

# ICP-AES法测定锡矿中W、Sn

蒋春林

中国冶金冶金地质总局西北地质勘查院酒泉测试中心 甘肃酒泉 735009

**摘要:** 本文采用经典的国标方法<sup>[1]</sup>溶解锡矿石, 改良其浸提方法, 建立了电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 测定锡矿石中钨、锡的方法。通过本实验确立了电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 测定锡、钨的仪器工作参数, 分析谱线分别为 Sn; 189.980、W: 224.876; W、Sn 的方法检出限分别为: 0.01%、0.003%, 浸提过程中酒石酸用量为: 2-3g; 盐酸用量为: 20mL。用新建立的方法对标准物质 GBW07281 进行消解, 用 ICP-AES 法对其中 Sn、W 进行测定, 测定的精密度和准确度均达到分析化学的要求。

**关键词:** 经典; 锡矿石; ICP-AES

## The determination of W, Sn in Tin ore by ICP-AES

JIANG Chun-lin

jiuquan Laboratory Center, Northwest Bureau, China Metallurgical Geology Bureau, jiuquan 735009, China

**Abstract:** In this paper, the classic national standard method<sup>[1]</sup> is adopted to melt tin ore and improve the extraction method. The method for the determination of tin ore by ICP-AES has been established. The parameters of the instrument for the determination of tin and tungsten by ICP-AES were established. The analytical spectral lines were 189.980, 224.87. The detection limits of W and Sn were 0.01% and 0.003%. The amount of tartaric acid in the extraction process is 2-3g; The amount of hydrochloric is: 20 ml. The standard substances (GBW07281) were digested by the newly established method, The Sn and W were determined by ICP-AES, The precision and accuracy of the determination meet the requirements of analytical chemistry.

**Keywords:** classics; Tin ore. ICP-AES

锡矿石是重要的冶金原料, 是提炼锡的主要矿石。锡是一种银白色金属, 适宜人类最早发现和使用的金属之一, 被广泛应用于人类生活、现代工业和国防领域。目前锡的测定通常采用容量法<sup>[1-3]</sup>、光度法<sup>[4-6]</sup>、示波极谱<sup>[7]</sup>或方波极谱法<sup>[8]</sup>。其中碘酸钾法(容量法)是一个经典而广泛采用的方法, 现已列为国家标准方法、但是流程长, 大批量操作时间长; 光度法、示波极谱或方波极谱法干扰元素较多, 干扰元素的分离麻烦, 实验过程繁琐, 分析周期长。目前已有电感耦合等离子体发射光谱仪测定锡矿石中主次量元素的测定<sup>[9]</sup>方法, 但采用石墨坩埚熔样成本高, 不适用于批量测试。因此本法采用传统的高铝坩埚碱熔浸提方法<sup>[1]</sup>溶解矿样后, 直接用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 测定锡矿石中锡和

钨的含量。此方法快捷、简便、结果稳定、准确, 分析周期大大缩短, 特别适合矿样的大批量快速测定。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

Icap7400全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国热电公司); 高盐雾化器, 仪器最佳工作条件见表1。

表1 等离子体光谱仪工作条件

Table1 Operating conditions of plasma spectrometer

工作参数	设定值	工作参数	设定值
RF功率	1150W	雾化器流量	28psi
垂直观察高度	12mm	辅助气流量	0.5L/min
分析泵速	50r/min	冲洗泵速	100r/min
泵稳定时间	5s	样品冲洗时间	15s
延时时间	15s	重复测量次数	1

**作者简介:** 蒋春林, 女, 工程师, 从事岩矿分析研究工作。E-mail: 369884638@qq.com

高温炉：温度适于控制在500–1000℃的范围；刚玉坩埚：30ml；聚四氟乙烯烧杯：250ml；盐酸：优级纯，密度（ $\rho$ ）约为1.29g/ml；过氧化钠：分析纯；酒石酸：分析纯；过氧化氢：50%；

实验室用水为去离子水。

三氧化钨标准储备液溶液  $\rho(\text{WO}_3)=500\text{mg/L}$ ：称取0.5000g预先在500℃的高温炉中灼烧1小时并与干燥器中冷却的高纯 $\text{WO}_3$ ，至于250ml烧杯中，加入100ml 30g/L NaOH溶液，加热溶解，冷却后，以30g/L NaOH溶液移入1000ml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。

锡标准储备液溶液  $\rho(\text{Sn})=1.0\text{mg/mL}$ ：称取1.0000g金属锡（质量分数 $\geq 99.99\%$ ），置于1000ml容量瓶中，加入200ml浓盐酸，待其完全溶解后（2天–3天），用水稀释至刻度<sup>[1]</sup>。

### 1.2 实验方法

称取0.1–0.5g（精确到0.0001g）试料置于刚玉坩埚中（若试料含硫高，预先在500℃灼烧30min）。加入3g过氧化钠，搅匀，在覆盖约1g过氧化钠，至于已升温至700℃的高温炉中，保持此温度至刚全熔（约10min），（溶样时间过长，中和时乙炔出硅酸）<sup>[1]</sup>。取出稍冷，置于250ml烧杯中，加入30ml水提取，加入2–5g酒石酸，搅拌使其溶解，随即迅速加入10–40ml盐酸，再加入1–2滴1过氧化氢（1+1）并立即搅拌，加入0.5ml过氧化氢（1+1），用水洗出坩埚，溶液转入100ml容量瓶中，水定容至刻度，摇匀。待溶液澄清后，上机测定。

### 1.3 标准曲线绘制

采用标准溶液绘制标准曲线。

W、Sn标准空白：分别加入0.0ml上述W和Sn的标准储备液置于100ml容量瓶中，用5%的HCl稀释至刻度，摇匀。

W、Sn混合标准溶液 I（100ug/ml）：分别分取10ml上述W、Sn的标准储备液，置于已装有若干5% HCl的100ml容量瓶中，用5%的HCl稀释至刻度，摇匀。

W、Sn混合标准溶液 II（10ug/ml）：分取10ml上述W、Sn混合标准溶液 I，置于已装有若干5%HCl的100ml容量瓶中，用5%的HCl稀释至刻度，摇匀。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浸提条件的优化

#### 2.1.1 酒石酸用量的确定

按照1.2试验方法，确定加入盐酸20ml时，对GBW07281进行酒石酸用量：2g、3g、4g、5g的选择实验，

结果见表2。检测结果显示，酒石酸用量为2g、3g时对检测结果的准确度影响不大，但随着用量继续增大，测量结果的精密度越差，准确度也随之下下降，故本确定方法酒石酸用量为2–3g。

表2 酒石酸用量对结果精密度、准确度的影响

Table2 The influence of tartaric acid dosage on the precision and accuracy

检测项目	酒石酸用量/g	$\omega/\%$				平均值	推荐值	相对标准偏差RSD (%)	相对误差RE (%)
		平行11次测定值							
W	2	0.071	0.072	0.067	0.066	0.069	0.068	4.27	1.47
		0.070	0.067	0.065	0.064				
		0.069	0.070	0.073					
	3	0.066	0.072	0.071	0.064	0.069	0.068	5.22	-1.47
		0.068	0.067	0.071	0.070				
		0.070	0.063	0.075					
	4	0.065	0.062	0.061	0.065	0.060	0.068	7.73	11.76
		0.062	0.06	0.059	0.063				
		0.052	0.051	0.059					
	5	0.057	0.066	0.059	0.065	0.051	0.068	19.71	25
		0.053	0.039	0.045	0.044				
		0.048	0.042	0.038					
Sn	2	4.58	4.53	4.65	4.49	4.53	4.47	2.05	-1.41
		4.37	4.61	4.59	4.62				
		4.41	4.44	4.57					
	3	4.49	4.68	4.57	4.46	4.59	4.47	1.82	-2.68
		4.59	4.63	4.48	4.59				
		4.61	4.68	4.7					
	4	4.41	4.32	4.26	4.22	4.14	4.47	8.90	7.38
		4.34	4.47	4.13	4.08				
		4.37	3.62	3.27					
	5	3.45	3.11	2.59	2.38	2.75	4.47	19.54	38.48
		3.26	2.67	2.59	3.47				
		2.16	2.38	2.01					

#### 2.1.2 盐酸用量的确定

按照1.2试验方法，确定加入酒石酸2g时，对GBW07281进行盐酸用量：10ml、20ml、30ml、40ml的选择实验，结果见表3。检测结果显示，盐酸用量为20ml、30ml时对检测结果的准确度影响不大，但随着用量继续增大，测量结果的精密度越差，准确度也随之下下降，故本确定方法酒石酸用量为20ml。

表3 盐酸用量对结果精密度、准确度的影响

Table3 The influence of hydrochloric dosage on the precision and accuracy

检测项目	盐酸用量/ml	$\omega / \%$				平均值	推荐值	相对标准偏差 RSD (%)	相对误差 RE (%)
		平行 11 次测定值							
W	10	0.059	0.063	0.066	0.059	0.062	0.068	6.37	-8.82
		0.063	0.067	0.067	0.058				
		0.061	0.064	0.055					
	20	0.066	0.072	0.071	0.064	0.069	0.068	5.23	1.20
		0.068	0.067	0.071	0.070				
		0.070	0.063	0.075					
	30	0.066	0.073	0.062	0.061	0.069	0.068	9.40	0.94
		0.068	0.068	0.071	0.072				
		0.063	0.067	0.084					
	40	0.040	0.055	0.033	0.053	0.046	0.068	15.90	-32.49
		0.054	0.039	0.046	0.042				
		0.053	0.042	0.048					
Sn	10	4.23	4.49	4.33	4.58	4.44	4.47	2.48	-0.77
		4.35	4.52	4.38	4.53				
		4.36	4.53	4.49					
	20	4.49	4.48	4.57	4.46	4.57	4.47	1.83	2.26
		4.59	4.63	4.48	4.59				
		4.61	4.68	4.7					
	30	4.37	4.51	4.55	4.26	4.41	4.47	2.91	-1.24
		4.15	4.46	4.56	4.37				
		4.36	4.53	4.44					
	40	4.03	3.93	3.35	3.13	3.766	4.47	11.43	-15.74
		4.26	3.86	3.46	4.02				
		4.37	3.14	3.88					

## 2.2 测试条件选择

### 2.2.1 分析谱线的选择

按 1.3 配制校准曲线，在钨锡的常用分析波长处进行测量，选择既具有足够灵敏度，又不与其他谱线直接或部分重叠干扰的谱线。且两个元素的检测波长最好都在同一波段内，那样积分时间短。节省测试时间。依据分析结果，最后确定本实验 W 和 Sn 的分析线分别为 224.876, 189.980。

### 2.3 检出限和检出下限

使用与实际试样相同的基体成分但含待测元素 W、

Sn 量很低的标准物质溶液连续测定 11 次，计算待测元素 W、Sn 的标准偏差，标准偏差乘以自由度为本方法的检出限，检出限的 4 倍为本方法的测定下限，测试结果见表 4。结果显示 W、Sn 的检出限分别为：0.01%、0.003%。测定下限分别为：0.04%、0.012%。

表4 方法检出限和检出下限

Table4 Detection limit and detection lower limit

检测项目	$\omega / \%$				t	标准偏差	方法检出限 (%)	方法测定下限 (%)
	平行 11 次测定值							
W	0.133	0.124	0.129	0.133	2.764	0.004	0.01	0.04
	0.131	0.126	0.132	0.132				
	0.125	0.126	0.135					
Sn	0.016	0.018	0.017	0.019	2.764	0.001	0.003	0.012
	0.018	0.017	0.016	0.016				
	0.017	0.018	0.019					

## 3 结语

本试验通过改进样品前处理条件，建立了电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 测定锡矿石中钨、锡的方法。通过实验确定了本实验，确立了小时电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 测定锡、钨的仪器工作参数，W 和 Sn 的分析线分别为 224.876, 189.980; W、Sn 的检出限分别为：0.01%、0.003%。测定下限为：0.04%、0.012%；确定了样品前处理过程中酒石酸用量为 2-3g；盐酸用量为 20mL。采用此方法很好的解决了锡矿石中锡、钨的同时快速测定问题，提高了测试速度，节约了测试成本，缩短了测试周期，适合大批量样品的快速测定。

### 参考文献：

- [1]GB/T 15924-2010 锡矿石化学分析方法 锡量的测定[S]
- [2]岩石矿物分析编委会.岩石矿石分析(第三分册)-锡矿石分析-碘量法(铝片、铁粉还原).第四版.北京:地质出版社 2010: 191-192.
- [3]中国有色金属工业公司地质局.有色地质分析规程(下册)-还原熔样碘酸钾滴定法测定锡.北京:中国有色金属工业总公司地质局, 1992: 319.
- [4]中国有色金属工业公司地质局.有色地质分析规程(下册)-苯基荧光酮三元络合物光度法测定锡.北京:中国有色金属工业总公司地质局, 1992: 276.