

郑智慷, 曾江萍, 王家松, 等. 常压密闭微波消解 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定锑矿石中的锑[J]. 岩矿测试, 2020, 39(2): 208 - 215.

ZHENG Zhi - kang, ZENG Jiang - ping, WANG Jia - song, et al. Determination of Antimony in Antimony Ores by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry with Microwave Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(2): 208 - 215.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201906110084】

常压密闭微波消解 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定 锑矿石中的锑

郑智慷^{1,2}, 曾江萍^{1,2,3}, 王家松^{1,2*}, 乔赵育⁴, 刘义博^{1,2}, 吴良英^{1,2}, 王力强^{1,2}

1. 中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170;
2. 华北地质科技创新中心, 天津 300170;
3. 中国地质调查局泥质海岸带地质环境重点实验室, 天津 300170;
4. 中检(天津)检测有限公司, 天津 300300)

摘要: 采用王水溶解锑矿石常出现溶矿不彻底、提取过程中锑水解的问题, 导致测定结果偏低; 虽然原子荧光光谱法广泛应用于锑的测定, 但是该方法由于仪器线性范围窄, 对于高含量锑 (>5%) 的测定容易引入较大稀释误差。本文对样品采用氢氟酸 - 硝酸 - 盐酸混合酸溶后, 在提取过程中加入酒石酸与锑络合, 充分抑制了锑的水解。实验结果表明: 采用氢氟酸、硝酸、盐酸混合酸体系的溶矿方式, 能够有效分解矿石中的硅酸盐组分, 使溶解更加彻底, 锑的测定结果优于王水溶矿, 且检出限更低 ($1.10 \mu\text{g/g}$); 通过酒石酸与锑的络合及盐酸对锑水解的抑制, 锑的测定结果优于王水介质及盐酸介质的结果, 且方法精密度 (RSD, $n=6$) 为 0.11% ~ 1.11%, 较其他介质更稳定。在 ICP - OES 分析中通过对锑元素分析谱线的优选, 可以获得更宽的线性范围, 从而实现了较高含量锑的准确测定。本方法能快速、有效溶解锑矿石并避免锑元素水解, 经国家一级标物验证, 所得结果与认定值相符, 适用于分析锑矿石中含量范围在 0.7% ~ 40% 的锑。

关键词: 锑矿石; 锑; 氢氟酸 - 硝酸 - 盐酸酸溶; 常压密闭微波消解; 酒石酸 - 盐酸提取; 电感耦合等离子体发射光谱法

要点:

- (1) 选取了氢氟酸 - 硝酸 - 盐酸混合酸溶矿体系。
- (2) 优选了酒石酸 - 盐酸混合提取液。
- (3) 本方法溶矿彻底、提取完全, ICP - OES 线性范围宽。

中图分类号: O657.31 文献标识码: A

锑是一种不可再生的战略性矿产资源, 主要用于阻燃剂、铅酸蓄电池、化学制品及玻璃陶瓷等领域。随着经济发展的需要, 我国对锑资源的需求量逐渐提升^[1]。因此, 锑资源的开发是野外地质找矿工作的热点, 准确测定锑矿石中锑元素的含量是锑

矿石化学分析的一项重要工作。

常用的样品前处理方法有酸溶和碱熔。李皓等^[2]采用过氧化钠碱熔方式对锑矿石进行前处理。该方法可有效避免由于锑含量较高、样品成分较复杂造成的溶样不彻底的问题。但由于碱熔会引入较

收稿日期: 2019 - 06 - 11; 修回日期: 2019 - 08 - 25; 接受日期: 2019 - 10 - 21

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“地质调查标准化与标准制修订(2019—2021) (中国地质调查局天津地质调查中心)” (DD20190472)

作者简介: 郑智慷, 工程师, 主要从事岩矿分析测试工作。E - mail: 1016271514@qq.com。

通信作者: 王家松, 高级工程师, 主要从事化学分析和标准化工作。E - mail: 372516720@qq.com。

多盐类,导致样品溶液盐类浓度较高,易造成雾化器堵塞,因此在实际工作中常采用酸溶作为锑矿石的前处理方法。自然界中的锑大多以三硫化二锑的形式存在^[3],而锑的硫化物易被王水分解,故目前普遍采用王水消解作为锑矿石的溶矿方法。然而在实际工作中发现,王水消解所得锑的分析结果往往较认定值偏低。这主要是因为岩石中的硅酸盐含量较高,锑的地球化学特征导致锑能够以类质同象形式进入造岩矿物,使部分锑被硅酸盐包裹^[4]。由于王水无法溶解硅酸盐,导致硅酸盐中包裹的锑难以被溶解,造成分析结果偏低。魏轶等^[5]采用氢氟酸、硝酸、高氯酸、硫酸混合酸溶样作为锑矿石前处理方法。该方法通过引入氢氟酸,较完全地分解样品中的硅酸盐,从而较为充分地释放样品中的锑,避免了锑矿石溶样不彻底的问题。

锑元素的测定方法主要有硫酸铈容量法^[6-7]、分光光度法^[8]、原子吸收光谱法^[9-12]、原子荧光光谱法^[13-16]、X射线荧光光谱法^[17-21]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[22-29]等。其中,容量法和极谱法由于操作过于繁琐,操作难度较高,目前已较少使用;原子吸收光谱法由于线性范围低,已很少使用。锑矿石的边界品位为0.7%,若采用原子荧光光谱法测定,则存在较大的稀释误差。ICP-OES是近些年高度发展的分析测试技术,依靠其高效稳定、可连续快速多元素测定、线性范围宽、精确度高的优点,已广泛应用于岩石、土壤、水系、沉积物中金属、非金属元素的分析测定。目前,应用ICP-OES进行锑矿石的分析虽提高了分析效率,但前处理方式仍较多采用王水溶矿,对锑的溶解不彻底。且ICP-OES多用于较低含量锑的测定,对锑矿石中含量较高的锑(10%~39.7%),由于其相较于低含量锑在溶矿过程中更难充分溶解,又因目前锑的提取过程多采用盐酸介质,难以充分抑制较高浓度锑的水解,高浓度锑在复溶过程中更易发生水解,在实际操作中更易造成测定结果偏低,故分析测定方法相对较少。因此,溶矿过程更为彻底、最大限度避免锑的水解,对准确测定锑矿石中锑的含量具有重要的意义。

本文以锑矿石标准物质为分析对象,采用氢氟酸、硝酸、盐酸混合酸消解体系,氢氟酸可较完全分解样品中的硅酸盐,充分释放样品中的锑。通过对比敞口酸溶、常压密闭微波消解、高压密闭消解等不同溶样方式,择优选择最佳前处理方式;通过对比不同提取介质下锑的测定结果,尝试探究了不同提取

介质对锑元素水解的影响,择优选取最大限度抑制锑水解的介质。通过上述的条件对比实验,为锑矿石中锑的准确测定提供了一种更加准确的方法。

1 实验部分

1.1 仪器和工作参数

MARS6 高通量密闭微波消解系统(美国 CEM 公司)。

Optima 8300 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。仪器工作参数为:射频功率 1300W,等离子体气流量 15L/min,辅助气流量 1.0L/min,雾化气流量 0.70L/min,泵进样量 1.50mL/min,读数延迟时间 30s。

1.2 标准溶液和主要试剂

锑标准溶液:移取 25mL 锑标准储备液(1000 mg/L)于 250mL 容量瓶中,用盐酸-酒石酸混合溶液(5:95)定容,混匀,得到锑标准使用液(100mg/L)。

氢氟酸、盐酸、硝酸:微电子级,购自北京兴青红精细化学品科技有限公司。

高氯酸:优级纯,购自天津市鑫源化工有限公司。

酒石酸:分析纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.3 样品前处理

为确定本方法的线性范围,本文选择锑含量各不相同的锑矿石国家标准物质 GBW07175(Sb 认定值 18.97%)、GBW07176(Sb 认定值 39.7%)、GBW07279(Sb 认定值 6.26%)、GBW07280(Sb 认定值 1.81%)进行实验。称取 0.0500~0.5000g 样品于微波消解罐中。用少量去离子水湿润后,于通风橱中缓慢加入 3mL 盐酸、1mL 硝酸、4mL 氢氟酸混匀。若反应剧烈,待初步反应过后再旋紧消解罐。然后按照表 1 所列的升温程序于微波消解仪中消解,待运行结束后冷却。

表 1 微波消解升温程序

Table 1 Program of microwave digestion

步骤	升温时间 (min)	目标温度 (°C)	保持时间 (min)	功率 (W)
1	5	100	0	1200
2	5	120	3	1200
3	5	130	25	1200

消解完毕后,取出消解罐,用去离子水将消解液转移至聚四氟乙烯烧杯中,加入 1mL 高氯酸后,于电热板上加热蒸发。待冒较浓白烟时,用 5mL 盐酸

溶解烧杯内溶物,用5%酒石酸和5%盐酸混合溶液定容,摇匀,待测。

1.4 标准曲线

将铈标准使用液逐级稀释配制铈标准系列。分别移取 1、5、10、20、50、80mL 铈标准溶液于 100mL 容量瓶中,用 5% 酒石酸和 5% 盐酸混合溶液定容,摇匀,得到浓度为 1、5、10、20、50、80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铈标准系列。该标准系列溶液现用现配。采用电感耦合等离子体发射光谱仪对空白及标准溶液进行测定。以标准系列的光谱强度(扣除空白)为纵坐标,铈的质量浓度为横坐标,绘制标准曲线,标准曲线方程为 $y = 554.39x - 36.417 (R^2 = 0.9999)$ 。

2 结果与讨论

2.1 提取介质的选择

对铈矿石标准物质 GBW07175、GBW07176、GBW07279、GBW07280 分别取 4 份,按照 1.3 节的样品前处理方法进行处理,分别采用 5% 酒石酸与 5% 盐酸混合溶液^[2]、15% 王水^[23]、20% 盐酸^[5] 作为提取介质,定容后于 ICP-OES 仪器上进行测定。

不同提取介质对应的分析结果见表 2。由表 2 可以看出,5% 酒石酸和 5% 盐酸介质下(方式 1),测得铈的结果最为准确,而其他两种提取介质下铈的测定结果均存在不同程度的偏低。对于这种现象,本文认为,在样品消解的过程中,铈被氧化为五价。五氯化铈在溶液中极易发生水解。王水介质^[23]和盐酸介质^[5]中,溶液中的 H^+ 无法充分地抑制铈的水解,从而造成了测定结果的偏低。而相较于魏灵巧等^[23]的分析方法,本文采用 5% 酒石酸和 5% 盐酸混合溶液的介质,铈与酒石酸^[30]络合,导致铈的水解平衡逆向移动。盐酸的存在,保证了溶液的酸性,从而最大程度地避免了铈的水解,使测定结

果更接近认定值。

在实际实验过程中发现,15% 王水^[23] 介质下,溶液中析出的白色沉淀较多;20% 盐酸^[5] 介质中,溶液较为稳定,随着时间的推移仅出现少量沉淀。基于盐酸介质中的沉淀过少,不易获取且不易于 X 射线衍射仪分析,故只取 15% 王水介质中的沉淀,经过过滤、洗涤、自然晾干后,于 X 射线衍射仪上进行测量,得到沉淀的衍射图谱。

从 X 射线衍射图谱(图 1)的特征峰可确定洗涤干燥后得到的沉淀为五氧化二铈,由此可知王水介质中析出的沉淀确为铈的水解产物。沉淀的析出造成了铈的损失,导致了测定结果的偏低。因此,本方法采取 5% 酒石酸和 5% 盐酸混合溶液进行提取。

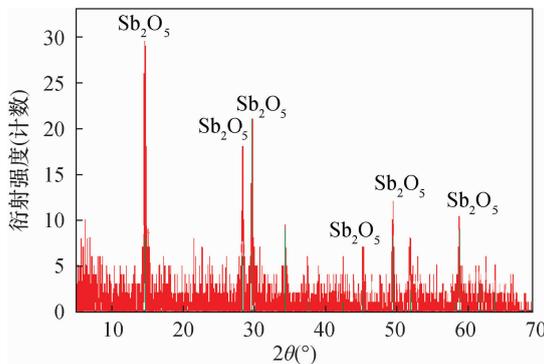


图 1 溶样后析出沉淀的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of precipitation after sample dissolution

2.2 溶样方式的选择

常用的溶样方式主要有敞口酸溶^[22]、常压密闭微波消解^[15]、高压密闭消解^[24]等。本实验对标准物质 GBW07175 分别采取氢氟酸、硝酸、盐酸、高氯酸混合酸敞口酸溶、常压密闭微波消解、高压密闭消

表 2 不同提取介质的测定结果

Table 2 Analytical results of Sb in sample pretreated with different volumetric methods

标准物质 编号	Sb 认定值 (%)	定容方式 1 (5% 酒石酸与 5% 盐酸混合溶液)		定容方式 2 (15% 王水定容)		定容方式 3 (20% 盐酸定容)	
		4 次测定值 (%)	平均值 (%)	4 次测定值 (%)	平均值 (%)	4 次测定值 (%)	平均值 (%)
GBW07175	18.97	19.01 18.99 19.04 19.00	19.01	16.24 16.31 16.13 16.20	16.22	18.64 18.57 18.69 18.62	18.63
GBW07176	39.7	39.74 39.81 39.77 39.73	39.76	33.57 33.49 33.26 33.38	33.43	39.36 39.31 39.24 39.38	39.32
GBW07279	6.26	6.28 6.31 6.27 6.29	6.29	5.31 5.46 5.37 5.34	5.37	5.97 5.89 5.91 5.84	5.90
GBW07280	1.81	1.83 1.84 1.80 1.82	1.82	1.44 1.51 1.55 1.53	1.51	1.64 1.59 1.61 1.63	1.62

解三种方式进行消解,所得消解液按照 1.3 节步骤处理后于 ICP-OES 仪器上测定锑含量。不同溶样方式的消解时间和条件及测定结果见表 3。

表 3 不同消解方式下锑的测定结果对比

Table 3 Comparison of the analytical results of Sb pretreated with different digestion methods

溶样方式	用酸量 (mL)	溶样温度 (°C)	溶样时间 (h)	Sb 测定值 (%)
敞口酸溶	26	160	4	18.93
常压密闭微波消解	8	130	1.5	18.96
高压密闭消解	6	180	6	18.94

由实验结果可知,三种消解方式所得测定结果大致相同,均可满足锑矿石中锑含量测定的分析要求。其中常压敞口消解^[22]的方式,用酸量最多,对环境的影响相对较大,且溶样时间较长;高压密闭消解的方式,用酸少,但溶样时间过长;常压密闭微波消解的方式,用酸量较少,对环境影响相对较小,且溶样温度低、溶样时间短,避免了较高温度下五氯化锑挥发及分解的问题。

由表 3 可知,相比敞口酸溶和高压密闭消解,常压密闭微波消解技术^[31]同时具有样品分解快速、完全,且消解温度相对较低,挥发性元素损失较少,试剂消耗相对较少,操作简单,处理效率高的特点。

综上,本方法采取常压密闭微波消解的溶样方式。

2.3 特征谱线的选择

在发射光谱上,锑元素有 206.836nm、217.582nm^[25-27]、231.146nm、252.851nm、204.957nm、203.977nm 共六条谱线。应用 ICP-OES 测定元素时,应选择干扰少、背景低、信噪比高的特征谱线^[26]。由于 Sb 231.146nm 受 Co 231.160nm 干扰, Sb 203.977nm 受 Se 203.985nm 干扰, Sb 252.851nm 受干扰严重, Sb 217.582nm 及 Sb 204.957nm 背景更高且在 20μg/mL 上的信号强度较 Sb 206.836nm 分别低 1000 及 10000。相比之下, Sb 206.836nm 分析谱线受到的干扰极少,背景较低,信号强度相对较高。综上考虑,本方法选择 Sb 206.836nm 的特征谱线。

2.4 方法技术指标

2.4.1 检出限

用相同的样品处理方法和仪器测量条件,于 ICP-OES 平行测定空白溶液 10 次,根据 10 次空白测定结果,得到标准偏差为 0.37%,以 3 倍标准偏

差除以标准曲线的斜率计算得到检出限为 1.10 μg/g。本文方法检出限与严慧等^[22]的检出限(1.58 μg/g)大致相同,显著低于李皓等^[2]的检出限(50.0 μg/g)和魏轶等^[5]的检出限(30.0 μg/g),略低于魏灵巧等^[23]的检出限(5.0 μg/g)。本文认为,采取氢氟酸等混合酸溶矿的方式,所得溶液基体类似,均较充分溶解了锑矿石。但所得溶液酸度不同,对仪器性能的影响可能不同,较高的酸度会影响仪器的雾化效率,故魏轶等^[5]的检出限较高;魏灵巧等^[23]采取王水溶矿,对锑矿石溶解不彻底,且所得溶液酸度较高,可能对检出限造成了一定影响;相比于严慧等^[22]的稀王水介质,本文采取了酒石酸-盐酸介质,酸度较低,且酒石酸对锑的络合更有效地抑制了锑的水解,因此检出限更低。不同方法所用仪器不同,仪器性能对锑的检出限可能有不同程度的影响。李皓等^[2]的碱熔方法,溶液中盐类较高,基体较为复杂,故检出限高。

2.4.2 准确度 and 精密度

对国家标准物质 GBW07175、GBW07176、GBW07279、GBW07280,按照 1.3 节的处理过程,分别测定 6 份平行样品,考察该方法的准确度和精密度,所得结果见表 4。根据测量所得数据计算得知,该方法的相对误差为 0.13%~0.48%,相对标准偏差(RSD)为 0.11%~1.11%。该方法结果与李皓等^[2]碱熔结果相近,优于严慧等^[22]四酸溶矿所得结果。究其原因,本文认为碱熔避免了复杂的矿石组成成分对溶样过程的影响,可较完全溶解锑矿石,且碱熔方法在复溶中采用了酒石酸介质,很好地抑制了锑的水解,故所得结果较好。但碱熔实验过程较为繁琐,故实际生产中采用酸溶方式更为简便。而四酸溶矿复溶过程采用稀王水介质,锑在溶液中出现了不同程度的水解,从而造成准确度和精密度的下降。对 GBW07280,由于受仪器工作时正常波动

表 4 方法准确度和精密度

Table 4 Accuracy and precision tests of the method

标准物质 编号	Sb 含量(%)			相对误差 (%)	RSD (%)
	分次测定值	平均值	认定值		
GBW07175	19.01 19.04 18.98	19.01	18.97	0.21	0.11
	19.00 18.99 19.02				
GBW07176	39.81 39.74 39.74	39.79	39.7	0.23	0.11
	39.82 39.77 39.80				
GBW07279	6.31 6.29 6.24	6.29	6.26	0.48	0.53
	6.28 6.30 6.34				
GBW07280	1.77 1.73 1.76	1.74	1.81	0.13	1.11
	1.74 1.72 1.73				

的影响,导致测量结果平均值略低于认定值,但分析方法准确度符合行业标准 DZ/T 0130—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》的要求。由准确度和精密度的测定结果可知,该方法准确度较高,且所得结果稳定。

2.4.3 加标回收率

湖南是我国锑资源储量最高的省份,勘探程度较高。湖南锡矿山是全球唯一一处超大型锑矿床^[32],其中不同含量锑矿石分布相对广泛。对采自湖南锡矿山的锑矿石(大致含量在5%~40%),经过碎样工序,制成粒度 $\geq 74\mu\text{m}$ 的样品,分别加入不同浓度的锑标准溶液,按照1.3节的前处理方法进行处理。分别测定未加入锑标准溶液的三个锑矿石样品中锑的含量和这三份加入不同锑标准溶液的样品中锑的浓度,根据测量结果,计算该方法的加标回收率为99.6%~102.0%(表5)。

表5 方法加标回收率

Table 5 Spiked recovery of the method

项目	Sb 测定值(%)		
	样品1	样品2	样品3
称样量(g)	0.1000	0.1000	0.1000
溶液体积(mL)	100	100	100
加标前样品溶液测定浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)	8.74	15.31	32.60
加标前样品溶液锑含量(μg)	874	1531	3260
锑标准溶液浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)	100	100	100
加标体积(mL)	10	20	40
加标量(μg)	1000	2000	4000
加标后样品溶液测定浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)	18.91	35.22	72.89
加标后样品溶液锑含量(μg)	1891	3522	7289
加标回收率(%)	102.0	99.6	101.0

3 结论

本文采用常压密闭微波消解的方式快速处理样品,通过引入氢氟酸充分溶解锑矿石,在复溶过程中采用酒石酸-盐酸介质,以最大限度地抑制锑的水解,建立了氢氟酸-硝酸-盐酸微波消解,高氯酸蒸发赶酸,酒石酸-盐酸提取定容,ICP-OES测定锑矿石中锑的分析方法。本方法较之传统方法,用酸量相对较少,对环境影响程度小,分析时间较短、效率更高,能够快速、准确地测定锑矿石中锑元素含量。ICP-OES具备连续快速测定多元素的优势,根据这一优势,本文通过后续实验条件的优化,可同时分析锑矿石及其他矿石中的伴生元素及常量元素。

4 参考文献

[1] 罗英杰,王小烈,柳群义,等. 中国未来锑资源需求预

测[J]. 中国矿业,2017,26(3):1-5.

Luo Y J, Wang X L, Liu Q Y, et al. The future demand of antimony in China[J]. China Mining Magazine, 2017, 26(3):1-5.

[2] 李皓,张尼,马熠昱. 碱熔样电感耦合等离子体发射光谱法测定锑矿石中锑[J]. 化学分析计量,2016,25(2):69-71.

Li H, Zhang N, Ma Y G. Determination of antimony in antimony ore by inductively coupled plasma emission spectrometry combined with alkali fusion pretreatment[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2016, 25(2):69-71.

[3] 孟郁苗,胡瑞忠,高剑峰,等. 锑的地球化学行为以及锑同位素研究进展[J]. 岩矿测试,2016,35(4):339-348.

Meng Y M, Hu R Z, Gao J F, et al. Research progress on Sb geochemistry and Sb isotopes[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4):339-348.

[4] 何贵,韦平,王禄军,等. 溶样方法对化探样品中锑测定的影响[J]. 黄金,2013,34(2):77-79.

He G, Wei P, Wang L J, et al. Impact of dissolving reagent on determination of arsenic and stibium of geochemical samples[J]. Gold, 2013, 34(2):77-79.

[5] 魏轶,窦向丽,巨力佩,等. 四酸溶解-电感耦合等离子体发射光谱法测定金锑矿和锑矿石中的锑[J]. 岩矿测试,2013,32(5):715-718.

Wei Y, Dou X L, Ju L P, et al. Determination of antimony in gold-antimony ore and antimony ore by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with four acids dissolution[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(5):715-718.

[6] 高春英,王琳,范世华. 自动点滴滴定法测定锑矿石中锑[J]. 分析实验室,2016,35(12):1441-1444.

Gao C Y, Wang L, Fan S H. Determination of total antimony in antimony ores with an automatic potentiometric titration method[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(12):1441-1444.

[7] 高云,宋召霞. 硫化钠还原-硫酸铈滴定法测定含锑金精矿中锑[J]. 冶金分析,2017,37(3):39-43.

Gao Y, Song Z X. Determination of antimony in gold concentrate containing antimony by cerium sulfate titrimetry with sodium sulfide reduction[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(3):39-43.

[8] 陈珍娥,马超,张海. 分光光度计的改装及在锑测定中的应用[J]. 冶金分析,2017,37(5):77-81.

Chen Z E, Ma C, Zhang H. Modification of spectrophotometer and its application in determination of antimony[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(5):77-81.

[9] Unutkan T, Koyuncu I, Diker C, et al. Accurate and sensitive analytical strategy for the determination of

- antimony: Hydrogen assisted t-shaped slotted quartz tube-atom trap-flame atomic absorption spectrometry [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, 102(1): 122-127.
- [10] 刘志仓, 郭国涛, 王宏强, 等. 火焰原子吸收法测定矿石中锑元素的方法试验[J]. *中国金属通报*, 2018(4): 198, 200.
- Liu Z C, Guo G T, Wang H Q, et al. Determination of antimony in ores by flame atomic absorption spectrometry [J]. *China Metal Bulletin*, 2018(4): 198, 200.
- [11] Zurynková P, Dědina J, Kratzer J. Trace determination of antimony by hydride generation atomic absorption spectrometry with analyte preconcentration/atomization in a dielectric barrier discharge atomizer [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018(1010): 11-19.
- [12] Mattiazzi P, Bohrer D, Viana C, et al. Determination of antimony in pharmaceutical formulations and beverages using high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Journal of AOAC International*, 2017, 100(3): 737-742.
- [13] 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.
- [14] 李颜君, 杨占菊, 董更福, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定铅锭中砷和锑[J]. *冶金分析*, 2017, 37(11): 75-79.
- Li Y J, Yang Z J, Dong G F, et al. Simultaneous determination of arsenic and antimony in lead ingot by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(11): 75-79.
- [15] 李美秀, 齐少华. 微波消解-双通道原子荧光光谱法同时测定土壤中的硒和锑[J]. *化学分析计量*, 2018, 27(6): 81-86.
- Li M X, Qi S H. Simultaneous determination of selenium and antimony in soil by microwave digestion and double channel atomic fluorescence spectrometry [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2018, 27(6): 81-86.
- [16] Dos S, Gerffeson S, Silva L, et al. Analytical strategies for determination and environmental impact assessment of inorganic antimony species in natural waters using hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2018, 29(1): 185-190.
- [17] 刘江斌, 余宇, 段九存, 等. 熔融制样 X 射线荧光光谱法测定锑矿石中的锑和 14 种微量元素[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(6): 828-833.
- Liu J B, Yu Y, Duan J C, et al. Determination of antimony and 14 trace elements in antimony ores by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(6): 828-833.
- [18] 修凤凤, 樊勇, 李俊雨, 等. 粉末压片-波长色散 X 射线荧光光谱法测定金矿型构造叠加晕样品中 18 种微量元素[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(5): 526-532.
- Xiu F F, Fan Y, Li J Y, et al. Determination of 18 minor elements in the structural superimposed halo samples from gold deposits by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with pressed-powder pellets [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(5): 526-532.
- [19] 王干珍, 王子杰, 郭腊梅, 等. 稀释剂粉末压片-X 射线荧光光谱法测定锑矿石中锑及主量组分[J]. *中国无机分析化学*, 2016, 6(1): 22-25.
- Wang G Z, Wang Z J, Guo L M, et al. Determination of antimony and main components in antimony ores by X-ray fluorescence spectrometer with diluent-powder pellet [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2016, 6(1): 22-25.
- [20] 黎香菜, 唐梦奇, 袁焕明, 等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定锑矿石中主次成分[J]. *冶金分析*, 2014, 34(7): 38-42.
- Li X R, Tang M Q, Yuan H M, et al. Determination of major and minor components in antimony ore by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(7): 38-42.
- [21] 高永宏, 刘江斌, 祝建国. X 射线荧光光谱法同时快速测定锑矿石中伴生及有害元素[J]. *分析测试技术与仪器*, 2014, 20(2): 98-102.
- Gao Y H, Liu J B, Zhu J G. Simultaneous rapid determination of associated and harmful elements in antimony ores by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2014, 20(2): 98-102.
- [22] 严慧, 王干珍, 汤行, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定锑矿石中 14 种元素的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2017, 53(1): 34-38.
- Yan H, Wang G Z, Tang X, et al. Simultaneous determination of 14 elements in antimony ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2017, 53(1): 34-38.
- [23] 魏灵巧, 付胜波, 罗磊, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法多向观测同时测定锑矿石中锑砷铜铅锌[J].

- 岩矿测试,2012,31(6):967-970.
- Wei L Q, Fu S B, Luo L, et al. Simultaneous determination of Sb, As, Cu, Pb and Zn in antimony ores by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry with a multi - directional observation mode [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(6): 967 - 970.
- [24] 任志海, 牟思名, 程功, 等. 水密闭溶矿 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锑矿石中的锑 [J]. *中国无机分析化学*, 2014, 4(1): 53 - 55.
- Ren Z H, Mu S M, Cheng G, et al. Determination of Sb in stibium ore by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry with closed digestion using aqua regia [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2014, 4(1): 53 - 55.
- [25] 张世龙, 吴周丁, 刘小玲, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定多金属矿石中铁、铜、铅、锌、砷、锑、钼和镉的含量 [J]. *理化检验 (化学分册)*, 2015, 51(7): 930 - 933.
- Zhang S L, Wu Z D, Liu X L, et al. ICP - AES Determination of Fe, Cu, Pb, Zn, As, Sb, Mo and Cd in multi - metal ores [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2015, 51(7): 930 - 933.
- [26] 陈丽珠, 曹胜. 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP - OES) 法测定矿石中锑 [J]. *中国无机分析化学*, 2017, 7(4): 60 - 63.
- Chen L Z, Cao S. Determination of antimony in ores by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP - OES) [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2017, 7(4): 60 - 63.
- [27] 冯源强, 王焯彬, 苏思强, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定锑矿石中的锑 [J]. *广州化工*, 2017, 45(18): 98 - 100.
- Feng Y Q, Wang Y B, Su S Q, et al. Determination of Sb in antimony ores by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2017, 45(18): 98 - 100.
- [28] Chen S, Zhu S, Lu D. Dispersive micro - solid phase extraction coupled with dispersive liquid - liquid microextraction for speciation of antimony in environmental water samples by electrothermal vaporization ICP - MS [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018, 39(2): 55 - 61.
- [29] Dundar M S, Kaptan F, Caner C, et al. Speciation of antimony using dithizone ligand via cloud point extraction and determination by USN - ICP - OES [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018, 39(3): 100 - 105.
- [30] 张志刚, 刘凯, 陈泓, 等. 酒石酸络合掩蔽锑 - 氢醌容量法测定锑矿石样品中的常量金 [J]. *岩矿测试*, 2015, 34(4): 454 - 458.
- Zhang Z G, Liu K, Chen H, et al. Determination of gold in antimony ores by hydroquinone volumetric method with antimony tartrate as complexing and masking agent [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(4): 454 - 458.
- [31] 曾昭文, 郑成, 毛桃嫣, 等. 微波在化工过程中的研究及应用进展 [J]. *化工学报*, 2019, 70(增刊): 1 - 14.
- Zeng Z W, Zheng C, Mao T Y, et al. Progress in research and application of microwave in chemical process [J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(Supplement): 1 - 14.
- [32] 童兵, 许虹, 刘陟娜. 全球锑矿资源分布现状及对中国勘察投资建议 [J]. *中国矿业*, 2017, 26(A1): 5 - 10.
- Tong B, Xu H, Liu Z N. Distribution of global antimony resources and proposals of exploration investment for China [J]. *China Mining Magazine*, 2017, 26(A1): 5 - 10.

Determination of Antimony in Antimony Ores by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry with Microwave Digestion

ZHENG Zhi - kang^{1,2}, ZENG Jiang - ping^{1,2,3}, WANG Jia - song^{1,2*}, QIAO Zhao - yu⁴,
LIU Yi - bo^{1,2}, WU Liang - ying^{1,2}, WANG Li - qiang^{1,2}

(1. Tianjin Center of Geological Survey, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;

2. North China Center for Geoscience Innovation, Tianjin 300170, China;

3. Key Laboratory of Geological Environment of Muddy Coastal Zone, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;

4. China Inspection (Tianjin) Testing Co., LTD, Tianjin 300300, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The mixed acid solution system of hydrofluoric acid, nitric acid, and hydrochloric acid was selected.
- (2) The mixed extraction solution of tartaric acid and hydrochloric acid was chosen.
- (3) Advantages of using the method were complete dissolution, complete extraction and wide linear range.

ABSTRACT

BACKGROUND: The dissolution of antimony ore by aqua regia is often incomplete and antimony is easy to hydrolyze in the process of extraction, which leads to inaccurate results. Although atomic fluorescence spectrometry has been widely used in the determination of antimony, it is easy to introduce large dilution error for the determination of high - content antimony ($> 5\%$) due to the narrow linear range of the instrument.

OBJECTIVES: To solve the problem of incomplete dissolution of antimony ores and hydrolysis of antimony in the extraction process, and establish a new method with wider linear range for determination of antimony in antimony ores.

METHODS: Based on inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP - OES), the antimony ore was

fully dissolved by hydrofluoric acid, nitric acid and hydrochloric acid, and the hydrolysis of antimony was fully inhibited by the complexation of tartaric acid and antimony.

RESULTS: The results showed that the solution of the mixed hydrofluoric acid, nitric acid and hydrochloric acid can effectively decompose the silicate components in antimony ores, which can make antimony ores dissolve more completely. The determination result of antimony was better than that of aqua regia, and the detection limit was lower ($1.10\mu\text{g/g}$). The determination result of antimony obtained by the mixed extraction method of tartaric acid and hydrochloric acid was better than that of aqua regia. The precision of the method was $0.11\% - 1.11\%$, which was more stable than that of hydrochloric acid or aqua regia. By using an inductively coupled plasma emission spectrometer, a wider linear range can be obtained by optimizing the spectrum of antimony element analysis, therefore realizing the accurate determination of high - content antimony.

CONCLUSIONS: This method can dissolve antimony ore quickly and effectively, and avoid the hydrolysis of antimony. The method is confirmed by national first grade standard materials, and the result is in agreement with the certified values. This method is suitable for the analysis of $0.7\% - 40\%$ antimony in antimony ores.

KEY WORDS: antimony ore; antimony; hydrofluoric acid - nitric acid - hydrochloric acid dissolution; atmospheric pressure closed microwave digestion; tartaric acid - hydrochloric acid extraction; inductively coupled plasma - optical emission spectrometry

