

氢化物发生-原子荧光光谱法测定岩芯中锡的含量

陈殿耿¹ 刘冰² 方迪¹ 蒯丽君¹

(1 北矿检测技术有限公司, 北京 102628;

2 中恒诺贵金属检测有限公司, 山东 烟台 265400)

摘要 建立了氢化物发生-原子荧光光谱法测定岩芯中锡的方法。试样以过氧化钠熔解, 用热水浸出, 盐酸酸化。优化了仪器的最佳条件, 考察了硼氢化钾浓度、酸度、共存元素等条件对测定的影响。方法相对标准偏差为 2.5%~7.3%, 加标回收率 95.2%~102%。将实验方法应用于标准物质的测定, 测定值与认定值相吻合。方法用于测定岩芯中锡, 结果满意。

关键词 岩芯; 锡; 氢化物发生-原子荧光光谱法

中图分类号: O657.31; TH744.11

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2019)06-0041-04

Determination of Tin in Cores by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry

CHEN Diangeng¹, LIU Bing², FANG Di¹, KUAI Lijun¹

(1. BGRIMM MTC Testing Technology Co., Ltd, Beijing 102628, China;

2. Zhongheng Nuo Precious Metals Testing Co., Ltd, Yantai, Shandong 265400, China)

Abstract A method for the determination of tin in cores by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry has been developed. Samples were melted by sodium peroxide molten method, then leached with hot water and acidified with hydrochloric acid. The instrument conditions were optimized, the effect of potassium borohydride, acidity, coexistent elements on the determination of tin was investigated. The relative standard deviations were between 2.5% and 7.3%, the recoveries of standard addition were between 95.2% and 102%. The certified reference materials were determined by the experimental method, and the results were consistent with the certified values. The method has been applied to determination of tin in cores with satisfactory results.

Keywords cores; tin; hydride generation-atomic fluorescence spectrometry

前言

中国是世界上锡矿资源最丰富的国家, 储量和产量均居世界首位^[1], 由于多年来对资源的不合理

开发利用等问题, 我国锡矿资源储量呈下降状态, 已从出口国转变为净进口国。这就要求中国加大锡矿资源地质勘查力度。在锡矿勘察中, 要确定矿石品位、圈定矿体界线和计算矿山储量, 需要对钻探得到

收稿日期: 2019-04-08 **修回日期**: 2019-06-11

基金项目: 北京矿冶科技集团有限公司青年基金(04-1710)

作者简介: 陈殿耿, 男, 高级工程师, 主要从事有色金属矿石及产品分析检测研究。E-mail: cdg1980@163.com

本文引用格式: 陈殿耿, 刘冰, 方迪, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定岩芯中锡的含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(6): 41-44.

CHEN Diangeng, LIU Bing, FANG Di, et al. Determination of Tin in Cores by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(6): 41-44.

的岩芯样品中锡含量进行化学分析。

锡的测定方法主要有滴定法^[2]、分光光度法^[3]、极谱法^[4]、氢化物发生-原子荧光光谱法^[5]、电感耦合等离子体发射光谱法^[6]、电感耦合等离子体质谱法^[7]等。其中氢化物发生-原子荧光光谱法具有灵敏度高、干扰少、线性范围宽和操作简单快捷等优点^[8-9]。在大量实验的基础上,研究了以氢化物发生-原子荧光光谱法测定岩芯样品中锡,方法简便、快速,能够满足测定要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

AFS-9750 全自动双道氢化物发生-原子荧光光谱仪(北京海光仪器公司),锡空心阴极灯。

锡标准储备溶液(500 $\mu\text{g/mL}$,国家钢铁材料测试中心)。

锡标准溶液(2.00 $\mu\text{g/mL}$):由锡标准储备溶液逐级稀释得到。

硼氢化钾溶液(25 g/L):称取 25.00 g 硼氢化钾,加入到预先溶有 5 g 氢氧化钾的 1 L 水溶液中,混匀,现用现配。

硫脲-抗坏血酸溶液(50 g/L)。

1.2 实验方法

称取 0.2~0.5 g(精确至 0.000 1 g)样品于 25 mL 高铝坩埚中,加入 3 g 过氧化钠,搅拌均匀。置于马弗炉内,在 700 $^{\circ}\text{C}$ 熔融 10 min,取出冷却。将坩埚置于 250 mL 烧杯中,加沸水浸取熔块,加 10 mL HCl 提取,转移至 50 mL 容量瓶中,冷却后定容、摇匀。根据样品中锡含量分取适量溶液于 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液和 2.5 mL 盐酸,以水定容,摇匀。随同样品做空白实验。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的选择

通过实验确定了仪器最佳工作条件:负高压 300 V、灯电流 80 mA、载气流量 400 mL/min、屏蔽气流量 1 000 mL/min、原子化器温度 200 $^{\circ}\text{C}$ 、原子化器高度 10 mm、读数时间 16 s、延迟时间 4 s。

2.2 硼氢化钾浓度的选择

研究了以不同浓度的硼氢化钾为还原剂对 100.00 ng/mL 锡荧光强度的影响(见图 1)。结果表明,锡的荧光强度会随着硼氢化钾浓度的增加而增加,当硼氢化钾浓度低于 15 g/L 时,锡的荧光强度很低,不能满足测定要求;硼氢化钾浓度在 20~

30 g/L 时,锡的荧光强度大且稳定;而当硼氢化钾浓度超过 30 g/L 时,由于产生的氢气量越来越大,降低了测定结果的重现性。实验选择 25 g/L 硼氢化钾溶液作为还原剂。

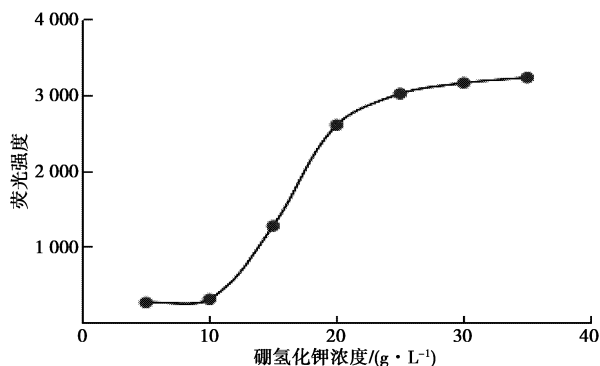


图 1 硼氢化钾浓度对锡的荧光强度的影响

Figure 1 Effect of potassium borohydride on fluorescence intensity of tin.

2.3 溶液酸度的选择

锡形成氢化物的酸度范围很窄^[10],研究不同浓度的盐酸对 100 ng/mL 锡荧光强度值的影响(见图 2)。实验表明,盐酸的浓度在 0%~20%之间变化,锡的荧光强度先增强后减弱,其中盐酸浓度在 5%时,锡的荧光强度最大。实验选择 5%盐酸作为测定溶液酸度。

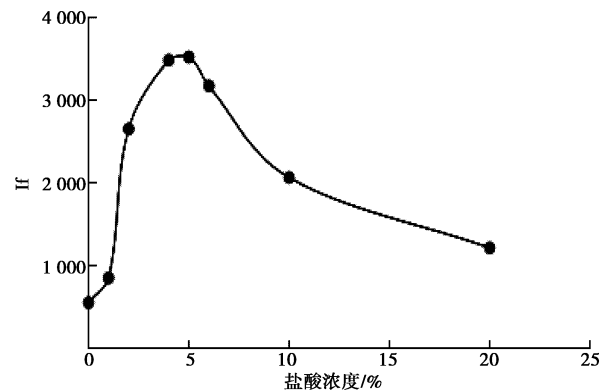


图 2 盐酸浓度对锡的荧光强度的影响

Figure 2 Effect of acidity on fluorescence intensity of tin.

2.4 载流酸度的选择

载流酸度也能影响锡形成氢化物的酸度,实验中选择载流与待测溶液酸度保持一致,选择 5%盐酸作为载流。

2.5 共存元素的影响

对于锡的原子荧光光谱法测定,加入硫脲-抗坏血酸能够消除大部分元素的干扰。实验表明,铜、铅、锌、镉、铁、钴、镍、铝、锰、硅、砷、铋 200 倍以下无干扰,硒、锑、汞 20 倍以下无干扰,大量的钾、钠对锡

测定无影响。

2.6 工作曲线绘制

分别移取 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 mL 锡标准溶液(2.00 μg/mL)于 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液和 2.5 mL 盐酸,用水稀释至刻度,混匀。在原子荧光光谱仪上测定锡的荧光强度,绘制工作曲线。实验结果表明:锡在 0~

100 ng/mL 之间线性关系良好,线性相关系数为 0.999 6。

2.7 样品测定

按实验方法对 4 个岩芯样品进行了测定,结果见表 1,样品测定结果的相对标准偏差为 2.5%~7.3%,结果精密度良好。

表 1 样品测定结果
Table 1 Determination results of samples

样品		测定结果/%						平均值/%	相对标准偏差/%
W18-06589-4	0.425	0.448	0.428	0.445	0.436	0.419	0.426	0.432	2.5
W18-06589-5	0.108	0.115	0.113	0.121	0.117	0.111	0.108	0.113	4.2
W18-06589-8	0.028	0.031	0.029	0.029	0.028	0.027	0.026	0.028	5.7
W18-06589-12	0.006 5	0.006 7	0.005 9	0.005 4	0.005 8	0.006 2	0.006 3	0.006 1	7.3

2.8 加标回收实验

选取 2 个岩芯样品,加入一定量的锡标准溶液,按照实验方法进行加标回收实验,结果见表 2,方法加标回收率 95.2%~102%,可以满足测定要求。

表 2 加标回收实验
Table 2 Recovery of standard addition

样品编号	样品含锡量/μg	加入锡量/μg	测得锡量/μg	回收锡量/μg	回收率/%
W18-06589-5	226	100.0	322.2	96.2	96.2
		200.0	430.5	204.5	102
		400.0	622.6	396.6	99.2
W18-06589-8	56	25.0	79.8	23.8	95.2
		50.0	106.0	50.0	100
		100.0	152.5	96.5	96.5

2.9 方法准确度实验

按实验方法对不同的标准物质样品进行测定,结果见表 3。由测定结果可知,本方法测定结果与推荐值基本一致。

表 3 标准物质分析结果

Table 3 Analytical results of certified reference materials

标准物质	推荐值/%	本方法测定结果/%
GBW07238 铅矿石	0.086	0.084
GBW07284 钨铋矿石	0.017	0.018
BY0110-1 锌精矿	0.060	0.058

3 结语

建立了氢化物发生-原子荧光光谱法测定岩芯中锡的方法。通过实际样品测定、加标回收实验及标准物质比对等实验结果表明,方法操作简单、灵敏度高、分析结果准确可靠,完全可以满足岩芯样品中锡的测定。

参考文献

[1]张建斌,丁建华,南格利. 中国锡矿资源特征及主要远景

区潜力分析[J]. 中国地质,2015,42(4):839-852.
ZHANG Jianbin, DING Jianhua, NAN Geli. The characteristics and potential of tin resources in China[J]. Geology in China,2015,42(4):839-852.
[2]杨春林. 碘酸钾滴定法测定分银渣中的锡含量[J]. 中国无机分析化学,2016,6(3):66-70.
YANG Chunlin. Determination of tin content in silver separating residue by potassium iodate titration [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2016, 6(3):66-70.
[3]苏洋,刘红英. 苯芴酮-溴化十六基三甲基铵分光光度法测定钛铁中锡[J]. 冶金分析,2015,35(4):65-67.
SU Yang, LIU Hongying. Determination of tin in ferrotitanium by phenylfluorene-cetyl trimethyl ammonium bromide spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis,2015,35(4):65-67.
[4]章连香. 极谱法测定铅及铅合金中的微量锡[J]. 矿冶, 2017,26(3):91-93.
ZHANG Lianxiang. Determination of trace tin in lead and lead alloy by polarography [J]. Mining & Metallurgy,2017,26(3):91-93.

- [5] 汤淑芳. 原子荧光光谱法测定镉铟中锡[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(1): 68-70.
TANG Shufang. Determination of tin content in cadmium by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(1): 68-70.
- [6] 沈琳, 方迪. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定铅泥中的 Sn[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(3): 23-25.
SHEN Lin, FANG Di. Simultaneous determination of Sn in lead slime by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(3): 23-25.
- [7] 成勇. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定油品中铁、铜、铅、锡、砷、银、铬、镍、钒[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(4): 64-67.
CHENG Yong. Determination of iron, copper, lead, tin, arsenic, silver, chromium, nickel and vanadium in oil by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2011, 1(4): 64-67.
- [8] 陈殿耿. 原子荧光光谱法测定锡精矿中汞[J]. 中国无机分析化学, 2016, 6(2): 9-11.
CHEN Diangeng. Determination of mercury in tin concentrates by atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(2): 9-11.
- [9] 陈殿耿, 袁玉霞, 何飞顶. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定红土镍矿中砷[J]. 矿冶, 2012, 21(3): 97-99.
CHEN Diangeng, YUAN Yuxia, HE Feiding. Determination of arsenic in laterite nickel ores by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. Mining & Metallurgy, 2012, 21(3): 97-99.
- [10] 李慧, 洪全. 不同浓度的酸和还原剂对氢化物发生-原子荧光法测定锡的影响[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(23): 3366-3369.
LI Hui, HONG Quan. The influence of different concentrations of acid and chemical reductant on the detection of tin with hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2016, 26(23): 3366-3369.