

文章编号: 0254 - 5357(2010)04 - 0383 - 04

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

盛献臻, 张汉萍*, 李展强, 李海萍, 何光涛
(广东省物料实验检测中心, 广东 广州 510080)

摘要: 研究了电感耦合等离子体发射光谱同时测定地质样品中次量钨、锡、钼的方法。为了避免基体干扰, 采用氢氟酸低温分解试样, 蒸干除硅, 硅以四氟化硅的形式挥发除去。为了减小盐分, 用少量过氧化钠熔融未被分解完全的试样残渣, 热水提取, 盐酸酸化, 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定钨、锡、钼。方法相对标准偏差(RSD, $n = 12$)为钨 < 10.80%, 锡 < 6.67%, 钼 < 8.33%。标准曲线线性浓度上限为: 三氧化钨 30.0 mg/L, 锡 40.0 mg/L, 钼 40.0 mg/L。方法经国家一级标准物质验证, 分析结果与标准值相符。

关键词: 钨; 锡; 钼; 电感耦合等离子体发射光谱法; 同时测定; 地质样品

中图分类号: O657.31; O614.613; O614.432; O614.612 **文献标识码:** B

Simultaneous Determination of Minor Tungsten, Tin and Molybdenum in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

SHENG Xian-zhen, ZHANG Han-ping*, LI Zhan-qiang, LI Hai-ping, HE Guang-tao
(Material Testing Center of Guangdong Province, Guangzhou 510080, China)

Abstract: A method for the simultaneous determination of tungsten, tin and molybdenum in geological samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) have been developed. In order to eliminate the matrix interference from coexist elements on the determination, the sample preparation method was studied. Samples were digested by HF at low temperature to remove silicon as volatile SiF_4 and the residues were decomposed by alkali fusion with Na_2O_2 followed by extraction with hot water and acidification with diluted HCl. W, Sn and Mo in the sample solution were then determined by ICP-AES. The linear ranges of the calibration curves for each element are 0 ~ 30 mg/L for W, 0 ~ 40.0 mg/L for Sn and 0 ~ 40.0 mg/L for Mo. The precision (RSD, $n = 12$) of the method are < 10.80%, < 6.67% and < 8.33% for W, Sn and Mo, respectively. The method has been applied to the determination of tungsten, tin and molybdenum in National Standard Reference materials and the results are in agreement with the certificated values.

Key words: tungsten; tin; molybdenum; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; simultaneous determination; geological sample

自然界中已知锡矿物近 50 种, 具有工业意义的主要锡矿物为锡石 (SnO_2)。95% 以上的锡金属

从锡石中提取, 次要的有黝锡矿、圆柱锡矿、硫铅锡矿等^[1]。钨锰铁矿和钨酸钙等钨矿以及与钨矿伴

收稿日期: 2009-07-30; 修订日期: 2009-12-03

作者简介: 盛献臻(1958 -), 女, 山东平度人, 工程师, 主要从事岩石矿物分析工作。

通讯作者: 张汉萍(1964 -), 女, 湖南涟源人, 高级工程师, 主要从事化学分析与研究工作。

E-mail: zhanghanping2010@yahoo.com.

生的钨矿亦具很高的工业经济价值。准确测定矿石中 W、Sn、Mo 的含量具有重要意义。

矿石中 W、Sn、Mo 的测定,对于高含量的 Sn,质量分数 w 为 $0. x\%$ 以上的矿样,大多采用容量法,如次亚磷酸钠还原-碘酸钾滴定法^[2]、铝片还原-碘量法^[3];低含量的 Sn,质量分数 w 为 $0.000x\% \sim 0. x\%$,采用比色法,最常用的是萃取分离,苯芴酮-CTMAB^[4]、苯基荧光酮等分光光度法^[5]。对矿石中 W、Mo 的分析,质量分数 $w < 0.05\%$ 时,经常采用萃取-硫氰酸盐光度法、极谱法等^[5]。这些方法实际应用时操作繁琐,效率低、耗时长,使用的有机试剂有毒、污染环境。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)灵敏度高,精密度好,可多元素同时测定,标准曲线线性范围宽,测定速度快,已被广泛应用于不同领域各种类型样品的分析^[6]。

本文在参考相关文献的基础上,针对 W、Sn、Mo 的质量分数 w 为 $0.000x\% \sim 0. x\%$ 的地质样品,对分析方法进行了探讨与改进。对分解试样、分解溶剂、测定酸度的要求及样品的测定范围进行反复试验,确定了使用 ICP-AES 法同时测定 W、Sn、Mo 的分析条件,解决了单纯碱熔盐分过高、单纯酸溶样品分解不完全的问题。方法简单易行,快速准确,能代替原有的化学分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

ICP-AES Optima 2000DV 全谱直读等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司),仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Optimal operating conditions for ICP-AES determination

参数	设定值	参数	设定值
射频功率	1300 W	积分时间	2 s
冷却气(Ar)流量	15 L/min	溶液提升量	1.5 mL/min
辅助气(Ar)流量	0.2 L/min	重复测量次数	2 次
雾化气(Ar)流量	0.8 L/min	测量方式	峰面积
延迟读数时间	30 s		

1.2 标准和主要试剂

三氧化钨标准储备溶液 $\rho(\text{WO}_3) = 500 \text{ mg/L}$: 称取 0.5000 g 预先在 500℃ 的马弗炉中灼烧 1 h 并已于干燥器中冷却的高纯 WO_3 , 置于 250 mL 烧杯

中,加入 100 mL 30 g/L NaOH 溶液,加热溶解,冷却后,以 30 g/L NaOH 移入 1000 mL 容量瓶中并稀释至刻度,摇匀。立即转入干燥的塑料瓶中保存。

锡标准储备溶液 $\rho(\text{Sn}) = 500 \text{ mg/L}$: 称取 0.5000 g 金属锡(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 浓 HCl,低温加热溶解完全后,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,用 $\varphi = 20\%$ (体积分数,下同)的 HCl 稀释至刻度。

钼标准储备溶液 $\rho(\text{Mo}) = 500 \text{ mg/L}$: 称取 0.7500 g 预先在 500℃ 马弗炉中灼烧 1 h 并已于干燥器中冷却的高纯 MoO_3 , 置于 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 30 g/L NaOH 溶液,加热溶解,冷却后,以 30 g/L NaOH 溶液移入 1000 mL 容量瓶中并稀释至刻度,摇匀。立即转入干燥的塑料瓶中保存。

WO_3 、Sn 和 Mo 混合标准溶液 I (WO_3 、Sn 和 Mo 含量各为 50 mg/L): 分取 10 mL 上述 WO_3 和 Mo 的标准储备溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用 20% 的 HCl 稀释至 70 mL 左右,再分取 10 mL 上述 Sn 标准储备溶液,置于此容量瓶内,用 20% 的 HCl 稀释至刻度,摇匀。使用时现配制。

WO_3 、Sn 和 Mo 混合标准溶液 II (WO_3 、Sn 和 Mo 含量各为 5 mg/L): 吸取 10 mL 的 WO_3 、Sn、Mo 混合标准溶液 I,置于 100 mL 容量瓶中,用 20% 的 HCl 稀释至刻度。使用时现配制。

HF、HCl 均为优级纯。

Na_2O_2 、 Na_2CO_3 均为分析纯。

离子交换水(电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

高纯氩气(质量分数 $> 99.99\%$)。

1.3 标准曲线

取 0.00、0.50、1.0、2.0、5.0、10.0 mL 的 WO_3 、Sn、Mo 混合标准溶液 II (5 mg/L), 分别置于 6 支 50 mL 容量瓶中,用试剂空白溶液稀释至刻度,摇匀。另取 2.0、5.0、10.0、15.0、20.0 mL 的 WO_3 、Sn、Mo 混合标准溶液 I (50 mg/L), 分别置于 5 支 50 mL 容量瓶中,以试剂空白溶液稀释至刻度,摇匀。 WO_3 、Sn、Mo 的含量列于表 2。

表 2 标准曲线中 WO_3 、Sn、Mo 含量

Table 2 Concentrations of WO_3 , Sn and Mo in standard solutions

组分	$\rho_B/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$											
WO_3	0.00	0.05	0.10	0.20	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0	15.0	20.0	30.0
Sn	0.00			0.20	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0	15.0	20.0	40.0
Mo	0.00	0.05	0.10	0.20	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0	15.0	20.0	40.0

1.4 实验方法

按不同含量称取0.1000~0.5000 g试样置于刚玉坩埚(或铂金坩埚)中,少许水湿润,用塑料滴管小心滴加5 mL HF,于低温加热蒸发至近干(电热板温度约130℃),用水冲洗坩埚壁,再加入10 mL HF(此时电热板温度升至160℃左右),加热蒸干除硅,蒸干后取下冷却。加入1 g Na_2O_2 (或 Na_2CO_3),放入预先升温至600℃马弗炉中,继续升温至700℃,保温15 min,取出,稍冷却。将坩埚置于150 mL烧杯中,加30 mL热水,盖上表面皿,置于250℃电热板上,煮沸至熔块溶解后取下,用水冲洗杯壁及表面皿,迅速加入10 mL HCl酸化,以热的2% HCl洗出坩埚,澄清冷却后,移入50 mL容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。同时做空白试液。

2 结果与讨论

2.1 试样的分解

自然界各种类型矿床中,主要的含锡矿物是锡石(SnO_2)。锡石显酸性,不能溶于HCl、 HNO_3 以及王水^[5];其次,黝锡矿溶于 HNO_3 时,分解出硫和难溶的 β -锡酸沉淀^[7]。各种类型的钨、钼矿物也不易被酸分解完全。针对钨、锡矿物的特性,分析时常使用碱性熔剂熔融分解试样,如 Na_2O_2 、 Na_2CO_3 、 Na_2O_2 -NaOH等^[7]。

矿物中所存在的 SiO_2 质量分数 w 在5%~70%,碱熔后,试样中的硅酸盐全部转变为 Na_2SiO_3 ,HCl酸化后,相当量的 H_2SiO_3 以水溶胶状态存在于溶液中^[8]。试样测定结果表明,带有负电荷的 H_2SiO_3 溶胶胶粒,严重吸附W、Sn、Mo等被测元素,尤其是对Mo的吸附;同时,溶胶胶粒也容易影响仪器喷雾进样管的通畅。经多次反复试验,选择HF低温分解试样,将 SiO_2 以 SiF_4 的形式挥发除去,蒸干后剩余的矿物残渣用碱性熔剂熔融分解^[9]。

本法对不同类型的矿样,选用了不同的碱性熔剂。对于锡石-多金属矿物的样品,鉴于 Na_2O_2 是一种氧化性极强的碱性熔剂,对锡石、钨矿、绿柱石、钛铁矿等难分解矿物特别有效^[10],故采用 Na_2O_2 作为分解试样的熔剂,以刚玉坩埚为分解试样的容器。实验证明,经HF分解除Si后,加入 Na_2O_2 试样可以被分解完全。不足之处是刚玉坩埚易脆裂。

对于铁精矿、铁矿等矿物的处理,由于这类试

样直接在坩埚中用HF分解除Si时,容易结成紧密块状,影响分解效果。本实验采取先加浓HCl,将大部分可溶于HCl的铁矿物溶解,少量残渣过滤后连同滤纸置于刚玉坩埚中,550℃灰化灼烧,HF分解除Si后, Na_2O_2 熔融,再与前试液合并。

对于硅酸盐岩石类的试样,如长石、云母、石英、绿泥石及土壤等,W、Sn、Mo质量分数 w 为0.000x%~0.0x%,由于被测元素含量低,可以使用铂金坩埚,HF分解除Si后,加入 Na_2CO_3 于950~1000℃马弗炉中熔融。试样分解完全。

2.2 熔剂的用量

采用ICP-AES法测定样品时,待测试液盐分过高,进样炬管极易被堵塞。实验表明,熔剂用量小于0.7 g时,试样残渣分解不完全,酸化后溶液中可见黑色残渣;熔剂用量控制在0.7 g以上时,试样可以分解完全。本法熔剂用量控制在0.7~1.0 g,试液中熔剂的浓度保持在1%~2%,实际钠离子浓度为10 mg/L左右,测试不受影响。本法选择 Na_2O_2 、 Na_2CO_3 用量均为1 g。

2.3 熔样时间

多次试验发现,熔样时间短,试样分解不完全;时间过长,损耗坩埚。试验确定,用 Na_2O_2 熔融,在700℃时保温15 min;用 Na_2CO_3 熔融,在950℃时保温25 min。

2.4 盐酸的浓度

根据W、Sn、Mo的化学性质,试验选择HCl为中和酸。实验得知,在碱熔试样的浸取液中,加入10 mL浓HCl,中和酸化后溶液即可澄清。本法选择浓HCl用量为10 mL。

WO_3 、Sn和Mo连测时,HCl浓度对Sn测定影响至关重要。当浓度偏低时, Sn^{2+} 易水解,形成偏锡酸沉淀。实验得知,在确定的标准曲线范围内,HCl浓度 <0.60 mol/L时,Sn的测定值明显偏低, WO_3 、Mo的测定值则保持稳定;HCl浓度 >3.0 mol/L时,钨酸容易析出,导致测定值不稳定。因此,HCl浓度最低不能小于1.2 mol/L,最大不能超过3.0 mol/L。本实验HCl浓度保持在1.80~2.4 mol/L。

2.5 标准曲线的浓度

通过试验,从Sn的检出限可知,元素Sn的灵敏度较低,标准曲线最低浓度配制不能低于0.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。在1.8~2.4 mol/L HCl的介质中, WO_3 的浓度配制最大值不得超过30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。因为 WO_3 浓度过大,钨酸容易析出,不利于测定。

2.6 分析线的选择

经过样品溶液的多次扫描,比较了图谱、背景轮廓,检查基体元素的谱线未对被测元素的第一灵敏线存在干扰,本实验选择了仪器推荐的各个被测元素的第一灵敏线,W 207.912 nm、Sn 189.927 nm、Mo 202.031 nm,背景校正设置在谱线的左右两侧。

2.7 检出限

在仪器最佳条件下,测定 WO_3 浓度在 0 ~ 30 $\mu\text{g/mL}$ 和 Sn、Mo 浓度在 0 ~ 40 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准曲线,线性关系良好,相关系数均大于 0.999。按方法步骤做试剂空白 12 份,以 3 倍标准偏差(3s)乘以样品稀释倍数计算检出限(L_D),结果列于表 3。

表 3 检出限

Table 3 Detection limits of the method

组分	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$				检出限 $L_D/$		
	分次测定值				平均值	标准偏差	($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
WO_3	0.025	0.044	0.054	0.056	0.041	0.012	3.6
	0.028	0.035	0.027	0.048			
	0.059	0.043	0.030	0.043			
Sn	0.054	0.025	0.049	0.056	0.053	0.020	6.0
	0.027	0.084	0.075	0.055			
	0.052	0.031	0.045	0.079			
Mo	0.0069	0.0022	0.0095	0.0051	0.0055	0.0025	0.75
	0.0045	0.0026	0.0075	0.0023			
	0.0067	0.0090	0.0057	0.0035			

2.8 精密度

对水系沉积物国家一级标准物质 GBW 07303、GBW 07311、GBW 07312 和本室管理样 B055、B062,采用本法分析步骤,分次进行 12 次测定。表 4 结果表明,精密度(RSD)为 2.43% ~ 10.8%,符合分析要求。

表 4 精密度试验^①

Table 4 Precision test of the method

组分	GBW 07303		GBW 07311		GBW 07312		B055		B062	
	$\bar{w}_B/\%$	RSD/%	$\bar{w}_B/\%$	RSD/%	$\bar{w}_B/\%$	RSD/%	$\bar{w}_B/\%$	RSD/%	$\bar{w}_B/\%$	RSD/%
WO_3	0.0012	10.8	0.016	4.95	0.0045	8.80	0.46	2.43	0.61	3.11
Sn			0.0036	3.24	0.0056	6.67	0.26	5.35	0.0034	3.62
Mo	0.0087	6.55	0.0006	8.33	0.0009	6.84	0.001	8.36	0.079	3.49

① \bar{w}_B 为 12 次测定的平均值。

2.9 准确度

为了检验本法的准确度,对水系沉积物国家一级标准物质 GBW 07303、GBW 07311、GBW 07312

和本室管理样 B055、B062,按本法操作步骤进行了 12 次比对试验,测定所得的平均结果均与标准值一致(见表 5)。

表 5 准确度试验^①

Table 5 Accuracy test of the method

样品编号	$w(WO_3)/\%$		$w(Sn)/\%$		$w(Mo)/\%$	
	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值
GBW 07303					0.0092	0.0087
GBW 07311	0.016	0.015	0.037	0.036	0.0006	0.0006
GBW 07312	0.0047	0.0045	0.0054	0.0056	0.0008	0.0009
B055	0.48	0.46	0.27	0.26	0.001	0.001
B062	0.62	0.61	0.0035	0.0034	0.082	0.079

① B055、B062 为本室管理样,其数据为参考值。

3 结语

用 HF - Na_2O_2 、HF - Na_2CO_3 分解样品,ICP - AES测定地质样品中次量 W、Sn、Mo,不仅解决了化学法不能同时测定 W、Sn、Mo 的问题,而且具有很好的准确度和重现性,方法操作简单,结果准确可靠,测定范围为: WO_3 0.00x% ~ 1.0%, Sn 0.00x% ~ 1.0%, Mo 0.000x% ~ 1.0%,可以满足各种地质样品中次量 W、Sn、Mo 的测定要求。该法已用于实际生产中取得了满意的效果。

4 参考文献

- [1] DZ/T 0149—95,银矿地质普查规范[S].
- [2] DZG 93—01,多金属矿石分析规程;次亚磷酸钠还原-碘酸钾滴定法测定锡量[S].
- [3] DZG 93—01,多金属矿石分析规程;碘量法测定锡量(铝片还原法)[S].
- [4] DZG 93—01,多金属矿石分析规程;苯芴酮 - CTMAB 光度法测定锡量[S].
- [5] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 3 版. 北京:地质出版社,1991:377 - 383, 525 - 529,551 - 550.
- [6] 赵庆令,李清彩,孙宁,马强,蔡薇. 电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤样品中 25 个元素[J]. 岩矿测试,2008,28(2):191 - 193.
- [7] 江西省冶金研究所. 钨矿石中钨及其伴生元素的分析[M]. 2 版. 北京:冶金工业出版社,1974:45 - 47.
- [8] 普通高等教育地质矿产类规划教材. 矿石矿物分析[M]. 北京:地质出版社,1991:27.
- [9] GB/T 6730.55—2004:1 - 2,铁矿石;锡含量的测定;火焰原子吸收光度法[S].
- [10] 冶金工业部有色金属研究院广东分院. 矿石试样的分解[Z]. 1978:6 - 11.