

雷占昌, 韩斯琴图, 蒋常菊, 等. 过氧化钠碱熔 - 电感耦合等离子体质谱法测定原生矿石中的锡[J]. 岩矿测试, 2019, 38(3): 326 - 332.

LEI Zhan - chang, HAN Si - qin - tu, JIANG Chang - ju, et al. Determination of Tin in Primary Ores by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry with Sodium Peroxide Alkali Fusion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(3): 326 - 332.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201812030127】

## 过氧化钠碱熔 - 电感耦合等离子体质谱法测定原生矿石中的锡

雷占昌, 韩斯琴图, 蒋常菊, 梁慧贞

(青海省核工业地质局检测试验中心, 青海 西宁 810016)

**摘要:** 原生锡矿石主要存在的矿床类型有矽卡岩型锡矿、斑岩型锡矿、锡石硅酸盐脉型锡矿、锡石硫化物脉型锡矿、石英脉及云英岩型锡矿。锡矿石一般不溶于盐酸、硝酸及王水体系, 采用硫酸、氢氟酸处理时无法全部溶解。苯芴铜分光光度法和碘量法等传统测试方法存在受样品中伴生元素干扰大、稳定性差、检出限高、分析效率低等不足。本文建立了电感耦合等离子体质谱法测定原生矿石中锡元素含量的分析方法, 用过氧化钠对样品进行熔融分解处理, 热水浸取后用酒石酸 - 盐酸酸化, 采用铊作为内标进行仪器信号漂移校正, 同时用高倍稀释的方式来克服基体干扰。方法检出限为  $0.1 \mu\text{g/g}$ , 精密度小于 5%, 最低检出浓度为  $0.4 \mu\text{g/g}$ , 测试范围为  $12.5 \sim 12700 \mu\text{g/g}$ 。本方法操作简便, 分析速度和数据质量都优于传统分析方法。

**关键词:** 锡矿石; 电感耦合等离子体质谱法; 过氧化钠; 酒石酸 - 盐酸酸化

**要点:**

- (1) 采用过氧化钠碱熔 ICP - MS 准确测定矿石中的锡。
- (2) 采用高倍稀释和内标的方法克服基体干扰。
- (3) 过氧化钠碱熔与酒石酸 - 盐酸酸化避免了矿石溶解不完全、元素损失、锡易水解等缺点。

**中图分类号:** O657.63; O614.432

**文献标识码:** B

锡是一种重要稀缺的矿产资源, 在地壳中的自然储量为 1100 万吨, 可开采储量 610 万吨。我国锡矿石资源较为丰富, 且储量高度集中, 仅云南、广西、广东、湖南、内蒙古及江西 6 个省区的储量就为全国锡矿资源储量的 98%。锡矿资源以原生锡石矿为主, 也有少量的风化壳锡石矿, 锡石矿成分复杂, 伴生矿物较多。原生锡矿石主要存在的矿床类型有矽卡岩型锡矿(锡含量 0.3% ~ 1.0%)、斑岩型锡矿(锡含量 0.1% ~ 0.6%)、锡石硅酸盐脉型锡矿(锡含量 0.4% ~ 3.0%)、锡石硫化物脉型锡矿(锡含量 0.2% ~ 2.0%)、石英脉及云英岩型锡矿(锡含量 0.3% ~ 0.8%)。伴生组分如钨钼铜铅铬等元素的存在会影响矿石中锡量的准确测定。因此, 寻求一种快速准确测定原生矿石中锡含量的方法对锡矿产资源的充分利用具有重要意义。

锡元素的分析方法有很多种, 常用的有碘量法<sup>[1-4]</sup>、苯芴酮分光光度法<sup>[5-6]</sup>、发射光谱法<sup>[7-16]</sup>等。碘量法受伴生元素的干扰较大, 影响滴定终点的辨认, 在样品前处理时必须进行干扰元素的分离, 由此引入了误差。苯芴酮分光光度法是广泛应用的经典方法, 其不足之处是分析流程长, 而且是一个有机物萃取与反萃取的过程, 不符合现代工业绿色环保理念。发射光谱法广泛应用于区域地球化学勘查样品分析中, 此方法的缺点是分析上限低( $1 \sim 200 \mu\text{g/g}$ ), 且精密度和稳定性都不理想。采用电感耦合等离子体质谱法(ICP - MS)测定区域地球化探样品、合金等样品中的锡已有报道<sup>[17-25]</sup>, 主要采用硝酸 - 盐酸 - 氢氟酸 - 高氯酸等混合酸对样品进行熔融处理, 然后用 ICP - MS 测定锡含量, 数据准确可靠。区域地球化探样品和合金样品中的锡元素存

收稿日期: 2018 - 12 - 03; 修回日期: 2019 - 03 - 09; 接受日期: 2019 - 04 - 09

作者简介: 雷占昌, 硕士, 工程师, 主要研究方向为环境分析检测和矿物资源利用。E - mail: 512974381@qq.com。

在形式不同于锡矿石中的锡,能溶解于硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸等混合酸体系中,避免了溶解不完全、元素损失的问题。而锡矿石采用氢氟酸-高氯酸-盐酸-硝酸等混合酸处理时,存在试样溶解不完全、元素损失、溶液易析出沉淀等缺点,影响了测定结果的准确性。

过氧化钠碱熔矿石样品具有溶解完全、消解时间短等优点,已广泛用作矿石元素分析的处理方法<sup>[26-30]</sup>。因此,本文以过氧化钠碱熔法对样品进行熔融分解,热水浸取后用酒石酸-盐酸酸化,通过优化待测液酸度与介质等参数,建立了应用 ICP-MS 测定原生矿石中锡含量的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与工作条件

三级电子天平(0.1mg)。

X-Series II 型四极杆电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司)。仪器的工作条件为:入射功率 1300W,雾化气流量 0.8L/min,辅助气流量 14.0L/min,冷却气流量 14.0L/min,采样锥孔径 1.2mm,截取锥孔径 1.0mm,信号采集时间为跳峰(3点/质量),停留时间为 10ms/点,扫描次数 40 次。

仪器用气为氩气,高纯级,纯度大于 99.99%。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

锡标准储备溶液: $\rho_{\text{Sn}} = 100 \mu\text{g/mL}$ (国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

锡标准工作溶液:用 100 $\mu\text{g/mL}$  锡标准储备液逐级稀释,配制成浓度分别为 0.000、0.005、0.010、0.100、0.500、1.000、1.500 $\mu\text{g/mL}$  系列标准工作溶液,介质为 2% 硝酸、0.1g/L 过氧化钠、0.02g/L 酒石酸,同时配制空白溶液。当称样量为 0.1g 时,标准曲线的测定范围为 0~15000 $\mu\text{g/g}$ ,空白溶液的测定计数为 86,标准曲线的相关系数大于 0.9999。

二次去离子水,符合 GB/T 6682 的分析实验室二级用水要求。实验中使用的过氧化钠、酒石酸均为分析纯试剂,硝酸( $\rho = 1.42\text{g/mL}$ )与盐酸( $\rho = 1.19\text{g/mL}$ )均为优级纯。

### 1.3 样品与分析方法

标准物质 GBW07103(花岗岩)、GBW07184(稀有稀土矿石)、GBW07241(钨矿石)、GBW07239(钼矿石)、GBW07238(钼矿石)、GBW07311(水系沉积物)、GBW07240(钨矿石)、GBW07282(锡矿石)均购自中国计量科学研究院。这些标准物质中含有不同含量的锡,选用这些标准物质来检验本方

法的准确度与精密度。

称取 0.1g 试样置于刚玉坩埚中,加入 1g 过氧化钠,搅匀,上面再覆盖一层过氧化钠,放入 750 $^{\circ}\text{C}$  高温炉中熔融 10min,取出冷却后,将坩埚放入盛有 30mL 沸水的烧杯中,加入 0.2g 酒石酸,稍冷,加入 15mL 盐酸,待熔融物完全脱落后,用水洗出坩埚,冷却至室温,溶液移入 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,放置澄清。移取 1.00mL 上清液于 10mL 聚乙烯试管中,用 2% 硝酸稀释至刻度,摇匀,用 ICP-MS 测定<sup>[30]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶液含盐量的影响

溶液的含盐量对 ICP-MS 测定信号稳定性有影响<sup>[31]</sup>。当溶液中盐类的浓度低于 10g/L 时可以通过内标校正基体效应,高浓度盐量对测定信号稳定性有较大影响。该实验中样品经过过氧化钠熔融后,溶液中存在大量的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等离子,其中  $\text{Na}^+$  浓度大约为 0.2g/L,样品中的其他离子总量最多为 0.4g/L,两者含量加和,完全满足质谱分析对含盐量的要求。此外,样品的稀释倍数对测定结果有一定的影响,主要是基体干扰引起的误差,当稀释倍数为 10000 倍时,测定值最接近标准样品的认定值。本实验用高倍稀释的方法来克服样品本身的基体干扰以及熔融试剂引入的  $\text{Na}^+$  干扰。如表 1 所示,当稀释倍数为 1000、5000 与 8000 时,Sn 测定值均比其认定值低很多;稀释倍数为 12000 时,Sn 测定值要大于认定值;稀释倍数为 10000 时,Sn 测定值与认定值最为接近。

表 1 稀释倍数的影响

Table 1 Effects of dilution rate

标准物质 编号	Sn 认定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	Sn 测定值( $\mu\text{g/g}$ )				
		稀释 1000 倍	稀释 5000 倍	稀释 8000 倍	稀释 10000 倍	稀释 12000 倍
GBW07103	12.5	11.75	12.07	12.33	12.63	13.16
GBW07184	152	136.8	138.9	141.6	149.9	165
GBW07238	86.7	78.8	80.9	84.3	87.1	90.2
GBW07240	1400	1163	1256	1347	1412	1463
GBW07282	12700	10350	11986	12130	12650	13102

### 2.2 待测液的酸度与介质的影响

将 10ng/mL 的锡标准溶液置于 100mL 塑料容量瓶中,加入 10mL 实验过程空白溶液,配制成不同浓度的盐酸、硝酸、王水介质的标准溶液和相应的空

白溶液,用 ICP - MS 测定,观察计数情况,结果见图 1。其中,空白溶液的计数为 86,三种介质溶液的测定计数都扣除了空白溶液的计数。

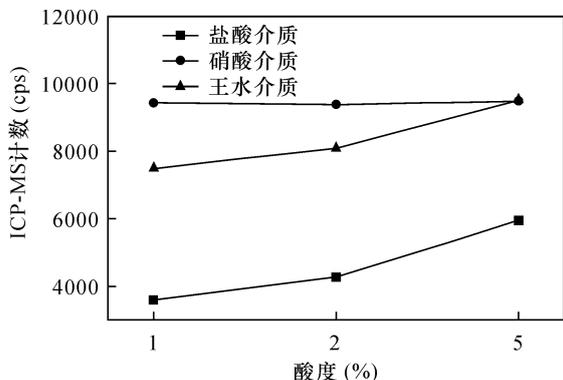


图 1 不同酸介质中 Sn 的 ICP - MS 测量计数

Fig. 1 Counts of Sn measured by ICP - MS in different acids

对于锡元素,在盐酸介质中,计数随着酸度的增大而增大;在硝酸介质中随着酸度增大,计数趋于平稳;而王水介质中随着酸度增大,计数相应增大,但波动较大。考虑样品溶液的酸度过大对仪器有损害,比较了三种酸的酸度影响,本实验选定 2% 硝酸作为样品测定的酸度。

### 2.3 方法检出限与测定下限

在本法拟定的试验条件,按试样分析步骤制备 11 份试样空白溶液测定,计算其标准偏差,以 3 倍的标准偏差乘以稀释倍数计算检出限(LD),并把检出限的 4 倍作为测定下限(LOD)。结果表明,测定结果的标准偏差为 0.034 μg/g,检出限为 0.1 μg/g,测定下限为 0.4 μg/g。相比于电感耦合等离子体发射光谱(检出限为 0.23 μg/g)及发射光谱(检出限为 1 μg/g)测定锡的方法<sup>[32-33]</sup>,本方法的检出限有明显优势。

### 2.4 方法精密度

选择国家一级标准物质 GBW07103、GBW07184、GBW07241 各称取 12 份,按照本文拟定的分析方法分解样品并测定锡含量,计算相应的相对标准偏差(RSD),测定结果如表 2 所示。其中 GBW07184 与 GBW07241 中锡的检测精密度较高,RSD 分别为 2.92% 与 1.67%;GBW07103 中锡的检测准确度比 GBW07184 与 GBW07241 低,RSD 为 4.57%。三种标准物质中锡的测定结果的 RSD (n = 12) 均小于 5%,说明采用此方法测定锡含量的精密度较好。

表 2 方法精密度

Table 2 Precision tests of the method

标准物质 编号	Sn 含量(μg/g)				RSD (%)	
	认定值	12 次分次测定值				
GBW07103	12.5	13.89	12.36	12.08	12.99	4.57
		11.92	12.73	13.20	12.84	
		12.74	11.88	12.65	12.31	
GBW07184	152	141.2	151.0	145.2	151.1	2.92
		149.8	148.4	151.8	149.9	
		148.2	155.2	158.3	148.2	
		1625	1723	1734	1718	
GBW07241	1700	1722	1702	1706	1719	1.67
		1698	1689	1723	1709	

### 2.5 方法准确度

选择国家一级标准物质 GBW07239、GBW07238、GBW07311、GBW07240、GBW07282 共 5 个样品,按照本文拟定的分析方法分解样品并测定锡含量,计算相对误差,测定结果如表 3 所示。5 种标准物质样品的相对误差在 0.93% ~ 2.44% 之间,与其他方法<sup>[34]</sup>相比,本方法的相对误差更小,准确度更高。

表 3 方法准确度

Table 3 Accuracy tests of the method

标准物质 编号	Sn 认定值 (μg/g)	本方法 Sn 测定值 (μg/g)	本方法的 相对误差 (%)	其他方法 Sn 测定值 (μg/g)	其他方法 的相对误差 (%)
GBW07239	33.20	32.39	2.44	31.52	5.06
GBW07238	86.70	88.20	1.73	84.82	2.17
GBW07311	370	366.20	1.03	365.76	1.15
GBW07240	1400	1413	0.93	1382	1.29
GBW07282	12700	12481	1.72	12470	1.81

## 3 结论

针对锡矿石中锡的定量测定中存在的试样分解和基体影响的问题,建立了 ICP - MS 测定原生矿石中锡元素的方法。本方法准确度较高,相对误差为 0.93% ~ 2.44%,满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)的要求。整个实验过程所用的试剂都是无机试剂,过氧化钠溶解后用水浸取,盐酸酸化,试样分解很完全,测试所用的仪器精密度高、稳定性好。本方法在实际应用中,操作较为简单,分析速度和数据质量都优于传统分析方法,可广泛用于地质实验室的岩矿分析中。

## 4 参考文献

- [1] 张颖,宫嘉辰. 铝片还原-碘量法测定银锡二元合金中锡[J]. 有色矿冶,2017,33(3):59-61.  
Zhang Y, Gong J C. Determination of tin silver tin binary alloy by aluminum sheet reduction-iodometry[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2017, 33(3):59-61.
- [2] 何小虎,周素莲,韦莉,等. 碘量法测定钢锡氧化物靶材废料中锡[J]. 冶金分析,2013,33(9):65-69.  
He X H, Zhou S L, Wei L, et al. Determination of tin in indium tin oxide target waste by iodometry [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(9):65-69.
- [3] 叶家瑜. 区域地球化学勘查样品分析方法[M]. 北京:地质出版社,2004.  
Ye J Y. Sample Analysis Method for Regional Geochemical Exploration [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004.
- [4] 胡永玫. 碘量法测定掺铋二氧化锡粉中锡[J]. 冶金分析,2018,38(11):66-70.  
Hu Y M. Determination of tin in antimony-doped tin oxide powder by iodometry[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(11):66-70.
- [5] 苏洋,刘红英. 苯芴酮-溴化十六烷基三甲基铵分光光度法测定钛铁中锡[J]. 冶金分析,2015,35(4):65-76.  
Su Y, Liu H Y. Determination of tin in ferrotitanium by phenylfluorone-cetyl trimethyl ammonium bromide spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(4):65-76.
- [6] 谭仪文. 苯芴酮-溴代十六烷基三甲胺分光光度法测定析出铅中的锡[J]. 中国有色冶金,2005,4(2):23-25.  
Tan Y W. Determining tin in deposited lead by benzfluorenone-bromo-hexadecyl-trimethylamine spectrophotometry [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2005, 4(2):23-25.
- [7] 姚建贞,郝志红,唐瑞玲,等. 固体发射光谱法测定地球化学样品中的高含量锡[J]. 光谱学与光谱分析,2013,33(11):3124-3127.  
Yao J Z, Hao Z H, Tang R L, et al. Determination of high content of tin in geochemical samples by solid emission spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(11):3124-3127.
- [8] 刘江斌,武永芝. 原子发射光谱法快速测定矿石中锡[J]. 冶金分析,2013,33(3):65-68.  
Liu J B, Wu Y Z. Rapid determination of tin in ore by atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(3):65-68.
- [9] 辛文芳,李伟,乌晓蒙. 发射光谱法测多目标区域地球化学调查中银、硼、锡三元素的分析总结[J]. 地质与资源,2016,25(4):401-403.  
Xin W F, Li W, Wu X M. Determination of silver, boron and tin from multi-purpose regional geochemical survey by emission spectrometry [J]. Geology and Resources, 2016, 25(4):401-403.
- [10] 胡长春,王沿方,陈作王. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锡铅合金中的锡[J]. 化学分析计量,2018,27(5):72-75.  
Hu C C, Wang Y F, Chen Z W. Determination of tin in tin-lead alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2018, 27(5):72-75.
- [11] 李超,刘英波,韩豫萍,等. 发射光谱法测定地球化学物料中的微量银锡硼[J]. 云南冶金,2018,47(3):84-88.  
Li C, Liu Y B, Han Y P, et al. The determination of trace amount silver, tin, boron in geochemical materials by emission spectrography [J]. Yunnan Metallurgy, 2018, 47(3):84-88.
- [12] Roncevic S, Nemet I, Svedruzic L P, et al. Chemical vapour generation for tin determination in high-content calcium matrix by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Croatica Chemica Acta, 2014, 87(1):17-22.
- [13] Afonso D D, Baytak S, Arslan Z. Simultaneous generation of hydrides of bismuth, lead and tin in the presence of ferri cyanide and application to determination in biominerals by ICP-AES [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 25(5):726-729.
- [14] Uemoto M, Nagaoka M, Fujinuma H. Interlaboratory testing for the determination of trace amounts of tin and lead in magnesium and magnesium alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Analytical Sciences, 2009, 25(5):717-721.
- [15] 陈安明. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定碳钢及生铁中痕量砷铋铊锡铅[J]. 冶金分析,2007,27(3):68-70.  
Chen A M. Determination of trace As, Sb, Bi, Sn and Pb in steel and pig iron by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2007, 27(3):68-70.
- [16] Seco-Gesto E M, Moreda-Pineiro A, Bermejo-Barrera A, et al. Multi-element determination in raft mussels by fast microwave-assisted acid leaching and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. Talanta, 2007, 72(3):1178-1185.
- [17] 陈波,胡兰,陈园园,等. 地质样品中总锡测定方法的研究进展[J]. 理化检验(化学分册),2017,53(2):

- 236 - 241.
- Chen B, Hu L, Chen Y Y, et al. Recent progress of research on methods for determination of total tin in geological samples [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2017, 53 (2): 236 - 241.
- [18] 郝原芳,刘新,宋丽华,等. 电感耦合等离子体质谱法测定铝合金中的微量杂质元素镉和锡[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(4): 378 - 383.
- Hao Y F, Liu X, Song L H, et al. Determination of trace cadmium and tin in lead alloys by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(4): 378 - 383.
- [19] 罗艳,杨侨. 碱熔、分离沉淀 - 电感耦合等离子体质谱法快速测定地球化学样品中的锡[J]. *分析试验室*, 2017, 36(7): 827 - 830.
- Luo Y, Yang Q. Alkaline fusion, separate precipitation - inductively coupled plasma spectrometry and rapid measurement of tin from planet chemical samples [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2017, 36(7): 827 - 830.
- [20] 侯艳霞,刘庆彬,胡净宇,等. 电感耦合等离子体质谱法测定锡粉基体的记忆效应研究[J]. *冶金分析*, 2015, 35(12): 1 - 4.
- Hou Y X, Liu Q B, Hu J Y, et al. Study on memory effect of tin powder matrix by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(12): 1 - 4.
- [21] 王铁,亢德华,于媛君. 电感耦合等离子体质谱法测定锰铁中痕量铅锡铋[J]. *冶金分析*, 2013, 33(5): 13 - 16.
- Wang T, Kang D H, Yu Y J. Determination of trace lead, tin and antimony in ferromanganese by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2013, 33(5): 13 - 16.
- [22] Hosick T J, Ingamells R L, Machermer S D. Determination of tin in soil by continuous hydride generation and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 456(2): 263 - 269.
- [23] Brüggemann G, Berger D, Pernicka E. Determination of the tin stable isotopic composition in tin - bearing metals and minerals by MC - ICP - MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2017, 41(3): 437 - 448.
- [24] Latkoczy C, Prohaska T, Stingeder G, et al. Simultaneous multi - element analysis of trace elements in soil samples by means of high - resolution inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (SF - ICP - MS) [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 368(2 - 3): 256 - 262.
- [25] Duan H, Gong Z, Yang S. Online photochemical vapour generation of inorganic tin for inductively coupled plasma mass spectrometric detection [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(2): 410 - 416.
- [26] 黄超冠,蒙义舒,郭焕花,等. 过氧化钠碱熔 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定钛铝合金中的铬铁钼硅[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(1): 30 - 35.
- Huang C G, Meng Y S, Guo H H, et al. Determination of chromium, iron, molybdenum and silicon in Ti - Al alloy by inductively coupled plasma - optical emission spectrometry with sodium peroxide alkali fusion [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(1): 30 - 35.
- [27] 王凤祥. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锡矿石中锡[J]. *冶金分析*, 2017, 37(11): 59 - 63.
- Wang F X. Determination of tin in tin ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(11): 59 - 63.
- [28] 黎卫亮,程秀花,李忠煜,等. 碱熔共沉淀 - 电感耦合等离子体质谱法测定橄榄岩中的稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(5): 468 - 473.
- Li W L, Cheng X H, Li Z Y, et al. Determination of rare earth elements in peridotite by inductively coupled plasma - mass spectrometry after alkali fusion and  $Mg(OH)_2$  and  $Fe(OH)_3$  coprecipitation [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(5): 468 - 473.
- [29] 刘艳花,孙湘荆. 莫桑比克某重砂矿选冶流程样品中钛和铬的联合测定[J]. *冶金分析*, 2017, 37(7): 37 - 44.
- Liu Y H, Sun X L. Combined determination of titanium and chromium in the samples from the flotation - metallurgy process of heavy placer in Mozambique [J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(7): 37 - 44.
- [30] 王小强,夏辉,秦九红,等. 过氧化钠碱熔 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定多金属矿中的锡钨钛等主次量成分[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(1): 52 - 58.
- Wang X Q, Xia H, Qin J H, et al. Determination of Sn, W, Ti and other elements in polymetallic ore by inductively coupled plasma - optical emission spectrometry with sodium peroxide fusion [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(1): 52 - 58.
- [31] 李冰,杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用 [M]. 北京:地质出版社, 2005.
- Li B, Yang H X. Principle and Application of Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005.
- [32] 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锌[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.

[33] 张雪梅,张勤. 发射光谱法测定勘查地球化学样品中银硼锡钨铅[J]. *岩矿测试*, 2006, 25(4):323-326.

Zhang X M, Zhang Q. Determination of silver, boron, tin, molybdenum and lead in geochemical exploration

samples by emission spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2006, 25(4):323-326.

[34] 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.

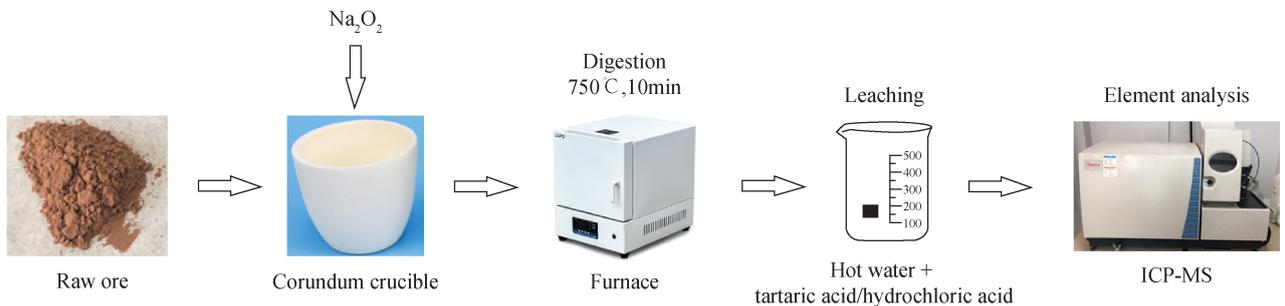
## Determination of Tin in Primary Ores by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry with Sodium Peroxide Alkali Fusion

LEI Zhan - chang, HAN Si - qin - tu, JIANG Chang - ju, LIANG Hui - zhen

(Testing Center of Qinghai Nuclear Industry Geological Bureau, Xining 810016, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) The content of tin in primary ores was determined by alkali fusion with sodium peroxide.
- (2) The interference of the matrix was overcome by multiple dilution and the application of an internal standard.
- (3) Alkali fusion by sodium peroxide and tartaric acid - hydrochloric acid acidification can avoid incomplete digestion of ore, loss of elements and easy hydrolysis of tin.



**ABSTRACT**

**BACKGROUND:** The main types of primary tin ore occur in skarn, porphyry, cassiterite silicate vein, cassiterite sulfide vein, quartz vein and greisen tin deposits. Tin ores are generally insoluble in hydrochloric acid, nitric acid and aqua regia, and tin ores cannot be dissolved completely when treated with sulfuric acid or hydrofluoric acid. Traditional measurement methods such as phenylfluorone – cetyltrimethyl ammonium bromide spectrophotometry and iodometry have disadvantages, such as the serious interference of the associated elements in the sample, poor stability, high detection limit and low analysis efficiency.

**OBJECTIVES:** To establish a method for the determination of tin in primary ore by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry.

**METHODS:** The sample was melted and decomposed by sodium oxide, and leached by hot water, followed by tartaric acid and hydrochloric acid acidification.  $^{103}\text{Rh}$  was used as the internal standard element to correct instrument signal drift, and the matrix effect was overcome by high – dilution factors.

**RESULTS:** The detection limit of the method was  $0.1\mu\text{g/g}$  for tin, the precision was less than 5%, the minimum detection concentration was  $0.4\mu\text{g/g}$ , and the measurement range was  $12.5 - 12700\mu\text{g/g}$ .

**CONCLUSIONS:** The method has simple pretreatment and operation. The analysis efficiency and data quality are an improvement over traditional methods.

**KEY WORDS:** tin ore; Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry; sodium peroxide; tartaric acid – hydrochloric acid acidification