

文章编号: 0254-5357(2013)06-0887-06

电感耦合等离子体发射光谱法同时测定锡矿石中锡钨钼铜铅锌

杨惠玲^{1,2}, 夏 辉^{1,2*}, 杜天军^{1,2}, 白 露^{1,2}, 秦九红^{1,2}, 铁锦林^{1,2}

(1. 河南省有色金属地质勘查总院, 河南 郑州 450052;

2. 河南省有色金属深部找矿勘查技术研究重点实验室, 河南 郑州 450052)

摘要: 锡矿石是难分解的矿物, 共生与伴生元素多, 其中的锡钨钼在单一盐酸溶液中易沉淀, 准确测定锡矿石中的主次量元素一直是分析技术难点。本文以过氧化钠为熔剂, 高温熔融样品, 在酒石酸-盐酸-双氧水体系中进行酸化, 选用该矿种中仅含有少量的钴作为内标, 建立了电感耦合等离子体发射光谱同时测定锡矿石中锡钨钼铜铅锌的分析方法。方法线性范围为 0.00~40.0 mg/L; 方法检出限为锡 10 mg/kg, 钨 30 mg/kg, 钼 3.3 mg/kg, 铜 12 mg/kg, 铅 15 mg/kg, 锌 40 mg/kg; 方法精密度($n = 9$) 小于 5.0%, 实际样品的测定值与传统化学方法及国家标准方法的测定值吻合较好。本方法采用过氧化钠碱熔锡矿石, 溶样彻底, 并省去了氢氟酸挥发硅的蒸酸过程, 节约了样品处理时间; 采用酒石酸-双氧水-盐酸体系溶解熔融物, 有利于溶液中的锡钨钼形成稳定的络合物, 避免了单纯盐酸体系下产生钨酸、钼酸和锡酸沉淀导致测定结果偏低的问题。

关键词: 锡矿石; 主次量元素; 过氧化钠碱熔; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: P618.44; O657.31

文献标识码: B

我国锡矿资源储量较为丰富, 在世界锡工业中举足轻重^[1]。锡矿石具有工业价值高、品位变化大、共生与伴生元素多等特点^[2-3]。锡矿石的伴生及共生元素最普遍的有钨、钼、铜、铅、锌, 相应综合评价参考指标分别为 0.02%、0.02%、0.2%、0.5%、0.8%^[4], 利用现代分析技术准确快速测定锡和伴生元素的含量对矿产的综合利用具有十分重要的意义。

目前, 对于锡矿石中含量范围为 $x\% \sim xx\%$ 钨钼铜铅锌的测定一般采用滴定法和重量法^[5-9], $0.0x\% \sim 0.x\%$ 的锡钨钼采用光度法^[10], $0.00x\% \sim x\%$ 低含量的铜铅锌采用原子吸收光谱法。传统的分析方法操作繁琐、耗时, 难以满足日常生产中快速检测的要求。利用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定矿石中钨锡钼已有报道。盛献臻等^[11]采用氢氟酸挥硅-过氧化钠熔渣-盐酸酸化 ICP-AES 测定地质样品中的钨锡钼, 但是由于锡钨钼在酸性介质中不能够长时间稳定存在, 从而导致

测定结果偏低。曾惠芳等^[12]运用 ICP-AES 分析锡石单矿物, 而锡石仅仅是锡矿石一种矿物形态, 方法的适用性相对较小。

锡矿石一般不溶于盐酸、硝酸及王水体系, 而使用氢氟酸-硫酸或盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸混合酸体系处理时, 样品溶解不完全。本文针对云南省马关县李子坪林厂锡多金属矿区矿石的品位变化大、伴生元素多等特点, 提出用过氧化钠高温熔融, 酒石酸-盐酸-双氧水体系进行酸化, 建立了 ICP-AES 同时测定锡矿石中锡钨钼铜铅锌的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

ICAP 6300 Radial 全谱直读等离子体发射光谱仪(美国 ThermoFisher 公司)。仪器工作条件为: RF 功率 1150 W, 辅助气(Ar)流速 1.0 L/min, 雾化器压力 0.20 MPa, 蠕动泵转速 30 r/min, 长波曝光时间 5 s, 短波曝光时间 15 s, 积分时间 1~20 s, 自动积分。

收稿日期: 2013-04-08; 接受日期: 2013-06-01

基金项目: 河南省国土资源厅科技攻关项目(2011-622-25, 2010-61-5); 河南省有色金属地质矿产局科研项目(YSDK2011-10, YSDK2012-03)

作者简介: 杨惠玲, 高级工程师, 主要从事岩矿测试及地球化学样品研究。E-mail: 372119129@qq.com。

通讯作者: 夏辉, 硕士研究生, 环境科学专业, 主要从事光谱、质谱分析应用工作。E-mail: xiahui_21@126.com。

高纯氩气(质量分数大于99.99%)。

1.2 标准溶液和主要试剂

锡、钨、钼、铜、铅、锌标准储备溶液: $\rho = 100$ mg/L(中国计量科学研究院国家标准物质研究中心)。

锡、钨、钼、铜、铅、锌标准工作溶液:用100 mg/L的锡、钨、钼、铜、铅、锌标准储备液逐级稀释,配制成浓度分别为0.00、5.00、10.00、20.0、40.0 mg/L系列标准工作溶液,介质为10%盐酸、1.0 g/L酒石酸、0.25%过氧化氢,同时配制空白溶液。

内标溶液:浓度为20 mg/L的钴溶液,采用在线三通加入内标溶液。

盐酸、酒石酸、过氧化钠:分析纯。

实验用水为去离子交换水(电阻率 $\geq 18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.3 样品来源

本文样品主要来源于云南省马关县李子坪林厂锡多金属矿区和社会委托样品。

1.4 实验方法

准确称取0.5000 g样品于30 mL高铝坩埚中,加入2.0 g过氧化钠,用玻璃棒搅匀后再加入1.0 g过氧化钠覆盖于样品表面。置于已升温至700℃的马弗炉中加热熔融7~10 min后,取出坩埚。稍冷后放入装有50 mL酒石酸(10 g/L)、盐酸(35%)、双氧水(2.5%)混合液的250 mL烧杯中进行提取,盖上表面皿,待剧烈反应后用温热的去离子水洗出高铝坩埚,搅拌下迅速转移至100 mL容量瓶中,洗净玻璃棒和烧杯,待溶液完全冷却后定容至刻度,摇匀。抽取上述溶液5.00 mL于25 mL比色管中,补加5.00 mL 50%的盐酸,摇匀,按上述方法制备2个空白溶液。放置溶液待上部澄清后ICP-AES测定。

2 结果与讨论

2.1 溶样方法的选择

本文进行了过氧化钠碱熔和混合酸溶样两种预处理过程的对比实验,考察溶样方法对于测定结果的影响。

分别称取0.1000 g的GBW 07281(锡矿石)、GBW 07282(锡矿石)、GBW 07241(钨矿石),实验分为2组。一组样品按照1.4节碱熔实验方法进行;另一组样品经混合酸溶样:称取0.1000 g样品于聚四氟乙烯烧杯中,润湿,依次加入15 mL盐酸、5 mL硝酸、10 mL氢氟酸、2 mL高氯酸,电热板180℃加热过夜。次日将电热板的温度设置到

230℃,赶净高氯酸,使用酒石酸-盐酸-双氧水混合液进行浸取后转移至100 mL容量瓶中。表1测定结果表明:铜铅锌钨钼的2种溶样方法测定结果无明显差异;用混合酸处理样品,锡的测定结果严重偏低,用碱熔处理样品,锡的测定值与标准值吻合较好。因此本文采用碱熔方法处理锡矿石样品。

表1 碱熔与混合酸溶样测定结果的比较

Table 1 Comparison of analytical results of elements using Na_2O_2 fusion and mixed acid dissolution

标准物质 编号	元素	<i>w</i> /%		
		标准值	碱熔测定值(本法)	酸溶测定值
GBW 07281 (锡矿石)	Sn	4.47	4.46	0.047
	W	0.068	0.067	0.065
	Mo	0.027	0.028	0.028
	Cu	0.26	0.27	0.26
	Pb	2.72	2.75	2.74
	Zn	0.74	0.71	0.74
GBW 07282 (锡矿石)	Sn	1.27	1.26	0.055
	W	0.015	0.013	0.016
	Mo	0.033	0.034	0.034
	Cu	0.32	0.31	0.32
	Pb	2.82	2.79	2.85
	Zn	0.91	0.93	0.92
GBW 07241 (钨矿石)	Sn	0.17	0.17	0.089
	W	0.22	0.21	0.21
	Mo	0.098	0.095	0.094
	Cu	0.096	0.095	0.098
	Pb	0.0081	0.0079	0.0085
	Zn	0.103	0.10	0.112

2.2 过氧化钠的用量

锡矿石中的锡相对于钨钼铜铅锌等元素更难溶解,本文实验了过氧化钠用量对锡矿石中锡测定结果的影响。分别称取有色地质行业管理样品YSDZ 92-05(锡矿石)0.5000 g,并称取相应比例的熔剂,充分混合后熔融样品并测定。在0.5000 g样品中加入过氧化钠的量小于3.0 g时,即熔剂质量与样品的质量比小于6:1时,提取的溶液底部有少量未熔融的样品,说明样品预处理不完全,从表2的分析数据可以看出锡的测定结果明显偏低。当熔剂过氧化钠与样品的质量比 $\geq 6:1$ 时,提取的溶液清澈透明,测定的结果与参考值吻合。为了节省试剂,同时由于熔剂使用量较大时,会造成溶液中盐类过多堵塞雾化器影响测定结果。故本实验选择称取0.5000 g样品时,过氧化钠的用量为3.0 g,即熔剂与样品的质量比为6:1。

表 2 过氧化钠的用量

Table 2 Proportion of Na₂O₂ flux

样品名称	<i>m</i> _{熔剂} / <i>m</i> _{样品}	<i>w</i> (Sn)/%	
		测定值	参考值
YSDZ 92-05 (锡矿石)	1:1	1.18	1.76
	2:1	1.32	
	4:1	1.69	
	6:1	1.78	
	8:1	1.80	
	10:1	1.78	

2.3 酒石酸-盐酸-双氧水体系

ICP-AES 同时测定锡钨钼时,盐酸酸度对测定影响非常重要。在酸性溶液中 Sn⁴⁺、MoO₄²⁻、WO₄²⁻易发生水解,分别形成锡酸、钼酸、钨酸沉淀^[13]。在单纯盐酸体系中锡钨钼不稳定,导致测量结果严重偏低。酒石酸可与锡钨钼等金属易形成稳定的络合物,因此在溶液中加入酒石酸可以解决锡钨钼在酸性溶液中不稳定的缺点。

称取标准物质 GBW 07281(锡矿石),按 1.4 节实验方法处理后用 ICP-AES 测量。表 3 的分析数据表明未加入酒石酸的样品溶液,6 天内的测定结果变化明显。因此处理好的锡矿石样品溶液需及时测定,不能长时间放置。在加入酒石酸之后,溶液可稳定 6 天(环境温度为 20℃ 左右,湿度小于 80%),测定结果基本一致。所以本文选择加入浓度为 1.0 g/L 酒石酸,从而使锡钨钼稳定地存在于溶液中。

在不同放置时间测定不同酒石酸浓度介质的 20 mg/L 铜铅锌钨钼锡混合标准溶液(盐酸和双氧水的浓度与样品一致),测定结果见表 4。表 4 结果表明,酒石酸的浓度对于铜铅锌三种元素结果无明显的影响;酒石酸对锡钨的影响明显,第 1 天的测定结果无变化,第 4 天在酒石酸浓度≤1.0 g/L 时测

定结果偏低;酒石酸对钨的影响明显,第 1 天在酒石酸浓度≤0.50 g/L 时测定结果偏低。而酒石酸浓度大于 1.0 g/L 时,各元素的测量结果理想;但若浓度过大,酒石酸会造成仪器雾化器堵塞。故本法体系的酒石酸浓度选择为 1.0 g/L。

本法中,用酒石酸-盐酸-双氧水体系处理的溶液对于铜铅锌的测定结果无影响。实验室中铜铅锌混合标准溶液的盐酸浓度一般为 10%,为了与之保持一致,故本体系盐酸的浓度同样为 10%。双氧水具有强氧化性,其作用是提供一个强氧化性的体系溶液,保护钨、锡等金属以高价正离子的形式存在于溶液中,以便更好地与酒石酸发生络合反应。实验表明双氧水的浓度为 0.25% 即可满足测定需要。

2.4 分析谱线的选择

通过对样品溶液的光谱扫描,比较了图谱、信号强度和背景影响,选择出背景低、信噪比高、干扰小的谱线为待测元素的分析谱线。本实验选择 189.989 nm、239.709 nm、202.030 nm、224.700 nm、220.353 nm、213.856 nm、228.618 nm 分别作为锡钨钼铜铅锌钴的分析谱线,钴作为内标元素使用。

表 3 放置时间与加入酒石酸对 Sn 和 W 的影响

Table 3 Effect of laying time and adding tartaric acid on Sn and W determination

标准物质 名称	放置 时间	<i>w</i> (Sn)/%			<i>w</i> (W)/%		
		未加	加入	标准值	未加	加入	标准值
		酒石酸	酒石酸		酒石酸	酒石酸	
GBW 07281 (锡矿石)	第 1 天	4.40	4.46	4.47	0.061	0.067	0.068
	第 2 天	4.38	4.46	4.47	0.059	0.067	0.068
	第 3 天	4.34	4.45	4.47	0.057	0.067	0.068
	第 4 天	4.31	4.44	4.47	0.056	0.065	0.068
	第 5 天	4.28	4.44	4.47	0.057	0.065	0.068
	第 6 天	4.17	4.43	4.47	0.055	0.066	0.068

表 4 酒石酸浓度的影响

Table 4 Effect of tartaric acid concentration

酒石酸浓度 <i>ρ</i> /(g·L ⁻¹)	<i>ρ</i> (Cu)/(mg·L ⁻¹)		<i>ρ</i> (Pb)/(mg·L ⁻¹)		<i>ρ</i> (Zn)/(mg·L ⁻¹)		<i>ρ</i> (W)/(mg·L ⁻¹)		<i>ρ</i> (Mo)/(mg·L ⁻¹)		<i>ρ</i> (Sn)/(mg·L ⁻¹)	
	第 1 天	第 4 天	第 1 天	第 4 天	第 1 天	第 4 天	第 1 天	第 4 天	第 1 天	第 4 天	第 1 天	第 4 天
0	20.25	20.19	20.25	20.00	20.63	20.37	17.38	16.80	20.35	19.18	19.71	18.35
0.25	20.23	20.24	20.29	19.97	20.75	20.24	19.22	17.28	20.74	19.38	20.10	19.20
0.50	20.18	20.20	20.44	20.39	20.58	20.36	19.65	18.07	20.57	19.40	20.42	19.34
0.75	20.16	20.09	20.18	19.95	20.31	20.11	20.19	18.20	20.40	20.04	20.21	20.04
1.00	20.32	20.03	20.02	20.11	20.56	20.16	20.18	20.54	20.68	20.17	20.62	20.36
2.00	19.98	20.25	19.85	20.17	20.32	20.09	20.31	20.44	20.52	20.07	20.47	20.28
3.00	20.03	20.23	19.91	20.18	20.21	20.03	20.21	20.53	20.52	19.93	20.61	20.01
4.00	20.39	20.21	20.19	20.27	20.53	20.11	20.24	19.65	20.68	20.22	20.53	20.49

2.5 基体元素的干扰及消除

本文采用内标法、高盐雾化器和氩气加湿器,可以很好地抵消由于仪器工作条件和基体效应、雾化效率等发生变化而造成的非光谱干扰。由于采用过氧化钠碱熔法分解样品,同时引入了大量的钠盐基体,因此进行了基体离子对测定元素的干扰实验。结果表明,当混合溶液中钾钙铁镁的含量为 80 mg/L,铜铅锌的含量为 60 mg/L时,钨锡钼(浓度为 40 mg/L)的回收率为 98.0%、97.6%、102.3%,而实际样品中以上元素一般均低于此含量,所以以上元素对钨锡钼的测量不存在干扰。测量钨锡钼铜铅锌的浓度分别为 39.77、39.89、39.91、39.95、39.90、39.71 mg/L 的溶液,相应的回收率为 99.42%、99.72%、99.77%、99.87%、99.75%、99.27%,表明 6 种元素彼此之间不存在干扰。

2.6 方法线性范围和检出限

在仪器的最佳工作条件下测定标准曲线溶液,在 0.00 ~ 40.0 mg/L 浓度范围内,钨锡钼铜铅锌的标准曲线呈线性,其相关系数为 0.9995,当浓度大于 40.0 mg/L 时,曲线出现一定程度的弯曲,因此本方法的线性范围为 0.00 ~ 40.0 mg/L。

在仪器的最佳工作条件下,按 1.4 节实验方法对空白溶液连续测定 12 次,以测定值标准偏差的 10 倍乘以方法的稀释因子计算方法检出限。钨锡钼铜铅锌的方法检出限分别为 10、30、3.3、12、15、40 mg/kg。

2.7 方法准确度和精密度

按 1.4 节实验方法独立处理并测定国家标准物质 GBW 07238(钼矿石)、GBW 07239(钼矿石)、GBW 07240(钨矿石)、GBW 07241(钨矿石)、GBW 07281(锡矿石)、GBW 07282(锡矿石)、GBW(E) 070078(铅锌矿石),以及有色地质行业管理样 YSDZ 92-04(锡矿石)、YSDZ 92-05(锡矿石)、中南 79-7A(钨矿石)中钨锡钼铜铅锌的含量($n=9$),计算测定值的相对误差及相对标准偏差(RSD)。

表 5 分析数据显示,测定结果的相对标准偏差(RSD)均小于 5.0%,证明方法的精密度较好。其中 GBW 07240(钨矿石)、GBW 07282(锡矿石)中钨的结果准确度较低,这是由于钨的含量过低和 ICP-AES 测定钨的信号不高共同造成的。锡矿石伴生钨矿的边界品位为 0.02%,但是 GBW 07240、GBW 07282 两个标准物质中钨的含量值均小于这个品位,在矿产的综合利用中对于小于边界品位的钨的测定是无意义的。

表 5 方法准确度与精密度

Table 5 Accuracy and precision tests of the method

标准物质 编号	元素	w/%		相对误差 RE/%	RSD/%
		标准值	本法测定值		
GBW 07238 (钼矿石)	Sn	0.0087	0.0090	3.45	4.5
	W	0.36	0.367	1.94	2.9
	Mo	1.51	1.59	5.30	1.1
GBW 07239 (钼矿石)	Sn	0.0033	0.0035	6.06	4.9
	W	0.10	0.105	5.00	2.3
	Mo	0.11	0.111	0.91	3.0
GBW 07240 (钨矿石)	Sn	0.14	0.146	4.29	3.1
	W	0.015	0.012	-20.0	4.4
GBW 07241 (钨矿石)	Sn	0.17	0.173	1.76	0.7
	W	0.22	0.205	-6.82	2.6
	Mo	0.098	0.095	-3.06	2.9
GBW 07281 (锡矿石)	Sn	4.47	4.46	-0.22	0.3
	W	0.068	0.067	-1.47	1.4
	Mo	0.027	0.028	3.70	3.7
	Cu	0.26	0.268	3.07	3.6
	Pb	2.72	2.75	1.10	0.8
	Zn	0.74	0.710	-4.05	3.8
GBW 07282 (锡矿石)	Sn	1.27	1.26	-0.79	1.1
	W	0.015	0.013	-13.3	4.7
	Mo	0.033	0.032	-3.03	3.7
	Cu	0.32	0.312	-2.50	3.2
	Pb	2.82	2.79	-1.06	0.9
	Zn	0.91	0.925	1.65	2.3
GBW(E)070078 (铅锌矿石)	Cu	0.10	0.11	10.0	3.2
	Pb	2.93	2.87	-2.05	1.5
	Zn	0.51	0.53	3.92	1.1
YSDZ 92-04 (锡矿石)	Sn	0.63	0.642	1.90	4.9
YSDZ 92-05 (锡矿石)	Sn	1.76	1.76	0	2.6
中南 79-7A (钨矿石)	Sn	0.0072	0.0070	-2.78	4.9
	WO ₃	0.48	0.468	-2.50	1.0
	Mo	0.008	0.0075	-6.25	4.3

2.8 方法比对

将过氧化氢体系水杨基荧光酮光度法测定锡^[14]、三氯化钛还原-硫氰酸钾分光光度法测定钨^[15]、硫脲还原-硫氰酸钾分光光度法测定钼^[16]和原子吸收光谱法测定铜铅锌^[5]的测定结果与本法测定结果进行比对实验。对于较高含量的锡(>1%),过氧化氢体系水杨基荧光酮光度法的测定结果偏低,而本法的测定结果更接近标准值。分光光度法测定钨钼以及低含量锡(<1%)的结果与本实验方法的测定结果无显著性差异。本方法和传统化学分析方法的测定结果均与标准值相吻合,说明本方法准确度较高。

表 6 方法比对

Table 6 Comparison of analytical results with this method and traditional method

标准物质 编号	元素	w/%		
		标准值	本法测定值	传统分析方法
GBW 07238 (钼矿石)	Sn	0.0087	0.0090	<0.02
	W	0.36	0.367	0.351
	Mo	1.51	1.59	1.45
GBW 07241 (钨矿石)	Sn	0.17	0.173	0.173
	W	0.22	0.205	0.213
	Mo	0.098	0.095	0.089
GBW 07281 (锡矿石)	Sn	4.47	4.46	4.35
	W	0.068	0.067	0.066
	Mo	0.027	0.028	0.026
GBW 07282 (锡矿石)	Sn	1.27	1.26	1.20
	W	0.015	0.013	0.014
	Mo	0.033	0.034	0.030
GBW(E) 070078 (铅锌矿石)	Cu	0.10	0.11	0.11
	Pb	2.93	2.87	2.88
	Zn	0.51	0.53	0.52
YSDZ 92-04 (锡矿石)	Sn	0.63	0.642	0.646
YSDZ 92-05 (锡矿石)	Sn	1.76	1.76	1.42

2.9 内部质量控制与外部结果评定

2013 年上半年,本实验室共检测了云南省马关县李子坪林厂锡多金属矿 6 大批样品,共计 2000 多件。每一批样品均插入多个国家一级标准物质进行内部质量控制,共做了 6 次抽查验证和 6 次内检实验。每批次内部质量管理样均合格,6 次抽查和内检铜铅锌锡钼的合格率均达到 98% 以上,钨的合格率也达到 95%。同时本实验室还进行了 1 次外检实验,比对结果显示铜铅锌钼的合格率为 100%,锡和钨的合格率为 97%。以上结果均符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130.3—2006)规定。

3 结语

本文运用过氧化钠高温碱熔,经酒石酸-双氧水-盐酸酸化预处理样品,ICP-AES 法测定锡矿石中的钨锡钼铜铅锌等主微量元素。与酸溶为主的样品处理方法相比,过氧化钠可使锡矿石样品熔解彻底,省去了氢氟酸挥发硅的蒸酸过程,节省了样品处理的时间。用酒石酸-双氧水-盐酸体系溶解熔融物,溶液中的酒石酸与锡钨钼形成稳定的络合物,而双氧水可以使溶液具有强氧化性,保护锡钨等金属

以高价正离子的形式存在于溶液中,以便更好地与酒石酸发生络合反应,从而避免了单纯盐酸体系中锡钨钼不稳定,产生钨酸、钼酸和锡酸沉淀导致测定结果偏低的问题。

本方法未能避免碱熔预处理这一繁琐环节,但是该法具有准确度高、精密度高、锡钨钼检出限低、一次性测量多元素等技术特点。方法的抽查合格率、内外检合格率均较好,已经应用于实际生产中并取得了满意的效果,适合在地质行业推广应用。

4 参考文献

[1] 崔荣国,刘树臣,王淑玲,吴初国. 我国重要优势矿产资源国际竞争力研究[J]. 中国矿业,2009,18(10): 8-11.

[2] 黄仲权. 云南锡矿业现状及发展对策[J]. 矿产保护与利用,1992(6): 16-20.

[3] 刘光亮,秦德先,张学书,范柱国. 云南省锡矿资源与可持续发展[J]. 安全与环境工程,2004,11(4): 36-39.

[4] 邵厥年,陶维屏. 矿产资源工业要求手册[M]. 北京:地质出版社,2010:169-174.

[5] GB/T 1819—2004,锡精矿化学分析方法[S].

[6] GB/T 15924—1995,锡矿石化学分析方法[S].

[7] 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: 185-208.

[8] 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: 321-325.

[9] 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: 338-342.

[10] 赵建为,李树昌. 辉钼矿中微量锡的分离与测定[J]. 岩矿测试,2000,19(3): 173-176.

[11] 盛献臻,张汉萍,李展强,李海萍,何光涛. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定地质样品中次量钨锡钼[J]. 岩矿测试,2010,29(4): 383-386.

[12] 曾慧芳,戢朝玉,陈善科. ICP-AES 法分析锡石单矿物的研究[J]. 岩矿测试,1988,7(3): 175-179.

[13] 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: 297-299.

[14] 张志龙. 有色地质分析规程(下册)[M]. 北京:中国有色金属工业总公司地质局,1992:275-277.

[15] GB/T 14352.1—2010,钨矿石、钼矿石化学分析方法;钨量测定[S].

[16] GB/T 14352.2—2010,钨矿石、钼矿石化学分析方法;钼量测定[S].

Simultaneous Determination of Sn, W, Mo, Cu, Pb and Zn in Tin Ores by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

YANG Hui-ling^{1,2}, XIA Hui^{1,2*}, DU Tian-jun^{1,2}, BAI Lu^{1,2}, QIN Jiu-hong^{1,2}, TIE Jin-lin^{1,2}

(1. General Institute for Nonferrous Metals and Geological Exploration of Henan Province, Zhengzhou 450052, China;

2. Key Laboratory of Deep Ore-prospecting Technology Research for Non-ferrous Metals of Henan Province, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: The work involved to accurately determine the major and minor elements in tin ore, which contains large quantities of paragenetic and associated elements is extremely challenging. It is difficult to decomposed tin ore and the Sn, W and Mo are easily precipitated in HCl solution. A highly efficient analytic method which is capable of simultaneously determining Sn, W and Mo in tin ores by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) is reported in this paper. The ore samples are melted with Na₂O₂ and acidized by mixed tartaric acid, hydrochloric acid and hydrogen peroxide. Co is used as the internal standard element. The linear range of this present method is 0.00 – 40.0 mg/L, and the detection limits are 10 mg/kg for Sn, 30 mg/kg for W, 3.3 mg/kg for Mo, 12 mg/kg for Cu, 15 mg/kg for Pb and 40 mg/kg for Zn, respectively. The relative standard deviation (RSD, $n = 9$) is less than 5.0%. All results of the National Standard Reference Materials determined by this method are consistent with the certified values. The samples can reach complete melting by using Na₂O₂ and the step to evaporate the HF acid to remove Si can be avoided, which results in reducing the processing time of samples. The application of mixed tartaric acid-hydrochloric acid-hydrogen peroxide system assists Sn, W and Mo to form stable complexations, which solves the problem of lower determining results due to forming precipitations of tungstic acid, molybdic acid and stannic acid in HCl solution.

Key words: tin ore; major and minor elements; alkali fusion with sodium peroxide; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

《分析测试学报》2014 年征订启事

国内刊号: CN 44 - 1318/TH

邮发代号: 46 - 104

国际刊名代码 CODEN: FCXES

国际标准刊号: ISSN 1004 - 4957

国外代号: BM 6013

广告经营许可证: 440000100186

《分析测试学报》是由中国广州分析测试中心、中国分析测试协会共同主办的全国性学术刊物,中文核心期刊。刊登质谱学、光谱学、色谱学、波谱学、电化学、电子显微学等方面的分析测试新理论、新方法、新技术的研究成果,介绍新仪器装置及在生物、医药、化学化工、商检、食品检验等方面实用性强的实验技术。适合科研院所、高等院校、检测机构、医药、卫生以及厂矿企业分析测试工作和管理人员阅读。

经过多年的发展,本刊已成为国内知名的化学类核心期刊。2011 年,影响因子在全国化学类刊物排名中位列第 5 名,被引频次每年递增约 30%,稿源丰富,基金论文比超过 70%。近几年,本刊刊发的论文被美国化学文摘(CA)收录率达 94%,2006 年引文频次在 CA 千种表中国部分中列第 38 名,并被国际上其它知名的数据库如日本科技文献速报、俄罗斯文摘、英国分析文摘(AA)、《质谱公报》等收录。在《中文核心期刊要目总览》2011 年版的化学类期刊列第 9 位;入选 2012 年度“中国国际影响力优秀学术期刊”;进入由全国 8000 种期刊遴选出的 500 种科技期刊组成的“中国科技期刊精品数据库”;本刊是中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)统计刊源;中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊);《中国科学引文数据库》来源期刊;中国期刊全文数据库(CJFD)收录期刊;《中国核心期刊(遴选)数据库》收录;《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊;《中国期刊网》全文收录期刊;《中国学术期刊文摘(中、英文版)》源期刊。

本刊为月刊,国内外公开发行。大 16 开,单价:18.00 元/册,全年 216 元。请在全国各地邮局订阅。未在邮局订到者可直接向本编辑部补订。补订办法:请从邮局汇款至广州市先烈中路 100 号《分析测试学报》编辑部,邮编:510070,写明订户单位、详细地址、收刊人姓名、邮编及补订份数(全年或某期),电话:(020)87684776 或 37656606,http://www.fxcsxb.com(可在线投稿),E-mail:fxcsxb@china.com。