

马生凤, 赵文博, 朱云, 等. 碘化氨除锡后封闭酸溶 – 电感耦合等离子体质谱测定锡矿石中的共生和伴生元素[J]. 岩矿测试, 2018, 37(6): 650 – 656.

MA Sheng-feng, ZHAO Wen-bo, ZHU Yun, et al. Determination of Symbiotic and Associated Elements in Tin Ore by ICP-MS Combined with Pressurized Acid Digestion and Detinning Process[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6): 650 – 656.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/tl.201804190047】

碘化氨除锡后封闭酸溶 – 电感耦合等离子体质谱测定锡矿石中的共生和伴生元素

马生凤, 赵文博, 朱云, 孙红宾, 王蕾, 温宏利
(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 锡矿石是难分解的矿物, 主要存在形式是锡石(SnO_2), 且共生和伴生元素多, 常用的酸溶方法几乎不能溶解 SnO_2 , 从而给锡矿石中的共生与伴生元素的准确测定带来困难。本文基于碘化氨在较低温度下熔融可产生无水状态的碘化氢, 利用碘化氢的酸性和氨的还原性分解 SnO_2 , 使 Sn 呈 SnI_4 升华分离的原理处理锡矿石。实验中以高纯铂丝作催化剂, 加入碘化铵在 450°C 的马弗炉中分解锡矿石 30 min, 使得 Sn 以 SnI_4 形式挥发, 除锡率达到 98% 以上, 再用 2 mL 氢氟酸和 1 mL 硝酸封闭溶解残渣, 电感耦合等离子体质谱测定钴镍铜钼钽钪铀等 24 个共生和伴生元素。元素检出限在 $0.001 \sim 2.9 \mu\text{g/g}$ 之间, 90% 以上元素的相对标准偏差 (RSD) 小于 5%, 相对误差小于 10%。本方法解决了锡矿石难分解的问题, 可测定共存金属元素, 也适合测定 Sn 含量在 1.27% ~ 62.49% 之间的锡矿石中的微量和痕量元素及锡精矿中的微量元素。

关键词: 锡石; 金属元素; 除锡率; 碘化铵; 电感耦合等离子体质谱法

要点:

- (1) 利用碘化氨在较低温度下分解难溶化合物 SnO_2 的原理测定锡石中的共伴生元素。
- (2) 高纯铂丝作催化剂, 加快了碘化铵与锡石的反应速度。
- (3) 通过与碱熔方法对比验证了该方法的准确度。

中图分类号: O657.63 文献标识码: A

锡矿床中锡的存在形式以锡石(SnO_2)为主, 锡石 – 硫化物矿石和矽卡岩型锡矿石是锡工业的主要矿物资源^[1]。锡矿中最常见的伴生组分是铜铅锌钨铋钼铌钽铁以及硫等多种元素, 其中有些元素如铁、硫对锡矿的选矿、冶炼带来了很大的干扰, 有些元素如钨钼铋铜可以作为锡矿石的副产品回收利用。因此, 伴生及共生元素含量是锡矿石综合评价参考指标之一, 利用现代分析技术准确、快速地测定锡矿石中的共生和伴生元素的含量对于矿产的综合利用具有十分重要的意义。

锡矿石中的共生和伴生元素的测定方法普遍采

用电感耦合等离子体发射光谱/质谱法(ICP – OES/MS)^[2-3]、氢化物发生 – 原子荧光光谱法^[4]、EDTA 滴定法^[5]、X 射线荧光光谱法(XRF)^[6]等。一个有效的样品前处理方法是准确测定样品的前提, 为开发一种可靠的方法来分解锡矿石, 前人采用了酸溶、碱熔以及利用特殊试剂的还原性等方法。例如, 杨小莉等^[2]用敞开酸溶, ICP – MS 法同时测定了锡矿石中的锂钴镍铜锌等 14 种微量元素, 该方法将样品研磨成极细的微粒($74 \mu\text{m}$ 以下), 试验了多种酸溶方法, 最终用氢氟酸、硝酸、高氯酸进行消解, 但仍有极少量未溶解的锡矿石, 该方法对其他微量元素分

析的影响有待于进一步实验研究。碱熔法是目前分解锡矿石最常用和最有效的方法,可用于分解氧化物、硫化矿物或者其他较复杂的矿物。但是由于熔剂与试样比大而引入大量的盐类,经酸化提取后的溶液不能直接 ICP - OES/MS 上机测定,采用高倍稀释,这样影响了分析的准确度,特别是测定较低含量元素如稀土元素不准确。如杨惠玲等^[3]用氧化钠为熔剂,高温熔融样品,在酒石酸 - 盐酸 - 双氧水体系中进行酸化,ICP - OES 法同时测定锡矿石中的锡、钨、钼、铜、铅、锌,酸化过程中的高倍稀释对其中低含量稀土元素的准确测定存在困难,而且该方法流程比较复杂,使用试剂较多,不利于环境保护。由于酸溶、碱熔存在的缺陷,近几年有学者提出采用特殊试剂的还原性来分解锡石。如 Bergerl 等^[7]分别采用一氧化碳 - 氰化钾、一氧化碳 - 碳酸钠、一氧化碳 - 氧化铜、一氧化碳等方法来还原分解锡石,盐酸和双氧水溶解生成的锡单质用以进行锡同位素的测定,研究结果表明一氧化碳 - 氰化钾的效果最佳,但是该方法条件相对苛刻,而且仅适合测定地质样品中的锡和铜。

应用 ICP-MS 分析锡矿石时,其主要成分锡石的完全溶解是难点。本文提出利用碘化氨在较低温度下熔融产生的无水状态的碘化氢的酸性及氨的还原性,在高纯铂丝作催化剂的条件下,锡矿石中酸类难溶解的 SnO₂ 快速与碘化铵反应并转化成 SnI₄ 升华除锡后,再用硝酸和氢氟酸封闭溶解残渣,将锡矿石完全溶解后,用 50% 的盐酸提取,实现了采用 ICP-MS 准确测定锡矿石中的钴镍铜铋钨钼镧铈锆钽钪钇铌钍等 24 个共生和伴生元素。

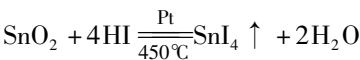
1 方法主要原理

碘化氨除锡的主要原理^[8]:碘化氨在较低温度下熔融,并按下式分解:



这时产生的无水状态 HI 的酸性及 NH_3 的还原能力比在溶液状态时更强, 正因为它具有很强的反应力, 因此它能使难熔化合物 SnO_2 分解。

在高纯铂丝作催化剂, 450℃灰化炉中反应:



2 实验部分

2.1 仪器和设备

NexION 300D 四极杆电感耦合等离子体质谱仪

(美国 PerkinElmer 公司), 质量扫描范围为 5 ~ 250 u, 最小分辨率为在 5% 峰高处 1 u 峰宽。主要工作参数: ICP 功率 1600 W; 辅助气 (Ar) 流量 0.96 L/min; 雾化气 (Ar) 流量 0.85 L/min。

密封溶样器: 不锈钢外套, 聚四氟乙烯内罐, 容积为 10 mL。数显控温烘箱 (最高工作温度 200℃)。调温电热板 (最高工作温度 250℃)。分析天平: 感量 0.1 mg。马弗炉: 最高温度为 1000℃, 控温精度 $\pm 10^\circ\text{C}$ 。

2.2 标准与主要试剂

元素的标准溶液根据其性质及质谱干扰情况分为4组。各组元素由1.000 g/L 储备溶液稀释配制而成,元素组合、浓度和介质见表1。

内标溶液:铈、铈含量各为 10 ng/mL 的混合溶液,5% 盐酸介质。内标溶液在测定时经过三通在线加入。

硝酸、盐酸、氢氟酸:微电子级(BV-Ⅲ)。

水:蒸馏水经 Mili-Q 离子交换纯化系统纯化,电阻率达到 $18\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,使用前检验水中待测元素含量,保证低于方法检出限。

表 1 组合标准溶液元素浓度

Table 1 Concentration of the elements in calibration standard solution

标准溶液 编号	标准元素	元素浓度 (ng/mL)	溶液 介质
标准溶液 1	Ba, Co, Ni, Cu, Pb, Th, U	20	3% 盐酸
标准溶液 2	Ti, Nb, Ta, W	20	3% 盐酸
标准溶液 3	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Y	20	3% 盐酸
标准溶液 4	Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tb, Yb, Lu	20	3% 盐酸

注:校准标准溶液保存期限为一个月。Ba、Ti 为干扰元素,用于求出干扰系数。

2.3 实验样品

锡矿石国家标准物质 GBW07281、GBW07282, 锡铅铜矿石标准物质 GBW07370, 锡精矿国家标准物质 GBW07231、GBW07232。2 件未知样品: Sn-3 (Sn 含量 6.37%)、Sn-5 (Sn 含量 20.83%)。其中 GBW07281 和 GBW07370 的元素定值较多, GBW07282 的元素定值较少, GBW07231 和 GBW07232 几乎没有微量和痕量元素的定值。对微量和痕量元素定值少或没有定值的标准物质 GBW07282、GBW07231、GBW07232, 进行了与碱熔方法的比对验证实验。

2.4 实验方法

称取试样 0.1000 g(精确至 0.01 mg)置于 15 mL 石英坩埚中,加入 1.5~2.0 g 碘化氨与试样混合均匀,填入 1 cm 左右长度的高纯铂丝(直径 2.5 mm),放入升温至 450℃的灰化炉中并保持 30 min,锡以 SnI₄形式挥发除去。所得残渣用 50%的盐酸加热移入封闭溶样器的聚四氟乙烯内罐中,加热蒸发至近干后(在转入过程或者转入内罐后用细玻璃棒取出铂丝,以备再用),加入 2 mL 氢氟酸和 1 mL 硝酸,盖上盖,装入外套罐中封闭。将溶样器放入烘箱中,于 195℃保温 36 h。冷却后开盖,取出内罐,在电热板上 170℃蒸发至干,加入 0.5 mL 硝酸蒸干,此步骤再重复一次。关掉电热板,待内罐降温后,加入 50%的盐酸 5 mL,盖上盖,将内罐再次装入外套罐中封闭。将溶样器放入烘箱中于 160℃保温 5 h。待溶样器冷却后,将溶液转移并用水定容至 25 mL。分取 1 mL 稀释至 4 mL,此溶液待 ICP-MS 测定。

3 结果与讨论

3.1 方法条件探讨

3.1.1 试样分解方法的选择

由于锡石一般不溶于盐酸、硝酸及王水体系,因此使用氢氟酸-硫酸或盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸体系处理锡矿石时,样品溶解不完全。杨小莉等^[2]采用氢氟酸-硝酸-高氯酸进行消解,最终待测溶液中仍有未溶解的锡矿石。本项目组采用氢氟酸-硝酸封闭酸溶分解锡矿石发现,低含量的锡矿石标准物质 GBW07281(Sn 含量 4.47%)待测液中有少量的残渣,高含量的锡精矿标准物质 GBW07231(Sn 含量 45.8%)、GBW07232(Sn 含量 62.49%)封闭酸溶后待测液中有更多的残渣。将残渣进行了 X 射线荧光光谱分析,发现主要是大量的 Sn 以及微量的 Zr、W、Ta 和 Cr,主要是因为锡矿石中 SnO₂的结构没有解开。

何红蓼等^[9]利用碘化物升华分离,ICP-OES 法测定土壤和沉积物中的砷锑铋镉锡,段文峰等^[10]利用碘化铵挥发与分离-原子荧光光谱法测定地质样品中的痕量锗锡锑,陈国娟^[11]利用碘化铵挥发-原子荧光光谱法测定铅锌矿中的锡,这些方法说明了碘化铵能够与地质样品中的锡镉铋汞锑锗形成碘化物而挥发。本文利用锡与碘化铵反应生成 SnI₄而挥发的性质,锡矿石中的锡可与钨钼铌钽铜铝以及大部分的铁锰镍铅钨钼等元素分离^[12],结合目前比较常用的封闭酸溶方法,提出了用碘化氨分解难

熔化合物 SnO₂,使 Sn 呈 SnI₄升华分离,再用硝酸和氢氟酸混合酸封闭分解残渣,盐酸提取后用 ICP-MS 法测定锡矿石中的钴镍铜铅钨钼和稀土元素。虽然 Sn 对 Co、Ni 有干扰,但是用碘化氨除锡后,Sn 的干扰几乎可不考虑,对实际样品的分析结果也比较满意。

3.1.2 高纯铂丝的催化作用

实验中发现,SnO₂与碘化铵的反应要尽可能地进行完全,必须反复重新加入碘化铵和反复加热,所以在最初的实验中反复加碘化铵 2~3 次,甚至更多。由于锡矿石中的 SnO₂含量不同,常常出现反应不完全的情况,最终提取的待测溶液中还是不同程度地有不溶物出现。松本健^[8]采用高纯铂丝作为催化剂,能够快速分解难熔的 SnO₂。为了使碘化铵和锡矿石中的 SnO₂反应完全,本项目组进行了加入铂丝的实验。实验结果表明在 Pt 的催化作用下,锡含量为 62.49%的锡精矿 GBW07232 也能在 30 min 内几乎完全反应,而且只需一次操作即可完成,大大简化了实验流程。从表 2 的实验结果看出,加入高纯铂丝催化后,碘化铵的除锡率能达到 98% 以上。

表2 加入铂丝催化碘化铵的除锡率
Table 2 Removal rate of tin by ammonium iodide with Pt as catalyzer

样品编号	Sn 含量 (%)	碘化氨除锡后 Sn 含量 (μg/g)	锡去除率 (%)
GBW07281	4.47	32.05	99.9
GBW07282	1.27	27.3	99.8
Sn-3	6.37	1367	97.9
Sn-5	20.83	427	99.8
GBW07231	45.8	1711	99.6
GBW07232	62.49	4313	99.3

3.1.3 碘化铵用量实验

文献[12]中锡石与碘化铵的反应量在 3~5 g,加入铂丝作催化剂后,加速了反应,碘化铵的用量应该有新的变化。为了减少分析液中的总盐量,应尽可能减少碘化铵的用量;但是不足量的碘化铵又会影响锡石的完全分解,因此进行了碘化铵用量实验。

称取 100 mg 锡矿石标准物质 GBW07281 各 6 份,分别与碘化铵用量比为 1:5~1:10 进行实验,即在 15 mL 石英坩埚中,分别加入 500 mg、600 mg、700 mg、800 mg、900 mg、1000 mg 碘化铵,在 450℃除锡。按 2.4 节的实验方法分解样品,ICP-MS 测定。从表 3 的实验结果来看,试样与碘化铵用量比

为 1 : 5 ,即 100 mg 试样中加入 500 mg 碘化氢就可以达到效果,Sn 的去除率达到 99% 以上。

但是由于用于实验的锡矿石标准物质 GBW07281 的 Sn 含量仅为 4.47% ,为了扩大方法的使用范围,通过实验发现 100 mg 锡精矿标准物质 GBW07232 (Sn 含量 62.49%)中加入 1.5 g 碘化氢,Sn 的去除率达到 98% 以上。因此确定在 100 mg 试样中加 1.5 ~2.0 g 碘化铵。

表 3 GBW07281 样品分解使用的碘化铵用量实验结果
Table 3 Experimental results of GBW07281 with the dosage of ammonium iodide

元素	测定值(μg/g)						认定值 (μg/g)
	配比	配比	配比	配比	配比	配比	
	1 : 5	1 : 6	1 : 7	1 : 8	1 : 9	1 : 10	
Co	27.19	26.47	26.94	27.25	26.96	29.10	26.2 ± 2.1
Ni	83.87	80.06	80.62	80.50	78.97	84.24	70.9 ± 5.4
Cu	2671	2749	2729	2829	2731	2765	2600 ± 100
Nb	44.75	45.43	47.26	46.21	49.58	46.9	46.9 ± 2.2
Y	31.52	30.71	30.35	31.36	30.67	31.69	32.1 ± 1.3
La	31.96	29.89	30.34	30.18	30.21	31.70	45.3 ± 1.8
Ce	61.29	59.46	59.88	59.13	61.31	61.80	87 ± 3.5
Pr	7.76	7.42	7.53	7.44	7.49	7.69	10.8 ± 0.7
Nd	32.10	30.37	29.51	29.46	30.21	32.03	39.9 ± 1.9
Sm	8.66	8.47	8.43	8.27	8.38	8.68	8.0 ± 0.4
Eu	1.99	1.92	1.92	1.86	1.93	2.00	1.8 ± 0.1
Gd	7.36	7.92	7.86	7.64	7.86	7.09	7.4 ± 0.6
Tb	1.32	1.26	1.24	1.25	1.22	1.30	1.1 ± 0.2
Dy	7.20	6.89	6.84	7.00	6.87	6.97	6.7 ± 0.8
Ho	1.41	1.35	1.29	1.32	1.34	1.38	1.3 ± 0.2
Er	3.89	3.90	3.70	3.80	3.87	3.92	3.5 ± 0.3
Tm	0.55	0.52	0.53	0.52	0.54	0.53	0.57 ± 0.08
Yb	3.47	3.42	3.16	3.28	3.36	3.39	3.3 ± 0.3
Lu	0.53	0.53	0.48	0.51	0.50	0.52	0.5 ± 0.05
Ta	15.38	15.39	15.57	15.70	15.91	15.95	16.2 ± 1.1
W	614	627	677	670	693	686	680 ± 50
Pb	26635	26863	26335	26605	26525	26523	27200 ± 700
Th	17.05	15.75	15.98	15.50	15.72	16.10	-
U	32.36	32.23	30.30	30.68	31.10	31.19	-

注:“-”表示因没有认定值,无法计算相对误差。

3.1.4 提取方式的选择

最终的提取待测溶液也是该方法中重要的一步。目前采用的封闭酸溶方法^[13]是赶氢氟酸后用 50% 的硝酸复溶,提取溶液进行 ICP-MS 测定。由于盐酸有较强的络合性,通过盐酸和硝酸提取实验比较发现:对于锡矿石样品,盐酸的提取效果优于硝酸,测试值与推荐值一致,而用硝酸提取,个别金属元素的测定结果偏低。

同时根据含 20 ng/mL Nb、Ta、W 的标准溶液长

期稳定性的实验结果,20 ng/mL 的 Nb、Ta、W 在 3% 的盐酸介质中能稳定保存一个月;含 20 ng/mL Nb、Ta、W 的标准溶液在 5% 的硝酸介质中常常会在 12 h 甚至更短的时间内发生水解,所以一般是在测定样品时,用 30% 盐酸、5% 酒石酸、5 滴氢氟酸介质的 10 μg/mL 母液进行现用现配。

综合以上情况,最后确定本方法用 50% 的盐酸复溶,提取待测溶液进行 ICP-MS 测定。

3.1.5 干扰扣除

该方法中的质谱测定同样存在同质异位素或氧化物干扰:⁶⁰Ni 受到⁴⁴Ca¹⁶O⁺ 的干扰,⁶⁵Cu 受到⁴⁹Ti¹⁶O⁺ 的干扰,¹⁵³Eu 受到¹³⁷BaO⁺ 的干扰,¹⁵⁷Gd 受到¹⁴¹PrO⁺ 和¹⁴¹CeOH⁺ 的干扰,¹⁵⁹Tb 受到¹⁶¹Dy、¹⁶³Dy 以及¹⁴³Nd¹⁶O 的干扰。因此,干扰扣除对于痕量元素的准确测定是非常重要的。本实验采用干扰公式在线扣除和用干扰系数脱机扣除干扰两种方式,对受干扰的 Ni、Cu、Eu、Gd、Tb 等元素进行干扰扣除。

3.2 方法评价

3.2.1 方法检出限

按照 2.4 节实验方法,在选定的工作条件下,以 10 ng/mL 的铈、铕混合溶液为内标溶液,3% 盐酸介质,对 11 次的流程空白结果计算标准偏差(*s*),以 10 倍标准偏差、1000 倍稀释倍数计算 24 个元素的检出限为 0.001 ~2.9 μg/g,能够满足锡矿石中的微量元素测定要求。

3.2.2 方法精密度和准确度

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按本方法测定定值比较多的锡矿石标准物质 GBW07281 (Sn 含量 4.47%)、锡铅铜矿石标准物质 GBW07370 (Sn 含量 9.56%)中的 24 个微量元素,6 次测定数据的相对标准偏差(RSD)和相对误差见表 4。已定值的元素的测定值几乎都在误差要求范围内,从精密度实验结果来看,除了个别元素(如 Tb)的含量太低,其测定结果在检出限附近,大多数元素的 RSD 都小于 5% ,相对误差都小于 10% 。

3.2.3 与碱熔-电感耦合等离子体质谱法的比对

如前所述,由于目前分解锡矿石最常用和最有效的方法是碱熔法,针对微量和痕量元素定值少或没有定值的标准物质 GBW07282、GBW07231、GBW07232 进行了方法验证实验。由于过氧化钠碱熔后直接酸化提取后的溶液不能直接用 ICP-MS 上机测定,采用高倍稀释后低含量元素不能准确测定,所以实验采用过氧化钠碱熔、过滤、盐酸提取沉淀后用 ICP-MS 测定其中的铌、钽以及稀土元素(其他 7 个元素该碱熔方法不能准确测定,文中未列出),与本方法的测定结果进行比对。从实验结

果(表5)来看,待测元素的相对误差几乎都在允许范围内,但是本方法比碱熔法相对简单,试剂用量少,而且溶矿效率高,节省溶剂,是简便、快速的绿色前处理技术。

表 4 方法准确度和精密度

Table 4 Accuracy and precision tests of the method

元素	GBW07281(锡矿石)				GBW07370(锡铅铜矿石)			
	测定平均值(μg/g)	RSD(%)	认定值(μg/g)	相对误差(%)	测定平均值(μg/g)	RSD(%)	认定值(μg/g)	相对误差(%)
Co	27.3	3.3	26.2±2.1	4.3	2.81	5.1	2.62+0.22	7.3
Ni	75.4	2.7	70.9±5.4	6.3	9.6	4.9	10.2+1.1	-5.9
Cu	2746	1.9	2600±100	5.6	2327	1.9	2290+110	1.6
Nb	45.43	4.8	46.9±2.2	-3.1	1.72	6.1	-	-
Y	31.1	1.7	32.1±1.3	-3.3	3.86	3.1	3.6+0.34	7.4
La	41.7	2.9	45.3±1.8	-7.9	9.53	8.0	10.4+0.8	-8.4
Ce	81.5	1.9	87±3.5	-6.3	16.11	5.9	16.9+1.1	-4.7
Pr	9.85	1.82	10.8±0.7	-8.8	1.75	4.3	1.84+0.13	-5.0
Nd	36.6	3.86	39.9±1.9	-8.3	5.79	4.9	5.9+0.5	-1.8
Sm	8.48	1.9	8.0±0.4	6.1	1.05	3.5	1.1+0.09	-4.9
Eu	1.84	2.74	1.8±0.1	2.4	0.14	2.6	0.14+0.01	0.7
Gd	8.05	2.55	7.4±0.6	8.8	0.94	3.4	0.96+0.13	-2.1
Tb	1.17	3.12	1.1±0.2	6.7	0.12	3.5	0.14+0.02	-14.0
Dy	6.96	1.87	6.7±0.8	3.9	0.7	4.1	0.7+0.05	0.4
Ho	1.35	3.08	1.3±0.2	3.6	0.12	5.4	0.13+0.01	-9.0
Er	3.85	2.15	3.5±0.3	9.9	0.39	3.1	0.39+0.03	-0.8
Tm	0.53	2.1	0.57±0.08	-6.4	0.056	4.3	0.065+0.007	-0.7
Yb	3.35	3.31	3.3±0.3	1.5	0.4	5.2	0.44+0.03	-9.2
Lu	0.51	3.72	0.5±0.05	2.3	0.070	8.2	0.073+0.008	-3.8
Ta	15.9	1.57	16.2±1.1	-1.9	0.13	5.9	-	-
W	693	5.18	680±50	1.9	293	4.4	320+70	-8.4
Pb	26581	0.65	27200±700	-2.3	20359	0.6	20800+400	-2.1
Th	16.02	3.44	-	-	0.84	5.6	0.83+0.09	1.2
U	31.31	2.65	-	-	30.49	1.5	29.8+1.2	2.3

注:“-”表示没有认定值或者无法计算出相对误差。

表 5 本方法和碱熔法测定结果比较

Table 5 Comparison of the analytical results determined with the method and alkali dissolution

元素	GBW07282(Sn 含量 1.27%)			GBW07231(Sn 含量 45.8%)			GBW07232(Sn 含量 62.9%)		
	本方法 (μg/g)	碱熔法 (μg/g)	相对误差 (%)	本方法 (μg/g)	碱熔法 (μg/g)	相对误差 (%)	本方法 (μg/g)	碱熔法 (μg/g)	相对误差 (%)
Nb	12.5	13.1	-4.6	16.7	17.2	-2.9	13.4	14.2	-5.6
Ta	3.71	3.57	3.9	2.74	3.01	-9.0	2.31	2.52	-8.3
Y	18.34	17.86	2.7	45.24	47.26	-4.3	36.58	38.06	-3.9
La	17.72	20.33	-12.8	48.82	54.55	-10.5	54.03	59.06	-8.5
Ce	35.72	37.02	-3.5	102	105	-3.2	98.64	110	-10.5
Pr	4.92	4.92	0.0	11.13	11.63	-4.3	10.3	12.25	-15.9
Nd	20.53	19.22	6.8	44.1	41.05	7.4	40.33	42.96	-6.1
Sm	4.71	4.54	3.7	8.94	8.7	2.8	8.33	8.69	-4.1
Eu	0.96	0.9	6.7	1.2	1.07	12.1	0.93	1.04	-10.6
Gd	3.96	3.78	4.8	7.98	7.34	8.7	6.44	6.77	-4.9
Tb	0.61	0.62	-1.6	1.33	1.21	9.9	1.1	1.14	-3.5
Dy	3.66	3.27	11.9	8.55	7.45	14.8	6.76	6.54	3.4
Ho	0.72	0.66	9.1	1.98	1.73	14.5	1.52	1.46	4.1
Er	2.04	1.90	7.4	6.83	6.3	8.4	5.5	5.2	5.8
Tm	0.27	0.29	-6.9	1.2	1.1	9.1	0.92	0.87	5.7
Yb	1.83	1.74	5.2	9.3	8.4	10.7	7.29	6.65	9.6
Lu	0.25	0.27	-7.4	1.64	1.56	5.1	1.32	1.24	6.5

4 结论

锡矿石是各种锡矿床中的主要金属矿物,在表生条件下极为稳定,是各种酸比较难分解的矿物,因此锡矿石中的共生和伴生元素的准确测定一直是难点。锡与碘化铵反应生成 SnI_4 挥发,可与钨钼铋钽铜铝以及铁锰镍铅钛锆等元素分离,但是铋镉汞锑砷锗同时挥发。更多的文献是利用碘化物升华分离,收集挥发物,测定地质样品中砷锑铋镉锡等挥发元素,本文提出利用碘化氢与难熔化合物 SnO_2 反应,使 Sn 呈 SnI_4 升华分离出锡元素,用高纯铂丝作催化剂,加快了锡矿石与碘化铵反应速度,30 min 内除锡率达 98% 以上。该方法将锡矿石完全分解,为采用 ICP - MS 测定锡矿石中的共生和伴生元素提供了一种简便、快速的样品处理方法。

该方法测定的元素多,可以分析 Sn 含量在 1.27% ~ 62.49% 的锡矿石中的微量和痕量元素,也适合测定锡精矿中的微量元素。该方法不仅能测定为锡矿石综合评价提供参考指标的元素(钼镍铜铋钽钨等),也能测定稀土元素,为研究锡矿床的稀土元素地球化学特征提供依据。

5 参考文献

[1] 吕中海,胡卫波,张俊,等. 锡矿石选矿工艺研究现状与进展[J]. 现代矿业,2009(10):19-22.

Lü Z H, Hu W B, Zhang J, et al. Study status and progress of tin ore dressing process[J]. Modern Mining, 2009(10):19-22.

[2] 杨小莉,杨小丽,李小丹,等. 敞开酸溶 - 电感耦合等离子体质谱法同时测定钨矿石和锡矿石中 14 种微量元素[J]. 岩矿测试,2014,33(3):321-326.

Yang X L, Yang X L, Li X D, et al. Simultaneous determination of 14 trace elements in and tin ore with open acid digestion by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(3):321-326.

[3] 杨惠玲,夏辉,杜天军,等. 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铋[J]. 岩矿测试,2013,32(6):887-892.

Yang H L, Xia H, Du T J, et al. Simultaneous determination of Sn, W, Mo, Cu, Pb and Zn in tin ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(6):887-892.

[4] 袁永海,尹昌慧,元志红,等. 氢化物发生 - 原子荧光光谱法同时测定锡矿石中砷和锑[J]. 冶金分析,2016,36(3):39-43.

Yuan Y H, Yin C H, Yuan Z H, et al. Determination of arsenic and antimony in tin ore by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(3):39-43.

[5] 陈小雁. 多金属共生锡矿石中铅的 EDTA 滴定法测定[J]. 湿法冶金,2016,35(3):260-263.

Chen X Y. Determination of lead in tin ore by EDTA titrimetric method[J]. Hydrometallurgy of China, 2016, 35(3):260-263.

[6] 童晓民,王楠. 熔片 X 射线荧光光谱法测定锡矿石中八种重金属元素[J]. 分析试验室,2016,35(1):97-101.

Tong X M, Wang N. X-ray fluorescence analysis of eight heavy metallic elements in tin ore using fused glass disc method[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(1):97-101.

[7] Bergerl D, Brüggmann G, Pernicka E. On smelting cassiterite in geological and archaeological samples: Preparation and implications for provenance studies on metal artefacts with tin isotopes [J]. Journal of Archaeological Science, 2017. DOI 10. 1007/s12520 - 017 - 0544 - z.

[8] 松本健. 利用碘化铵熔融分解 SnO_2 、 Sb_2O_3 和 Bi_2O_3 以及在分析中的应用[J]. 地球与环境,1983(5):58-59.

Song B J. Decomposition of tin (IV) oxide, antimony (III) oxide and bismuth (III) oxide by fusion with ammonium iodide and its application for analysis of the environmental samples[J]. Earth and Environment, 1983(5):58-59.

[9] 何红蓼,胡明月,巩爱华,等. 碘化物升华分离 - 电感耦合等离子体光谱法测定土壤和沉积物中砷、锑、铋、镉、锡[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(3):663-666.

He H L, Hu M Y, Gong A H, et al. Determination of As, Sb, Bi, Cd and Sn in soils and sediments by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after sublimation separation as iodides[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(3):663-666.

[10] 段文峰,龚露. 碘化铵挥发与分离制样技术在原子荧光光谱法测定地质样品中痕量锗、锡、锑的运用[J]. 理化检验(化学分册),2014,50(8):1004-1007.

Duan W F, Gong L. Application of volatilization of iodides of Ge, Sn and Sb by NH_4I as techniques of sample pretreatment and separation to AFS determination of the 3 elements in geological samples[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2014, 50(8):1004-1007.

[11] 陈国娟. 碘化铵挥发 - 原子荧光光谱法测定铅锌矿

中的锡[J]. 化学与黏合,2016,38(6):461-463.

Chen G J. Determination of tin in lead-zinc mine by the volatilization of ammonium iodide-atomic fluorescence spectrometry[J]. Chemistry and Adhesion,2016,38(6):461-463.

[12] 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,2011:118-207.

The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (Fourth Edition:Volume III)

[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 118-207.

[13] 何红蓼,李冰,韩丽荣,等. 封闭压力酸溶-ICP-MS法分析地质样品中47个元素的评价[J]. 分析试验室,2002,21(5):8-12.

He H L,Li B,Han L R,et al. Evaluation of determining 47 elements in geological samples by pressurized acid digestion-ICP-MS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory,2002,21(5):8-12.

Determination of Symbiotic and Associated Elements in Tin Ore by ICP-MS Combined with Pressurized Acid Digestion and Detinning Process

MA Sheng-feng, ZHAO Wen-bo, ZHU Yun, SUN Hong-bin, WANG Lei, WEN Hong-li
(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The principle of treating tin ore by ammonium iodide melting to digest insoluble SnO₂ can be used to determine the symbiotic and associated elements in cassiterite.
- (2) The reaction rate of ammonium iodide with cassiterite is improved using high purity platinum wire as the catalyst.
- (3) The accuracy of the method is verified by comparison with the alkali fusion method.

ABSTRACT

BACKGROUND: Tin ore is a hard-to-decompose mineral. The main form is cassiterite (SnO₂), and there are many symbiotic and associated elements. The commonly used acid-digestion method can barely dissolve SnO₂, making it difficult for accurate measurement of symbiotic and associated elements in tin ore.

OBJECTIVES: To decompose the tin ore completely, and accurately determine the symbiotic and associated trace elements in ore.

METHODS: Hydrogen iodide can be produced in a non-aqueous state during the melting of ammonium iodide at a lower temperature, and the acidity of hydrogen iodide and the reductive decomposition of SnO₂ by ammonia, and Sn separation by the sublimation of SnI₄ which is the basis of the study. Under the catalysis of a high purity platinum, ammonium iodide was used to decompose cassiterite for 30 minutes in a Maffei furnace at 450℃. Tin was removed in the form of SnI₄ with a removal rate of 98%. The residue was dissolved by 2 mL HF and 1 mL HNO₃ using pressurized acid digestion. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) was used to accurately determine 24 elements in tin ore.

RESULTS: The element detection limits are from 0.001 to 2.9 μg/g, and more than 90% of the elements have a relative standard deviation (RSD) of less than 5%. The relative error is less than 10%.

CONCLUSIONS: The method solves the problem of tin ore being difficult to decompose, can measure the coexisting metal elements, and is also suitable for determining trace and ultra-trace elements in tin ore with Sn contents between 1.27% and 62.49% and trace elements in tin concentrate.

KEY WORDS: tin ore; metallic element; the removal rate of tin; ammonium iodide; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry