

ANNA M. MARABINI *, BRUNO PASSARIELLO *, GIANCARLO SIDOTI *

DETERMINAZIONE DELLO STAGNO NEI MINERALI MEDIANTE SPETTROFOTOMETRIA DI ASSORBIMENTO ATOMICO

RIASSUNTO. — È stato studiato un metodo di determinazione dello stagno mediante spettrofotometria di Assorbimento Atomico applicabile a minerali con un tenore variabile tra lo 0,01 e il 100 % di SnO_2 .

Lo stagno viene portato in soluzione mediante attacco con una miscela di acidi solforico-nitrico-fluoridrico, seguito da fusione con idrato sodico. Il residuo viene disciolto in acido solforico e lo stagno viene determinato direttamente all'assorbimento atomico usando una fiamma al protossido di azoto/acetilene in condizioni strumentali opportunamente scelte.

È stato esaminato inoltre l'effetto di numerosi ioni metallici e delle sostanze acide e basiche usate per l'attacco. Non si sono osservati consistenti fenomeni di interferenza.

I risultati ottenuti indicano che in condizioni operative ottimali l'accuratezza e il coefficiente di variazione sono rispettivamente inferiori a 1,5 % e 0,8 %.

Il metodo proposto è molto più semplice e rapido dei metodi convenzionali e risulta particolarmente adatto alla risoluzione di tutti i problemi analitici connessi all'attività mineraria.

ABSTRACT. — A method has been developed for the determination of tin in ores at concentrations in the range 0.01-100 % SnO_2 , using atomic-absorption spectrometry.

Samples are evaporated with hydrofluoric-sulphuric-nitric acids. The residue is fused with sodium hydroxide and the melt obtained, dissolved in sulphuric acid.

The tin is subsequently atomised in a nitrous-oxide-acetylene flame choosing optimum instrumental parameters.

The effect of several cations and of the acids and hydroxide anions added in the attack, has been examined. No remarkable inter-element interference has been found.

The results obtained indicate that under optimum operating conditions the accuracy and the coefficient of variation are respectively better than 1.5 % and 0.8 %.

The proposed method is much more rapid and simple than the conventional techniques and it is particularly suitable for application in mining industry.

Introduzione

La determinazione dello stagno nei campioni geologici e nei minerali rappresenta ancora oggi uno dei problemi analitici più difficili e complessi.

I metodi convenzionali, per lo più di tipo volumetrico, comportano lunghe e

* Laboratorio per il Trattamento dei Minerali del Consiglio Nazionale delle Ricerche, via Bologna 7, km 11,600 via Salaria, 00138 Roma.

complesse elaborazioni e richiedono un controllo estremamente rigoroso delle diverse fasi dell'analisi.

I metodi comunemente impiegati sono quelli di LENSSEN o altri metodi da esso derivati. Il principio è il seguente: lo stagno viene portato in soluzione sotto forma di Sn^{4+} mediante fusione con Na_2O_2 , successivamente ridotto a Sn^{2+} usando Fe metallico in atmosfera di gas inerte e infine titolato con bromato di potassio in presenza di KJ e salda d'amido. I tempi richiesti per l'esecuzione dell'analisi sono tali che non è possibile prendere in considerazione l'impiego di questi metodi quando essi debbano dar luogo ad un notevole numero di determinazioni secondo programmi di lavoro prefissati.

È ciò che accade quando il laboratorio chimico deve eseguire operazioni analitiche a servizio dell'Industria Mineraria operativa.

È auspicabile dunque in questi casi l'adozione di metodiche strumentali che permettano con una maggiore semplicità e celerità l'adeguamento delle necessità analitiche a quelle dello sviluppo del programma, sia che esso riguardi indagini geo-minerarie, sia che riguardi indagini di processo.

L'uso della spettrofotometria per assorbimento atomico può permettere di risolvere adeguatamente il problema dell'analisi dello stagno. Tuttavia anche la determinazione mediante assorbimento atomico dello stagno nei minerali presenta notevoli difficoltà e sulla sua utilizzazione si hanno scarse notizie bibliografiche che si riferiscono soprattutto a campioni geologici (MOLDAN, 1970; WELSH, 1976; GUIMONT, 1976) a basso contenuto in metallo.

Sull'applicazione della spettrofotometria a minerali ad alto tenore è noto un solo lavoro di J. A. Bowman (BOWMAN, 1968). Secondo tale metodo tuttavia lo stagno non può essere determinato direttamente nella soluzione di attacco ma deve essere previamente pre-concentrato e separato dagli elementi interferenti mediante sublimazione sotto forma di Sn J_4 .

I principali impedimenti all'uso dell'assorbimento atomico nella determinazione dello stagno, sono imputabili essenzialmente alla natura stessa dei composti dello stagno e in particolare agli ossidi che si formano nella fiamma. Tali ossidi si dissociano assai difficilmente e solo parzialmente. Ciò porta ad un processo di atomizzazione dello stagno per lo più incompleto e comunque estremamente variabile; su di esso possono esercitare una grande influenza elementi estranei presenti nella fiamma provenienti sia dalla matrice del campione, sia dalla fase preliminare di attacco. È ovvio che tale fenomeno assume un ruolo fondamentale nella determinazione per assorbimento atomico dello stagno nei minerali che, essendo prodotti naturali, presentano matrici per lo più estremamente complesse ed il cui attacco richiede l'introduzione di grandi quantità di sostanze saline.

Oltre tale fenomeno di interferenza di tipo puramente chimico, i sali presenti nella fiamma in grande quantità provocano disturbi di carattere fisico sia alterando la velocità di nebulizzazione della soluzione resa più densa e viscosa dalla loro presenza, sia provocando fenomeni di diffusione (scattering) della luce emessa dalla lampada.

Ne consegue che occorre procedere ad un attento esame delle condizioni strumentali di misura e ad una rigorosa scelta dei parametri operativi. Tra questi, il tipo e la temperatura della fiamma stessa, il tipo e l'intensità di illuminazione della lampada, la lunghezza d'onda, la velocità di nebulizzazione ecc..

Tra tutti i parametri in giuoco, quelli che esercitano un ruolo predominante nell'accuratezza, precisione e sensibilità della determinazione dello stagno sono certamente il tipo e la temperatura della fiamma; da questi dipendono infatti principalmente il grado di dissociazione degli ossidi di stagno, il grado di atomizzazione dell'elemento stesso ed il tempo di permanenza degli atomi nella fiamma.

L'influenza del tipo di fiamma sul meccanismo di dissociazione ed eccitazione dello stagno e sugli effetti interferenziali da parte di acidi, basi ed elementi metallici, è stata oggetto di numerosi studi. Tali studi, pur rivelando un comportamento non sempre interpretabile dello stagno, hanno messo in evidenza alcuni principi fondamentali. Con le fiamme idrogeno/aria e idrogeno/argon, la sensibilità nella determinazione dello stagno è elevata in quanto il processo di dissociazione degli ossidi è pressochè completo. Tuttavia in questo caso si verificano numerose interferenze. Con la fiamma acetilene/aria la sensibilità risulta fortemente diminuita sia perchè il numero di atomi allo stato eccitato è maggiore, sia perchè i composti dello stagno (ossidi) non sono completamente dissociati; tuttavia la determinazione dello stagno con la fiamma acetilene/aria è meno soggetta a fenomeni di interferenza.

In entrambi i casi è necessario quindi fare precedere la determinazione spettrofotometrica rispettivamente da una separazione e da una pre-concentrazione dello stagno. Sia la fiamma aria/idrogeno (CAPACHO, 1966; MOLDAN, 1970; GUIMONT, 1976; AGAZZI, 1965) che la fiamma aria/acetilene (WINEFORDNER, 1964; HARRISON, 1971; THOMPSON, 1974) infatti sono state impiegate per la determinazione dello stagno in materiali di diversa natura, ma quasi tutti i metodi descritti prevedono una separazione o pre-concentrazione preliminare dello stagno mediante estrazione in fase organica; sublimazione sotto forma di Sn J_4 o elettrolisi.

Scarso uso è stato fatto invece della fiamma protossido di azoto/acetilene che in via di principio possiede le caratteristiche più idonee per la determinazione dello stagno.

A causa della sua elevata temperatura essa dovrebbe infatti determinare una diminuzione dei fenomeni interferenziali rispetto alla fiamma aria/idrogeno. La sensibilità di misura dovrebbe risultare superiore a quella realizzabile con fiamma acetilene/aria in quanto in assenza di ossigeno si verifica una dissociazione maggiore dei composti dello stagno.

Le notizie bibliografiche sull'uso della fiamma protossido di azoto/acetilene, riguardano la determinazione dello stagno in soluzioni debolmente acide o in soluzioni organiche. I campioni esaminati sono infatti prodotti metallurgici (JIMENEZ SECO, 1969) o composti organo-metallici (PEETRE, 1974) e come tali non necessitano per la loro dissoluzione di preliminari procedimenti di fusione.

Quando la fiamma protossido di azoto/acetilene è stata utilizzata per i minerali (GUIMONT, 1976; BOWMAN, 1968) è stata comunque prevista una separazione preliminare dello stagno dalla soluzione di attacco. Quasi tutti i metodi descritti prevedono l'impiego di una lampada ad elevata luminosità.

Nel presente lavoro è stata invece studiata la possibilità di utilizzare la fiamma protossido di azoto/acetilene ed una normale lampada a catodo cavo per determinare direttamente lo stagno nelle soluzioni di attacco dei minerali senza procedere a manipolazioni prima dell'esame spettrofotometrico. Ciò allo scopo di individuare e mettere a routine un metodo analitico rapido e semplice, particolarmente idoneo al controllo dei prodotti di trattamento e dei materiali geologici.

Sviluppo del metodo

Lo stagno viene portato in soluzione mediante un attacco a 2 stadi acido-alcalino e la soluzione, opportunamente diluita in ambiente acido per H_2SO_4 , viene letta direttamente all'assorbimento atomico mediante una fiamma al protossido di N_2 /acetilene usando la linea 224,6 nm dello stagno ed una normale lampada a catodo cavo. La regolazione appropriata della velocità di nebulizzazione, del rapporto di pressione dei gas e dell'altezza del bruciatore permettono di eliminare le interferenze da parte dei sali e degli acidi introdotti durante l'attacco e degli elementi metallici e non metallici presenti nella matrice del campione.

Particolare attenzione è stata dedicata al procedimento d'attacco che viene realizzato con l'impiego di una quantità minima di fondente. Ciò è possibile in quanto la silice e i silicati che compongono la ganga vengono rimossi precedentemente durante la disaggregazione acida del campione. Una serie di determinazioni eseguite su miscele a contenuto noto di SnO_2 e SiO_2 e su campioni di minerale cassiteritico in ganga quarzosa a contenuto nettamente variabile, hanno permesso di individuare l'accuratezza, la precisione e la sensibilità del metodo.

Parte sperimentale

Materiali

I campioni analizzati sono 5 standard ottenuti miscelando biossido di Sn e quarzo entrambi p.p.a. a 4 campioni di minerale cassiteritico in ganga quarzosa a tenore nettamente variabile provenienti da prove di trattamento.

Apparecchiature

La diluizione delle soluzioni è stata eseguita usando un diluitore automatico LKB Mod. 2075. Le misure di assorbimento atomico sono state eseguite usando uno spettrofotometro Perkin-Elmer, Mod. 460, a doppio raggio con sistema di lettura dotato di controllo automatico dello zero e di dispositivo per la selezione automatica della concentrazione per mezzo di soluzioni standard. Tutte le letture

TABELLA 1

Parametri strumentali adottati per la determinazione dello stagno all'assorbimento atomico

Sorgente di luce	Lampada a catodo cavo
Corrente della lampada	20 mA
Lunghezza d'onda	224,6 nm
Ampiezza della fenditura	0,2 mm
Altezza del bruciatore	17 mm
Pressione N ₂ O	35 psi
" C ₂ H ₂	60 psi

sono state eseguite usando tempi di integrazione di 5 secondi. Le condizioni strumentali di lettura dello stagno sono riportate in Tab. 1. Il limite di rivelabilità è risultato essere di 1 p.p.m. di Sn in soluzione.

Reagenti e soluzioni standard

Tutti i reagenti acidi e basici e i sali metallici utilizzati sono prodotti C. Erba p.p.a..

Le soluzioni standard sono state preparate diluendo con H₂O una soluzione BDH di 1.000 p.p.m.

di Sn. A seconda del contenuto di Sn della soluzione in esame si sono usate due differenti serie di soluzione standard, rispettivamente comprese negli intervalli di concentrazione tra 1 e 25 p.p.m. e 10 e 50 p.p.m..

Procedimento

Da 0,1 a 1 g di campione (a seconda del tenore in stagno) prelevati dopo macinazione sotto 325 mesh e accurata campionatura, sono posti in capsula di platino ed umettati con poche gocce di acqua. Si aggiungono quindi 1 cc di H₂SO₄ 20 N, 1 cc di HNO₃ concentrato e 10 cc di HF concentrato e si scalda su piastra elettrica fino ad eliminazione dei fumi. Si riprende con H₂SO₄ 9 N e si porta nuovamente a secchezza. Si aggiungono poi 2,5 g di NaOH e si porta a fusione a circa 800-900° C per circa 5-6 minuti.

Si lascia raffreddare e si riprende il residuo con H₂SO₄ 9 N, si diluisce con acqua e si trasferisce la soluzione in un matraccio tarato da 100 cc avendo cura di lavare accuratamente le pareti della capsula con acqua calda. Se è necessario, si preleva un'aliquota della soluzione e si diluisce opportunamente in modo che la concentrazione finale sia compresa entro l'intervallo delle soluzioni standard impiegate per la taratura. Si misura quindi direttamente il contenuto in stagno all'assorbimento atomico in termini di p.p.m..

Risultati sperimentali

Influenza di sostanze estranee nella determinazione dello stagno per assorbimento atomico

È stato esaminato l'effetto che esercitano sulla lettura finale all'assorbimento atomico le sostanze basiche e acide introdotte nella fase di attacco e i componenti metallici e non-metallici che possono con molta probabilità accompagnare lo stagno

nei suoi minerali. A tale scopo sono stati aggiunti ad una soluzione standard di 25 p.p.m. di stagno, i diversi componenti in quantità corrispondenti al massimo contenuto presumibile.

L' NaOH e l' H_2SO_4 che si usano nell'attacco sono stati aggiunti sia separata-

TABELLA 2

Effetto dell'aggiunta di differenti sostanze nella determinazione per assorbimento atomico di una soluzione contenente 2,5 mg di stagno in 100 cc

Sostanze aggiunte	Quantità aggiunta in 100 cc di soluzione	mg di stagno determinati in 100 cc di soluzione
NaOH	2,5 g	2,53
H_2SO_4 20N	20 cc	2,48
$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 20N	2,5 g + 20 cc	2,52
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	15,25 mg	2,52
CaCl_2	6,92 mg	2,59
NaNO_3	9,24 mg	2,52
KNO_3	6,47 mg	2,48
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	19,74 mg	2,53
FeCl_3	7,26 mg	2,48
$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	12,53 mg	2,54
Na_2WO_4	3,99 mg	2,52
Na_2SiO_3	10,86 mg	2,53

mente che insieme. Le quantità corrispondono a quelle che sono presenti nella soluzione finale di attacco nel caso della minima diluizione (100 cc).

La quantità di sali aggiunta corrisponde ad un contenuto nell'elemento di cui si vuole osservare l'interferenza pari al contenuto di Sn della soluzione ossia di 2,5 mg. I risultati sono riportati in Tab. 2.

Si può osservare che l'errore nella determinazione del contenuto in Sn in presenza dei componenti aggiunti è compreso entro i limiti dell'errore del metodo.

TABELLA 3
*Accuratezza della determinazione dello stagno
 per assorbimento atomico*

N. campioni	%SnO ₂ reale	%SnO ₂ determinato	Differenza dal valore reale	
			assoluta	percentuale
1	0,0299	0,0302	+ 0,0003	+ 1,00
2	0,0498	0,0505	+ 0,0007	+ 1,40
3	0,498	0,492	- 0,006	- 1,20
4	49,80	49,41	- 0,390	- 0,78
5	99,60	99,48	- 0,120	- 0,12

Analisi di campioni standard

In Tab. 3 si riportano i risultati delle determinazioni eseguite in triplo su 5 campioni standard ottenuti diluendo opportunamente dell'SnO₂ sintetico p.p.a. (titolo 99,6 %) con SiO₂ anch'essa p.p.a. (titolo 99,98 %).

I risultati dimostrano che, agendo in condizioni di massima precisione e mediando i valori di più determinazioni, i risultati del metodo sono in ottimo accordo con il contenuto reale del campione.

Analisi di minerali cassiteritici a diverso contenuto in stagno

I risultati riportati in Tab. 4 si riferiscono all'analisi eseguita su 4 campioni di minerale cassiteritico in ganga quarzosa proveniente da prove di trattamento.

TABELLA 4
Precisione dell'analisi dello stagno per assorbimento atomico

N. analisi	Campione A	Campione B	Campione C	Campione D
1	94,55	80,04	42,52	0,33
2	95,19	79,81	43,21	0,33
3	94,93	80,19	42,61	0,33
4	95,25	79,88	42,69	0,33
5	95,31	80,06	43,27	0,33
6	95,12	80,11	42,67	0,33
7	94,81	78,12	42,61	0,33
8	95,57	79,29	42,31	0,33
9	93,92	80,30	42,30	0,33
10	94,62	79,98	42,55	0,33
11	94,74	80,06	42,09	0,33
12	95,63	80,19	42,69	0,33
$\bar{x}$	94,97	79,84	42,63	0,33
σ	0,48	0,60	0,34	0,00
c.v.	0,51	0,75	0,80	0,00

I tenori sono dati in percentuali di SnO₂.

Per ogni campione l'analisi è stata ripetuta 12 volte, partendo dal procedimento di attacco fino alla lettura all'assorbimento atomico.

Unitamente ai risultati, vengono riportati i valori della media aritmetica ($\bar{x}$), della deviazione standard (σ) e del coefficiente di variazione percentuale ($c.v. = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100$). Si può osservare che la precisione del metodo è ottima, specie se paragonata con quella dei metodi convenzionali.

Conclusioni

I risultati ottenuti dimostrano che il metodo è applicabile sia a minerali ad alto tenore che a campioni di rocce geologiche. La precisione che si ottiene è ottima e certamente molto migliore rispetto a quella dei metodi convenzionali.

I valori dell'errore relativo (scarto dal valore reale) dimostrano che l'accuratezza del metodo per misure eseguite in triplo ed in condizioni di massimo rigore è ottima e comunque sempre inferiore all'1,5 %.

La precisione del metodo è anch'essa ottima in quanto la deviazione standard per una serie di 12 analisi eseguite su campioni di minerale naturale è inferiore a 0,8 %.

La quantità minima rivelabile di Sn in soluzione è di 1 p.p.m. e ciò corrisponde nelle condizioni sperimentali adottate ad un tenore minimo rivelabile sul minerale di 100 p.p.m..

Non esistono inoltre effetti interferenziali da parte delle sostanze introdotte nella fase di attacco e da parte di sostanze metalliche presenti nel campione. Si può pertanto concludere che il metodo proposto dà risultati paragonabili o migliori in precisione ed accuratezza rispetto ai metodi convenzionali ed inoltre è più semplice e rapido.

Per tali motivi esso risulta particolarmente adatto al controllo dei prodotti di arricchimento e più in generale alla risoluzione di tutti i problemi analitici connessi all'attività mineraria.

BIBLIOGRAFIA

- AGAZZI E. J. (1965) - *Determination of tin in Hydrogen Peroxide Solutions by Atomic Absorption Spectrometry*. *Analyt. Chem.*, 37, 3, 364-366.
- BOWMAN J. A. (1968) - *Determination of tin in tin ores and concentrates by atomic-absorption spectrophotometry in the nitrous oxide-acetylene flame*. *Analytica Chim. Acta*, 42, 2, 285-291.
- CAPACHO-DELGADO L., MANNING D. C. (1966) - *Determination of tin by atomic-absorption spectroscopy*. *Spectrochim. Acta*, 22, 8, 1505-1513.
- GUIMONT J., BOUCHARD A. (1976) - *Determination of tin in sediment by atomic-absorption spectrophotometry*. *Talanta*, 23, 1, 62-64.
- HARRISON W. W., JULIANO P. O. (1971) - *Atomisation of suspensions in atomic-absorption spectrometry*. *Analyt. Chem.*, 43, 2, 248-252.

- JIMENEZ SECO J.L., GOMEZ COEDO A., DORADO LOPEZ M.T. (1969) - *Application of atomic-absorption spectrophotometry in the analysis of metallurgical products. X - Lead-based and tin-based alloys.* *Revta Metal.*, 5, 5, 602-621.
- MOLDAN B., RUBESKA I., MIKOVSKY M., HUKA M. (1970) - *Determination of tin in geological materials by atomic-absorption spectrophotometry.* *Analytica Chim. Acta*, 52, 1, 91-99.
- PEETRE I.B., SMITH B.E.F. (1974) - *Sensitivity of determination of organo-silicon and organo-tin compounds by atomic-absorption spectroscopy.* *Mikrochim. Acta*, 2, 301-310.
- THOMPSON K.C., THOMERSON D.R. (1974) - *Atomic-Absorption studies on the determination of antimony, arsenic, bismuth, germanium, lead, selenium, tellurium and tin by utilising the generation of covalent hydrides.* *Analyst*, 99, 595-601.
- WELSH E.P., CHAO T.T. (1970) - *Determination of trace amounts of tin in geological materials by atomic-absorption spectrometry.* *Analytica Chim. Acta*, 82, 2, 337-342.
- WINEFORDNER J.D., VEILLON C. (1964) - *Instrumental reduction of background signal of fuel-rich oxy-acetylene flames used in atomic-absorption spectrometry.* *Anal. Chem.*, 36, 4, 943-944.