3.80 | 3.75 | - | -0.66 |
| 锑矿石8 | 2.91 | 2.93 | - | 0.34 |
| 锑矿石9 | 3.12 | 3.11 | - | -0.16 |
| 金锑矿1 | 0.137 | - | 0.131 | -2.24 |
| 金锑矿2 | 0.059 | - | 0.055 | -3.51 |
| 金锑矿3 | 0.033 | - | 0.036 | 4.35 |

3 结语

本文采用氢氟酸、硝酸、高氯酸混合酸溶解试样,加入少量硫酸助溶,使样品中的Sb(III)全部氧化成Sb(V),剩余的硫酸在高温下分解至尽而不影响测试。在20%的盐酸介质中,用ICP-AES可准确测定中、低含量的锑(0.05%~5%),是已有高含量、微量和痕量水平锑的分析方法的有效补充。

4 参考文献

- [1] GB/T 15925—2010, 锑矿石化学分析方法; 锑量测定; 硫酸铈容量法测定锑量[S].
- [2] 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,2011:134-151.
- [3] DZG 93-01—1993, 多金属矿石分析; 锑量测定[S].
- [4] YS/T 556.1—2009, 锑精矿化学分析方法[S].

- [5] 王淑梅,赵迎. 火焰原子吸收光谱法测定辉锑矿中锑[J]. 分析试验室,2001,20(1):95-96.
- [6] 梁卫清,胡玉霞,陆梅,张莉,陈前熙,戴慧婷. 测定水样中锑两种方法的比较[J]. 仪器仪表与分析监测,2011(4):26-28.
- [7] 裴原平,许祖银,李明礼. 西藏锑矿石中金和锑的测定方法研究[J]. 西藏地质,2001,19(1):100-105.
- [8] 祝建国,张涛,陈世焱,毛振才. 金矿石中高含量锑断续流动氢化物发生-原子荧光光谱法快速测定[J]. 分析测试技术与仪器,2009,15(3):173-175.
- [9] 于兆水,张勤. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中水溶态和可交换态锑(III)和锑(V)[J]. 岩矿测试,2010,29(1):34-38.
- [10] 陈昌骏,丁振华,盛旋,丁袁生,孙建文,郑屏. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定铜精矿中的砷,锑和铋[J]. 光谱实验室,2005,22(6):1341-1344.
- [11] 胡郁,孟红,苏明. 应用ICP-AES法测定地质样品中的砷和锑[J]. 吉林地质,2007,26(3):62-64.
- [12] 范凡,温宏利,屈文俊,曹亚萍. 王水溶液-等离子体质谱法同时测定地质样品中砷锑铋银镉铟[J]. 岩矿测试,2009,28(4):333-336.
- [13] 冯宝艳. ICP-AES测定铜精矿中As, Sb, Bi, Ca, Mg, Pb, Co, Zn和Ni[J]. 分析试验室,2008,27(Z1):67-68.
- [14] 袁爱萍,汪静玲,覃然,唐艳霞,黄玉龙. 电感耦合等离子体发射光谱法测定锑精矿中多种微量元素[J]. 岩矿测试,2008,27(4):316-318.
- [15] 李景文. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铅锑合金中锑砷铋锡锌铁[J]. 岩矿测试,2010,29(2):185-186.
- [16] 马新荣,马生凤,王蕾,温宏利,巩爱华,许俊玉. 王水溶矿-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.

Determination of Antimony in Gold-Antimony Ore and Antimony Ore by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry with Four Acids Dissolution

WEI Yi, DOU Xiang-li, JU Li-pei, ZHANG Wang-qiang*, ZHAO Wei-hua,
YU Zhi-feng, MAO Zheng-cai

(Lanzhou Testing and Quality Supervision Center, Ministry of Land and Resources, Lanzhou 730050, China)

Abstract: There are reliable chemical analysis methods for determining high, low and trace amounts of antimony in gold-antimony ore and antimony ore. However, the volumetric method for low content antimony measurements has a low analysis efficiency and involves a complex process. Atomic Fluorescence Spectrometry has a strong memory effect for high and low content antimony samples, resulting in poor analytical precision and accuracy. By using Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), the disadvantages of Atomic Fluorescence Spectrometry, Atomic Absorption Spectrometry and the volumetric method can be overcome. In this article, a description of the method for adding hydrofluoric-nitric-perchloric acid to dissolve samples, and using sulfuric acid as the latent solvent is given. The antimony in 20% hydrochloric acid was determined by ICP-AES with a wavelength of 217.5 nm. The detection limit is 30 $\mu\text{g/g}$ and precision is less than 5%. The results of the national standard materials agree well with certified values. The results for actual samples with different antimony content are consistent with the results by cerium sulfate volumetry and Atomic Fluorescence Spectrometry. This method is reliable for samples with antimony contents of 0.05% - 5%.

Key words: antimony ore; antimony; acid dissolution; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry