

宋洲, 吉义平, 王伟华, 等. 直接烧结-电感耦合等离子体发射光谱法测定钨钼矿石中钨钼及 5 种伴生元素[J]. 岩矿测试, 2023, 42(5): 1041-1051. doi: 10.15898/j.ykcs.202307310113.

SONG Zhou, JI Yiping, WANG Weihua, et al. Determination of Tungsten, Molybdenum and 5 Associated Elements in Tungsten-Molybdenum Ore by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry with Direct Sintering[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(5): 1041-1051. doi: 10.15898/j.ykcs.202307310113.

直接烧结-电感耦合等离子体发射光谱法测定钨钼矿石中钨钼及 5 种伴生元素

宋洲^{1,2,3}, 吉义平¹, 王伟华¹, 方绍敏⁴, 杨杰¹, 罗火焰⁴, 周宇齐¹

1. 湖北省地质实验测试中心, 湖北 武汉 430034;
2. 自然资源部稀土稀有稀散矿产重点实验室, 湖北 武汉 430034;
3. 资源与生态环境地质湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430034;
4. 湖北华祥地质环境检测科技有限公司, 湖北 武汉 430000)

摘要: 钨钼矿石一般由多种矿物组成, 组分较为复杂, 不溶于盐酸、硝酸和王水, 常采用碱熔和混合酸溶法进行样品消解。然而, 碱熔法带来的基体效应严重影响仪器测试的准确性和检出限, 而酸溶法对钨钼等难溶元素溶出效率较低, 并且需要使用氢氟酸和王水等多种无机强酸进行长时间且操作过程复杂的前处理流程, 同时还会造成分析测试仪器损害的问题。因此, 开发一种操作简单且高效定量分析钨钼矿石中钨钼及其伴生元素的方法十分必要。本文在碱熔和酸溶的基础上, 探索并建立了一种由直接烧结、盐酸-磷酸-柠檬酸络合提取与电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)联用的方法, 同时准确定量分析钨钼矿石中钨钼铜铅锌钙铁 7 种元素。与传统碱熔法相比, 通过高温直接烧结让样品中含目标元素的矿物转化为酸可溶态, 随后在盐酸-磷酸-柠檬酸混合酸体系的络合作用下, 将目标元素转移至溶液中, 从而实现快速准确定量测定。最佳实验条件为: 600℃ 烧结 1h、5mL 磷酸-盐酸(体积比 1:20)提取、5mL 10g/L 柠檬酸络合, 过滤后上机测定。采用钨矿标准物质(GBW07240 和 GBW07241)和钼矿标准物质(GBW07238 和 GBW07239)以及两种实际钨钼矿石样品对本方法进行验证, 结果表明 7 种目标元素测定含量均在标准值范围内, 相对误差和相对标准偏差(RSD)均在 10% 以内。本研究发现, 高温直接烧结与盐酸-磷酸-柠檬酸混合酸体系络合提取联用的样品前处理方法, 可有效地避免传统碱熔和混合酸溶法的缺点, 具有更为环保和低能耗的优点, 同时可有效地降低化学分析实验室样品分析测试过程中酸气污染物的排放, 可为战略性钨钼矿床资源开发和综合利用提供基础支撑。

关键词: 直接烧结; 电感耦合等离子体发射光谱法; 钨钼矿石; 钨; 钼

要点:

- (1) 直接烧结法避免了引入大量盐类, 降低分析测试仪器基体效应的影响。
- (2) 盐酸-磷酸的混合酸体系有效地促进高温烧结后钨钼矿石中钨钼铜铅锌钙铁 7 种目标元素的溶出。
- (3) 柠檬酸在一定酸度条件下有效地稳定提取液中的目标待测元素, 获得稳定的待测溶液。

中图分类号: 0657.31

文献标识码: B

收稿日期: 2023-07-31; 修回日期: 2023-08-21; 接受日期: 2023-09-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2903000)课题“战略性矿产多元素同时分析技术和标准化”

作者简介: 宋洲, 博士, 高级工程师, 主要从事矿石样品分析测试和环境中有有机污染物分析检测方法研究。

E-mail: sz001123@126.com。

高熔点、高硬度的钨和硬而坚韧的钼,在现代许多领域中得到广泛应用^[1-2],如航空航天、军工和核工业等,是国家重要的战略性稀有金属^[3],在维护国家安全、保障中国经济建设和促进高新技术发展等方面发挥着无可替代的作用。随着中国工业的快速发展,钨、钼等的需求量逐年增加,因此建立矿石中钨、钼及其伴生元素铜、铅、锌、钙、铁等高效准确的定量分析方法对于开展钨钼矿床资源综合利用和远景研究具有重要意义。

目前,关于钨钼矿石中钨钼等元素的测试方法主要有分光光度法、X射线荧光光谱法(XRF)^[4]、电感耦合等离子体光谱法(ICP-OES)^[5-6]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[7]等。现有的标准分析方法中,钨钼的测定为碱熔-分光光度法(GB/T 14352.1—2010、GB/T 14352.2—2010)、铜铅锌铁的测定为四酸混熔 ICP-OES 法(GB/T 14352.19—2021),该方法不仅操作流程复杂,且需要消耗多种化学试剂和不能准确定量分析钨钼矿石中其他金属元素如钙的含量。近年来,随着 ICP-OES 法的广泛使用,关于钨钼矿石中多种组分同时测定的报道也逐渐增多。其中,因钨钼矿石其极难完全溶解,故在报道的文献中,前处理方式主要有酸溶(敞开体系^[8]、密闭体系^[9]和微波消解^[10-11])和碱熔(过氧化钠/氢氧化钠^[12-13]、偏硼酸锂^[14])。其中酸溶法所用酸的种类和用量较多(如硫酸、磷酸、盐酸、硝酸、氢氟酸和高氯酸等进行混合酸组合),可同时进行铜铅锌等多元素测定,具有器皿腐蚀小、未引入阳离子和操作相对简单的优点,不足之处在于样品处理时间长且分解能力逊于碱熔法,对钨钼矿石的分解能力较差,包含钨钼的测定方法较少。相对而言,碱熔法对试样的分解能力强,分解速度快,对钨钼矿石中钨元素具有较好的溶出效果,但是熔样时引入的盐类和坩埚损耗带入的杂质会影响仪器测试的准确性和检出限。为了解决钨钼矿石中钨钼等元素溶解不完全和钨钼在酸性溶液中易水解的问题,有研究者通过在硫酸、三酸(盐酸-硝酸-氢氟酸)、四酸(盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸)的基础上增加磷酸,利用钨可与磷酸反应形成的螯合物能够在酸性介质中稳定存在的特点,建立了矿石中钨钼元素的快速分析方法^[15-17]。此外,也有研究表明柠檬酸^[18-19]和酒石酸^[20-21]对钨钼也具有较好的络合效果,在酸性介质中可发挥稳定钨钼的作用。

本文在前人的工作基础上,从多元素的同时溶出和钨钼在酸性介质中的稳定性两个方面入手,该

方法不添加任何辅助物质,利用直接烧结作用先使样品中目标矿物中钨钼等元素转化为酸可溶态,然后结合盐酸和磷酸的氧化分解以及柠檬酸的络合稳定作用,最后获得含钨钼铜铅锌钙铁元素的稳定溶液,从而建立了一种由直接烧结、盐酸-磷酸-柠檬酸混合提取和 ICP-OES 联用的分析方法,可同时钨钼矿石中钨钼铜铅锌钙铁元素进行定量分析测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 ThermoFisher 公司),工作条件为:射频功率 1100W,辅助气(Ar)流速 0.5L/min,冷却气流速 12L/min,雾化气压力 0.25MPa,蠕动泵转速 50r/min,垂直观测高度 12mm,长波曝光时间 15s,短波曝光时间 9s,采用自动积分,积分时间 1~20s。

扫描电镜(Zeiss Sigma 300); X 射线衍射仪(布鲁克 D₈ focus)。

高纯氩气:质量分数大于 99.999%。

1.2 标准溶液和主要试剂

多元素标准溶液(100μg/mL, 33 种元素)、钨标准溶液(1000μg/mL)、钼标准溶液(1000μg/mL):均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心,介质为 1mol/L 硝酸。

盐酸和磷酸均为优级纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

柠檬酸为分析纯,购自天津科密欧化学试剂有限公司。

1.3 样品来源与前处理方法

选用武汉综合岩矿测试中心研制的国家标准物质钨矿石(GBW07238、GBW07239)和钼矿石(GBW07240、GBW0724)为实验研究对象。两个实际样品分别来自湖北鸡笼山(样品编号 1#)和黑龙江多宝山(样品编号 2#)两个地区某矿山。

样品前处理方法如下:称取 0.1000g 样品于刚玉坩埚中,置于已升温至 600℃ 的马弗炉中烧结 60min,取出,冷却至室温,将样品转入 50mL 烧杯中,以少量蒸馏水洗坩埚 3~4 次,加入 5mL 浓盐酸-磷酸(体积比 20:1)混合溶液和 0.5g 柠檬酸,在 200℃ 电热板上加热至体积小于 1mL,取下冷却,加入 5mL 盐酸。将样品溶液边过滤边转移于 250mL 容量瓶中,以少量水洗烧杯 6~8 次,定容至 250mL,摇匀后静置,于 ICP-OES 仪器上测定钨钼铜铅锌钙铁等元素的含量。

空白样品:不称取样品,其他步骤同上。

1.4 标准溶液的配制

使用多元标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、钨标准溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、钼标准溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、铁钙标准溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$),逐级稀释配制为钨钼铜铅锌(0、2、5、10、20、50 $\mu\text{g}/\text{mL}$)和铁钙(0、10、20、50、100、200 $\mu\text{g}/\text{mL}$)两种混合标准溶液。各标准溶液100mL中分别加入2.0mL盐酸、100 μL 磷酸、0.5g柠檬酸溶液进行基体匹配。

2 结果与讨论

2.1 直接烧结对钨钼矿石结构的影响

天然钨钼矿石中通常含有多种矿物,如硅酸盐、硫化物、氧化物等,其中硅酸盐矿物占比最高,含量可达50%以上。张邦胜等^[22]研究表明在氧化焙烧过程中,钨钼矿石中的含碳有机物和硫化物在高温条件下的氧化,以及矿石中的碳酸盐矿物高温分解产生的二氧化碳气体促使矿石成分和晶体结构发生改变,产生更多的孔隙结构,进而有利于矿石中待测元素的溶出。张聪等^[23]在对含铀难溶碱渣焙烧回收其中的铀研究中发现,高温焙烧可通过促进矿渣中铀的进一步氧化,进而促进难溶矿渣中铀元素的溶出。

基于以上研究结果,本实验以天然钨矿石(GBW07241)为例,探究直接烧结前后矿石矿物成分的变化及其对钨钼矿石中痕量和大量元素溶出效率的影响。钨矿石标准物质烧结前后的XRD表征结果(图1)表明,该原始矿石中主要矿物为:石英(56.63%)、伊利石(29.97%)、斜绿泥石(3.84%)、托

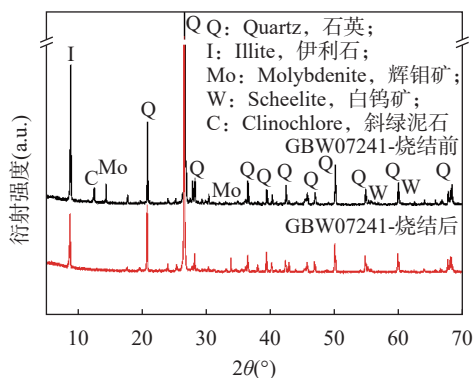


图1 钨矿石标准物质(GBW07241)烧结前后的XRD对比图

Fig. 1 Comparison of XRD spectra of tungsten mineral reference material (GBW07241) before and after sintering.

帕石(含氟铝硅酸盐矿物,5.01%)、钨矿(0.71%)和钼矿(0.62%)。经烧结处理后,样品中伊利石和辉钼矿特征峰强度明显减弱,这可能与高温烧结促进了伊利石和辉钼矿矿相和结构的改变有关^[24]。伊利石是常见的黏土矿物之一,一般由白云母和钾长石风化而成,因此在高温烧结条件下极易发生脱水反应,进而导致晶体结构发生改变。辉钼矿的主要成分是硫化钼^[25],在高温条件下硫化钼中的硫元素可发生氧化反应而与钼元素分离,进而导致辉钼矿矿相发生改变,进而提高钼元素的溶出。

同时采用SEM和EDS能谱对烧结前后的标准物质表面微观结构进行表征,结果如图2所示。图2中a和b与c和d分别为GBW07238和GBW07239两种钼矿石标准物质烧结前后的SEM图像,右侧为对应的烧结后钼矿石的EDS图谱。分析对比可知,两种标准物质中的辉钼矿、白钨矿、黄铁矿、铅矿和黑钨矿等经过烧结处理后,矿物结构出现部分碎裂,并且覆盖在表面的其他矿物如黄铁矿等发生氧化反应,导致矿相出现变化,这可能是高温烧结促进钼矿石中钨钼等元素溶出的重要原因。

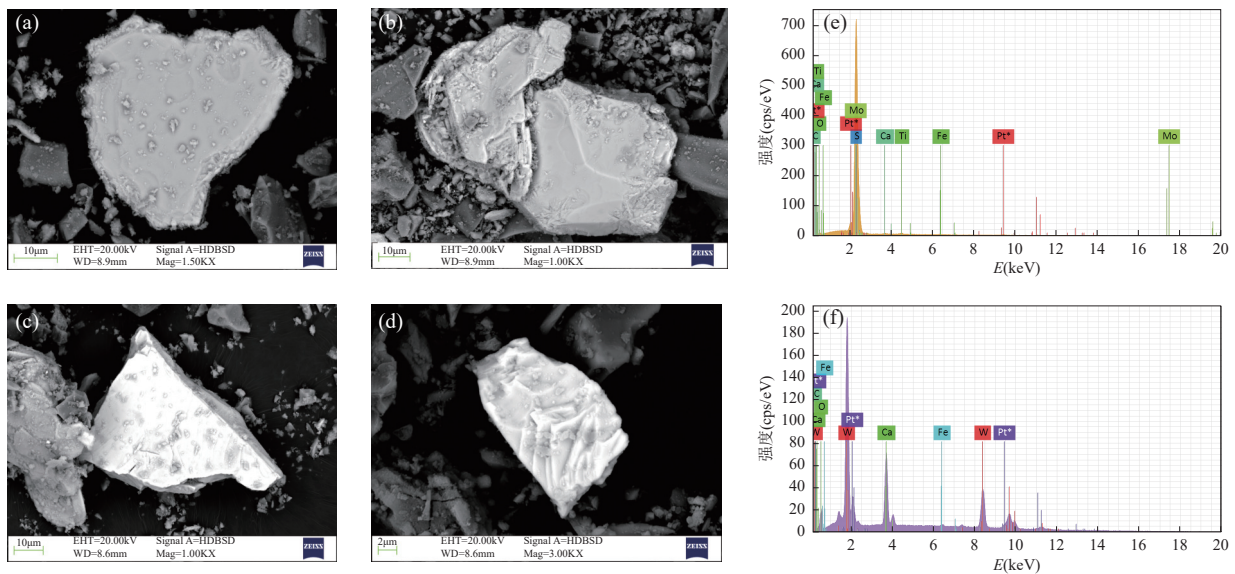
2.2 烧结时间和温度的优化

据文献^[26]报道,在氧化焙烧过程中,矿石中的碳质物、硫化物氧化及碳酸盐矿物分解产生的气体使矿石疏松多孔,并改变矿物的晶体结构参数,降低矿石的紧密度,有利于提取试剂的扩散。本工作以标准物质GBW07241(二氧化硅含量高达71.3%)为研究对象,考察了不同前处理条件(烧结温度和时间)对钨、钼测定的影响。测定结果(图3)表明:未经烧结处理条件下,矿石中的钨钼元素的溶出率仅为8.2%和9.7%。为进一步考察烧结温度对矿石中钨钼元素溶出的影响,控制烧结时间为1h,发现随着烧结温度的提高,钨钼元素的溶出率逐渐升高,当温度达600 $^{\circ}\text{C}$ 时,钨钼矿石中的钨钼元素可全部溶出。同时在600 $^{\circ}\text{C}$ 下考察了不同烧结时间对钨钼矿石中钨钼元素的溶出率的影响,结果表明,在烧结时间小于1h时,钨钼矿石中可氧化成分氧化不彻底,导致待测元素的溶出率下降;当烧结时间延长至1h后,相同提取条件下矿石中钨钼等元素可全部溶出,有助于实现钨钼矿石中钨钼元素的准确测定,故最佳烧结条件为在600 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结1h。

2.3 提取条件的优化

2.3.1 酸性提取介质的选择

钨钼矿石中钨钼等元素的提取一般是先将 MoS_2 和 CaWO_4 转变为钨钼的氧化物或者钨钼酸盐,



a、b 为 GBW07238 中钼矿石烧结前后的 SEM 图像；c、d 为 GBW07239 中钨矿石烧结前后的 SEM 图像；e 为 GBW07238 中钼矿石烧结后的 EDS 图谱；f 为 GBW07239 中钨矿石烧结后的 EDS 图谱。

图2 两种钼矿石标准物质烧结前后的 SEM 图和 EDS 图

Fig. 2 SEM and EDS images of the two molybdenum ore reference materials before and after sintering (a, b are the SEM images of molybdenum ore in GBW07238 before and after sintering; c, d are SEM images of tungsten ore before and after sintering in GBW07239; e is the EDS spectrum of sintered molybdenum ore in GBW07238; f is the EDS spectrum of sintered tungsten ore in GBW07239).

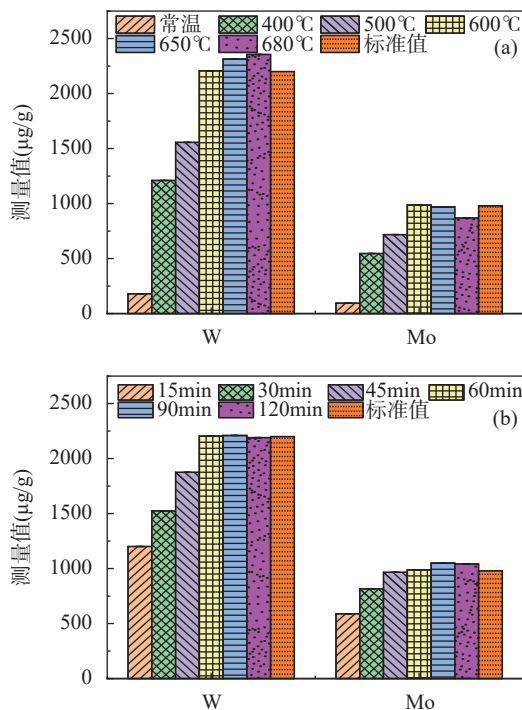


图3 不同烧结温度 (a) 和烧结时间 (b) 对标准物质 (GBW07241) 中钨钼元素测定结果的影响

Fig. 3 Effect of different sintering temperature (a) and sintering time (b) on the determination of tungsten and molybdenum elements of national reference material (GBW07241).

并在酸碱溶液中以钼酸根和钨酸根进入滤液，提取剂主要有碱性浸出剂^[27]和酸性浸出剂^[28]两种。本研究中，钨钼矿石经高温灼烧氧化后，其中的待测元素(钨钼铜铅锌钙铁)转化为酸可溶态化合物，但不同元素进行酸提取时受酸种类的影响。不同的酸性介质具有不同的物理化学性质，如密度、黏度及表面张力等，对仪器测试过程中溶液的提升量和雾化效率具有重要影响，因而影响待测元素的信号响应值，而待测元素在不同酸性介质中的溶解度和赋存状态等对待测元素的溶出具有重要影响。其中，盐酸相对于硫酸和硝酸而言具有更好的溶解性和测量准确度，是地质试样分解中最常用的溶剂，但是其对矿物的分解效果相对有限，对一些难溶性矿物溶解效果较差。磷酸对矿物具有很强的分解能力，在加热的条件下，磷酸可逐步失水缩合为焦磷酸和聚磷酸，对一些难分解矿物如铬铁矿、刚玉和金红石等具有较好的分解效果，同时还可与钨钼形成络合物，发挥提取和稳定钨钼的双重作用^[29]。

但是磷酸的使用量需要严格控制，一是因为磷酸黏度较高，不利于溶液雾化；二是较高的磷酸根可与样品中部分金属离子如钙、铁、铜等形成沉淀。考察不同磷酸-盐酸比例对钙铁测试结果的影响如图 4

所示,一定量的磷酸有利于钙铁溶出,磷酸-盐酸比例为1:20时测试结果接近标准值,但进一步增加磷酸用量后,钙铁的测定结果逐渐下降,表明过量的磷酸会导致形成钙铁磷酸盐沉淀,故磷酸-盐酸最佳比例为1:20。

2.3.2 测试溶液酸度的确定

在酸性溶液中, MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 易通过生成钼酸和钨酸沉淀,进而导致溶解度下降^[30]。据报道,在常温下(20℃),钼酸(以 MoO_3 计)在 $\text{pH}=0.265$ (酸度 V/V 为 4.5%)时,溶解度为 0.106g/L,钨酸溶解度为 0.01g/L;在 10% 酸度下钼酸的溶解度为 3.8g/L,钨酸的溶解度为 0.13g/L,表明酸度对钨酸和钼酸在水溶液中的溶解度具有重要影响。体系的酸度越大,生成的钨酸和钼酸沉淀越多,溶解态的 MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 就相应减少。本实验考察了不同酸度对钨钼测定结果的影响,由表 1 测定结果可知,使用磷酸-盐酸溶液对烧结后的矿石进行加热提取处理至体积小于 1mL 后,大部分盐酸已经挥发,需要在定容测量前补加盐酸以保持体系酸度,此时盐酸的加入量直接影响着测试溶液的酸度,进而影响钨钼的测试结果。

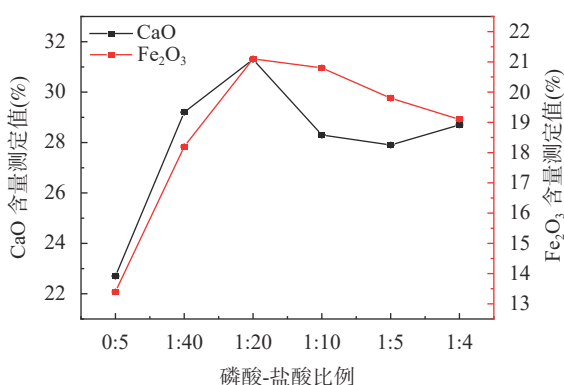


图4 不同磷酸-盐酸体积比对 GBW07238 中钙铁测定结果的影响

Fig. 4 Effect of different proportions of phosphoric acid and hydrochloric acid on the determination of calcium and iron in GBW07238.

表 1 不同酸度对 GBW07238 钨钼测定结果的影响

Table 1 Effect of different acidity on the determination of tungsten and molybdenum in GBW07238.

待测元素	标准值 (%)	盐酸不同用量下的测定值 (%)			
		盐酸	盐酸	盐酸	盐酸
		2.5mL	5mL	12.5mL	25mL
W	0.36±0.3	0.34	0.36	0.32	0.30
Mo	1.51±0.3	1.41	1.52	1.45	1.40

当盐酸添加量为 5mL(酸度 2%)时,钨钼测定结果接近标准值,表明此时的 2% 酸度最适合钨钼元素的测定。

2.3.3 柠檬酸对溶液稳定性的影响

在酸性溶液中,钨钼不稳定,易发生水解形成钨酸和钼酸,造成测试结果偏低。为了保证测试结果的准确性和稳定性,一般通过添加具有络合作用的络合剂来稳定溶液中的钨和钼。常用的络合剂有磷酸^[15]、氢氟酸^[9]、柠檬酸^[18]和酒石酸^[31]等,这些物质均可与钨钼等金属形成稳定的络合物,同时由于这些络合剂的酸性相对较弱,可有效地降低钨酸和钼酸生成沉淀,有效地解决了钨钼在酸性溶液中不稳定的缺点和仪器分析测试的准确性^[20]。

本实验中因提取酸性介质中添加了少量的磷酸,而磷酸也可与钨钼形成稳定的钨钼磷酸盐沉淀,但这对体系中钨钼浓度具有较高的要求,在体系中钨钼浓度较高时,放置一段时间后仍会出现明显沉淀。为解决这一问题,本实验选择加入一定量的柠檬酸,通过与体系中的磷酸形成双重络合作用,以提高钨钼在酸性溶液中的稳定性,有利于提高仪器分析测试精度。但因柠檬酸是有机酸,浓度较高时会干扰仪器对待测元素的测定,因此需要考察柠檬酸添加量对钨钼测试结果的影响。由表 2 数据可知,柠檬酸的添加量较低时对体系中钨钼元素的测定影响较小,而柠檬酸添加量增大会导致钨元素的测定结果偏高而钼测定结果偏低,这可能与柠檬酸降低了仪器测试过程中样品的雾化效率导致测定结果偏低有关,因此为保证钨钼测试准确度,体系中柠檬酸的最佳添加量为 5mL(10g/L)。

同时针对标准物质 GBW07238(钨钼元素的标准值分别为 0.36%±0.3% 和 1.51%±0.3%)进行分析,考察了柠檬酸添加与否与溶液在室温下(25℃)存放时间的关系,待测溶液不同存放天数下的检测结果如表 3 所示,表明未加入柠檬酸的样品 7 天内变化

表 2 不同柠檬酸(10g/L)添加量对 GBW07238 钨钼测定结果的影响

Table 2 Effect of different addition amount of citric acid on the determination of W and Mo in GBW07238.

待测元素	标准值 (%)	柠檬酸不同用量下的测定值 (%)			
		柠檬酸	柠檬酸	柠檬酸	柠檬酸
		1mL	2mL	5mL	10mL
W	0.36±0.3	0.30	0.33	0.37	0.42
Mo	1.51±0.3	1.49	1.50	1.51	1.47

明显,而添加了柠檬酸的样品 7 天测试结果基本不变。上述结果说明柠檬酸可提高测试溶液的稳定性,可为实际测试工作提供参考。

2.4 分析性能验证

2.4.1 分析谱线和方法检出限

在 ICP-OES 仪器分析测试过程中,分析谱线的选择对于样品分析结果的准确性和稳定性具有重要的影响,尤其是在样品基质复杂的情况下。待测元素选定 2~3 条常见分析谱线,结合其结合强度、检出限和共存元素干扰等因素,确定各个元素的最佳分析谱线并进行校准是普遍采用的做法,如 W 的常用分析谱线主要有 207.912nm、224.876nm 和 239.709nm 三种,其中 207.912nm 和 224.876nm 的响应强度较大,但是 207.912nm 特征谱线与共存元素

Zn 的特征谱线 207.908nm 存在光谱干扰^[14],因此综合考虑可确定 224.876nm 为 W 元素测定的最佳分析谱线。同时在优化的试验条件下进行检出限试验,测定 11 次空白样品(前处理过程中不添加待测样品,其他步骤与样品处理相同)中各个元素含量,以其 3 倍标准偏差作为该方法的检出限。本方法选定分析线和检出限测试结果如表 4 所示,表明该方法完全满足钨钼矿石中钨和钼含量的测试需求。

2.4.2 方法精密度和准确度

通过钨钼矿石标准物质 GBW07240、GBW07241、GBW07238 和 GBW07239 对方法的准确度和精密度进行了验证。采用本方法进行 11 次平行实验,测试结果和相对标准偏差如表 5 所示,可见各元素测定相对标准偏差为 0.48%~7.62% 之间,相对误差在 0.00%~7.43% 之间,表明该方法具有较好的精密度和准确度,符合钨钼矿石分析的相关要求。

表 3 柠檬酸对 GBW07238 钨钼测量稳定性的影响

Table 3 Effect of citric acid on the measurement stability of W and Mo in GBW07238.

放置天数 (d)	不加柠檬酸		加 5mL 柠檬酸	
	W 含量 测定值 (%)	Mo 含量 测定值 (%)	W 含量 测定值 (%)	Mo 含量 测定值 (%)
0	0.29	1.47	0.37	1.52
1	0.27	1.45	0.36	1.51
2	0.25	1.43	0.37	1.50
4	0.24	1.40	0.36	1.49
7	0.22	1.38	0.37	1.49

表 4 元素测量波长和方法检出限

Table 4 Measured wavelengths of elements and detection limits of the method.

元素	测量波长 (nm)	方法检出限 (%)	元素	测量波长 (nm)	方法检出限 (%)
W	224.876	0.0014	Zn	213.856	0.0023
Mo	202.030	0.0017	CaO	317.933	0.0045
Cu	324.754	0.0024	TFe ₂ O ₃	259.900	0.0067
Pb	220.353	0.0027			

表 5 方法准确度和精密度(n=11)

Table 5 Accuracy and precision tests of the method (n=11).

标准物质编号	参数	W	Mo	Cu	Pb	Zn	CaO	TFe ₂ O ₃
GBW07238	标准值(%)	0.36*	1.51*	93.6	18.7	65.5	31.44*	21.34*
	测定值(%)	0.35*	1.52*	92.1	/	63.4	31.02*	20.15*
	RSD(%)	1.21	0.75	2.32	/	4.53	3.44	4.09
	相对误差(%)	2.78	0.66	1.60	/	3.21	1.34	5.58
GBW07239	标准值(%)	0.10*	0.11*	48.6	26.1	120	23.03*	14.66*
	测定值(%)	0.10*	0.11*	52.5	/	125	21.56*	14.59*
	RSD(%)	1.47	0.82	3.78	/	1.16	3.88	4.67
	相对误差(%)	0.00	0.00	7.43	/	4.17	6.38	0.48
GBW07240	标准值(%)	150	4.2	790	0.29*	0.26*	37.33*	7.79*
	测定值(%)	161	/	805	0.28*	0.27*	37.56*	7.76*
	RSD(%)	7.62	/	0.91	0.56	0.48	0.98	1.17
	相对误差(%)	7.33	/	1.90	3.45	3.85	0.62	0.39
GBW07241	标准值(%)	2200	980	960	81.2	103	4.17*	5.6*
	测定值(%)	2109	966	972	82.5	99.9	4.03*	5.4*
	RSD(%)	1.23	0.65	1.45	2.67	1.95	2.14	3.55
	相对误差(%)	4.14	1.43	1.25	1.60	3.01	3.36	3.57

注:带“*”的数据单位为%,其余数据单位均为 μg/g。

2.4.3 方法对比和样品分析

目前钨钼矿石中钨钼等元素的测定方法主要有标准方法《钨矿石、钼矿石化学分析方法 第1部分:钨量测定》(GB/T 14352.1—2010)、《钨矿石、钼矿石化学分析方法 第2部分:钨量测定》(GB/T 14352.2—2010)和文献报道的相关方法,将这两类方法与本方法进行对比,结果如表6所示。相对于其他方法而言,本方法在保证了解析准确度高、精密度好的前提条件下,具有样品分析过程简单、未引入其他盐类、基体效应小、坩埚无腐蚀、成本低、环境友好等特点。

采用湖北鸡笼山(1#)和黑龙江多宝山(2#)两个地区勘查采集的两个实际含钨钼矿石样本对本方法进行验证,同时采用其他方法进行对照,其中W和Mo的测定方法参考文献[19],Cu、Pb、Zn、CaO和 TFe_2O_3 等含量的测定方法为《钨矿石、钼矿石化学分析方法 第19部分:铋、镉、钴、铜、铁、锂、镍、磷、铅、锶、钒和铈量的测定 电感耦合等离子体原子发

射光谱法》(GB/T 14352.19—2021)。对比结果如表7所示,可以看出本方法所测得的钨钼铜铅锌钙铁结果与其他方法基本一致,且本方法一次可同时测定7种元素,大大提高了测试效率,适合大批量样品中钨钼铜铅锌钙铁等多元素的测定。

3 结论

提出了一种不添加任何烧结试剂的直接烧结式样品前处理方法,结合盐酸-磷酸-柠檬酸混合酸络合提取可同时测定钨钼矿石中钨钼铜铅锌钙铁等7种元素含量。该方法具有操作简单、使用试剂少、高效环保等特点,可根据目标元素含量灵活选择称样量,便于实现高低含量元素的同时测定,为钨钼矿石的前处理方式提供新的参考。

相对于传统的四酸法而言,本文方法测试元素种类偏少。下一步,课题组将优化钨钼矿石前处理条件,探究更加高效分析测定钨钼矿石中其他多种元素的方法。

表6 钨钼矿石中钨钼等元素三种测定方法综合对比

Table 6 Comprehensive comparison of the three methods for determination of W and Mo in tungsten-molybdenum ore.

对比项目	标准方法	文献[13]方法	文献[11]方法	本文方法
测试元素	单元素 W 或 Mo	W、Mo、B、S、P	W	W、Mo、Cu、Pb、Zn、Ca、Fe
称样量	0.2~0.5g	0.5g	0.1g	0.1g
实验器皿	铁坩埚或刚玉坩埚	镍坩埚	聚四氟乙烯加压消解管	瓷坩埚
消解试剂	4g 过氧化钠	2.5g 氢氧化钠+0.5g 过氧化钠	10mL 氢氟酸+5mL 硝酸	无
引入杂质	钠离子	钠离子(使用离子交换树脂去除)	无	无
测试方法	分光光度法	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
操作时长	4.5h	5.0h	30h	1.5h

表7 实际样品不同方法分析结果对比

Table 7 Comparison of analytical results determined by different methods for actual samples.

待测元素	1#样品测定值(%)		2#样品测定值(%)	
	本文方法	其他方法	本文方法	其他方法
W	/	/	/	/
Mo	0.16	0.16 ^[19]	26.69	26.86 ^[19]
Cu	18.59	18.44	8.65	8.53
Pb	0.073	0.072	0.126	0.128
Zn	0.51	0.53	0.16	0.17
CaO	9.98	10.2	0.92	0.91
TFe_2O_3	26.68	26.47	19.36	19.15

注:“/”表示低于检出限。

Determination of Tungsten, Molybdenum and 5 Associated Elements in Tungsten-Molybdenum Ore by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry with Direct Sintering

SONG Zhou^{1,2,3}, JI Yiping¹, WANG Weihua¹, FANG Shaomin⁴, YANG Jie¹, LUO Huoyan⁴, ZHOU Yuqi¹

- (1. Hubei Province Geological Experimental Testing Center, Wuhan 430034, China;
2. Key Laboratory of Rare Earth and Rare Scattered Mineral, Ministry of Natural Resources, Wuhan 430034, China;
3. Hubei Key Laboratory of Resources and Eco-environment Geology (Hubei Geological Bureau), Wuhan 430034, China;
4. Hubei Huaxiang Geological Environmental Testing Technology Co., Ltd., Wuhan 430000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Direct high-temperature sintering method can avoid the introduction of a large number of salts, and reduce the negative impact of matrix effect on analytical test instruments.
- (2) The mixed acid system of hydrochloric acid and phosphoric acid can effectively promote the dissolution of seven target elements (tungsten, molybdenum, copper, lead, zinc, calcium, and iron) from tungsten-molybdenum ore after being treated with direct high-temperature sintering.
- (3) Citric acid in a solution of a certain acidity can effectively stabilize the target element in the extract, and obtain a stable solution for testing.

ABSTRACT

BACKGROUND: Tungsten-molybdenum ore is generally composed of a variety of minerals with complex composition. It is insoluble in hydrochloric acid, nitric acid and *aqua regia*, and the alkali melting and mixed acid dissolution method was often selected for sample digestion. However, the matrix effect cause by the alkali melting method seriously affects the accuracy and detection limit of instrument testing; the acid dissolution method has low dissolution efficiency for tungsten, molybdenum and other insoluble elements, and requires a long time and a complex pretreatment process by using a variety of inorganic strong acids such as hydrofluoric acid and *aqua regia*, which can also cause damage to the analytical and testing instruments.

OBJECTIVES: To develop a simple and efficient method for quantitative analysis of tungsten and molybdenum and its associated elements in tungsten-molybdenum ore.

METHODS: Based on alkaline melting and acid dissolution, a method was established by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) with direct sintering and complex extraction of hydrochloric acid-phosphoric acid-citric acid. Seven elements (tungsten, molybdenum, copper, lead, zinc, calcium, and iron) were analyzed in tungsten-molybdenum ore. The tungsten ore standard substances (GBW07240 and GBW07241), molybdenum ore standard substances (GBW07238 and GBW07239) and two actual tungsten-molybdenum ore samples were used to verify the method.

RESULTS: Compared with the traditional alkali melting method, the minerals containing the target elements in the samples were converted to acid soluble state by direct high-temperature sintering, and the target elements were transferred to the solution under the complexation of the mixed acid system of hydrochloric acid, phosphoric acid and citric acid, so as to achieve rapid and accurate quantitative determination. The optimal experimental conditions were: sintering at 600°C for 1h, extraction with 5mL mixed acid composed of phosphoric acid and hydrochloric acid ($V/V=1:20$), complexation with 5mL of citric acid with a concentration of 10g/L, and determination after filtration. The results showed that the contents of the seven target elements were within the standard value range, and the relative error and relative standard deviation (RSD) were within 10%.

CONCLUSIONS: The sample pretreatment method combined with direct high-temperature sintering and complex extraction of hydrochloric acid-phosphoric acid-citric acid can be used to effectively avoid the shortcomings of traditional alkali melting and mixed acid dissolution method, and has the advantages of environmental protection and low energy consumption. At the same time, it can effectively reduce the emission of acid gas pollutants in the sample analysis and testing process and has a good application prospect. The results provide basic support for the development and comprehensive utilization of strategic tungsten-molybdenum deposit resources.

KEY WORDS: direct sintering; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry; tungsten-molybdenum ore; tungsten; molybdenum

参考文献

- [1] Wang X, Qin W Q, Jiao F, et al. Review on development of low-grade scheelite recovery from molybdenum tailings in Luanchuan, China: A case study of Luoyang Yulu Mining Company[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(3): 2318–2338.
- [2] Hussain A, Noor H Y, Afsar U, et al. Acid recovery from molybdenum metallurgical wastewater via selective electro dialysis and nanofiltration[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 295: 121318.
- [3] 王登红. 关键矿产的研究意义、矿种厘定、资源属性、找矿进展、存在问题及主攻方向[J]. 地质学报, 2019, 93(6): 1189–1209.
- Wang D H. Study on critical mineral resources: Significance of research, determination of types, attributes of resources, progress of prospecting, problems of utilization, and direction of exploitation[J]. Acta Geologica Sinica, 2019, 93(6): 1189–1209.
- [4] 王川, 郭义蓉. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定锡矿和钨钼矿中16种组分[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(7): 765–770.
- Wang C, Guo Y R. XRFS determination of 16 components in tin ore and tungsten molybdenum ore with fused sample preparation[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(7): 765–770.
- [5] 王风, 程相恩, 陈传伟. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钼矿石中的钨钼[J]. 冶金分析, 2014, 34(6): 53–56.
- Wang F, Cheng X E, Chen C W. Determination of tungsten and molybdenum in molybdenum ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(6): 53–56.
- [6] 李纯浪, 白家源, 杨绍辉, 等. ICP-OES连续测定硫化矿石中锌、铜、锡、铁、硫、铅、钨、钼、银、镉十种元素[J]. 世界有色金属, 2019(20): 293–295.
- Li C L, Bai J Y, Yang S H, et al. Continuous determination of zinc, copper, tin, iron, sulfur, lead, tungsten, molybdenum, silver and cadmium in sulfide ores by ICP-OES[J]. World Nonferrous Metals, 2019(20): 293–295.
- [7] 黄朝文, 莫凯敏. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钼矿石中的钨钼[J]. 当代化工研究, 2023(11): 76–78.
- Huang C W, Mo K M. Determination of tungsten and molybdenum in tungsten ore and molybdenum ores by inductively coupled plasma-mass spectrometry with alkali fusion[J]. Modern Chemical Research, 2023(11): 76–78.
- [8] 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

- 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.
- [9] 王蕾, 张保科, 马生凤, 等. 封闭压力酸溶-电感耦合等离子体光谱法测定钨矿石中的钨[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(5): 661-664.
- Wang L, Zhang B K, Ma S F, et al. Determination of wolfram in tungsten ore by pressurized acid digestion-inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(5): 661-664.
- [10] 李延超, 梁静, 李来平, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定钨锡矿中6种元素[J]. *中国钨业*, 2019, 34(4): 70-74.
- Li Y C, Liang J, Li L P, et al. Simultaneous determination of 6 elements in tungsten and tin ores by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. *China Tungsten Industry*, 2019, 34(4): 70-74.
- [11] 鲁忍. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨矿石中钨[J]. *化学分析计量*, 2020, 29(6): 105-108.
- Lu R. Determination of tungsten in tungsten ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2019, 29(6): 105-108.
- [12] 颜忠国, 杨洁懿, 刘文艳. 示波极谱法钨钼连续测定[J]. *冶金与材料*, 2021, 41(6): 57, 59.
- Yan Z G, Yang J Y, Liu W Y. Continuous determination of tungsten and molybdenum by oscillopolarography[J]. *Metallurgy and Materials*, 2021, 41(6): 57, 59.
- [13] 姜云军, 李星, 姜海伦, 等. 碱熔-离子交换树脂分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨钼矿石中的钨、钼、硼、硫和磷[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2018, 54(9): 1030-1034.
- Jiang Y J, Li X, Jiang H L, et al. Determination of tungsten, molybdenum, boron, sulfur and phosphorus in tungsten and molybdenum ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with alkali fusion separation using ion exchange resin[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2018, 54(9): 1030-1034.
- [14] 王力强, 王家松, 魏双, 等. 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体发射光谱法测定钨钼矿石中钨钼及11种伴生元素[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(5): 688-697.
- Wang L Q, Wang J S, Wei S, et al. Determination of W, Mo and 11 other elements in tungsten-molybdenum ores by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with Lithium metaborate fusion[J]. *Rock and Mineral Testing*, 2021, 40(5): 688-697.
- [15] 秦海娜, 尚世超, 倪高波, 等. 硫酸磷酸溶解-电感耦合等离子体发射光谱法测定钨矿石中的钨钼铜[J]. *分析仪器*, 2023(2): 57-61.
- Qin H N, Shang S C, Ni G B, et al. Determination of tungsten, molybdenum and copper in tungsten ore by sulfuric acid and phosphoric acid solution-inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. *Analytical Instrumentation*, 2023(2): 57-61.
- [16] 党铭铭, 杨萍, 雷勇, 等. 电感耦合等离子体发射光谱技术测定多金属伴生矿中钨钼铋两种消解方法的对比[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(4): 603-611.
- Dang M M, Yang P, Lei Y, et al. Comparison of two different sample digestion methods for determination of tungsten, molybdenum, and bismuth in polymetallic ore by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(4): 603-611.
- [17] 杨萍, 党铭铭, 郭永艳, 等. 五酸消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定矽卡岩型多金属钨矿中钨、钼、铋的含量[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2022, 58(7): 773-776.
- Yang P, Dang M M, Guo Y Y, et al. Determination of W, Mo and Bi in skarn-type polymetallic tungsten ore by ICP-AES with penta acid digestion[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2022, 58(7): 773-776.
- [18] 曹俊飞, 王婷, 李剑, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定钨钼矿中多种微量稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(4): 861-873.
- Cao J F, Wang T, Li J, et al. Determination of trace rare earth elements content in tungsten-molybdenum ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion system[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(4): 861-873.
- [19] 赵志飞, 储臻, 向兆, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定矿石中钨钼铜[J]. *冶金分析*, 2012, 32(3): 20-24.
- Zhao Z F, Chu Q, Xiang Z, et al. Simultaneous determination of tungsten, molybdenum and copper in ores by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2012, 32(3): 20-24.
- [20] 杨林, 邹国庆, 周武权, 等. 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定钨锡矿石中钨钼铜铅铋硫砷[J/OL]. *中国无机分析化学*. [2023-07-25]. <https://kns.cnki.net/kcms2/detail/11.6005.o6.20230724.1021.002>.

- html.
- Yang L, Zou G G, Zhou W Q, et al. Determination of W, Sn, Mo, Cu, Pb Zn, S, As in Tungsten-tin ore by inductively coupled plasma optical emission Spectrometry with alkali fusion[J/OL]. *Inorganic Analytical Chemistry in China*. [2023-07-25]. <https://kns.cnki.net/kcms2/detail/11.6005.o6.20230724.1021.002.html>.
- [21] 张征莲, 施意华, 唐碧玉, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定炭质页岩中的钨钼钽[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(4): 39-44.
- Zhang Z L, Shi Y H, Tang B Y, et al. Determination of tungsten, molybdenum and scandium in carbon shale by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(4): 39-44.
- [22] 张邦胜, 肖连生, 张启修. 沉淀法分离钨钼的研究进展[J]. *江西有色金属*, 2001(2): 26-29.
- Zhang B S, Xiao L S, Zhang Q X. Progress in W/Mo separation by precipitation[J]. *Jiangxi Nonferrous Metals*, 2001(2): 26-29.
- [23] 张聪, 王清良, 周龙, 等. 难溶含铀碱渣氧化焙烧酸浸试验研究[J]. *矿冶工程*, 2022, 42(4): 116-119.
- Zhang C, Wang Q L, Zhou L, et al. Experimental study on treating refractory alkaline uranium-containing residue by oxidative roasting and acid leaching[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2022, 42(4): 116-119.
- [24] Zhu Y, Guo B, Zuo W R, et al. Effect of sintering temperature on structure and properties of porous ceramics from tungsten ore tailings[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 287: 126315.
- [25] 杨炳红, 符招弟, 傅饶, 等. 复杂钼矿石中钼的化学物相分析[J]. *冶金分析*, 2020, 40(4): 23-28.
- Yang B H, Fu Z D, Fu R, et al. Chemical phase analysis of molybdenum in complex molybdenum ore[J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(4): 23-28.
- [26] 韩跃新, 靳建平, 李慧, 等. 基于 XRD 和 SEM 的含碳微细粒金矿氧化焙烧机理研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(5): 1592-1598.
- Han Y X, Jin J P, Li H, et al. Study on the mechanism of oxidation roasting of carbonaceous fine-grained gold ores based on XRD and SEM[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(5): 1592-1598.
- [27] 王鑫尧, 杨洪英, 康建, 等. 复杂钼钨矿石溶浸试验[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2023(5): 75-80.
- Wang X Y, Yang H Y, Kan J, et al. Leaching experiment of low-grade complex molybdenum tungsten ore[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2023(5): 75-80.
- [28] 姜丽帅, 韩百岁, 冷红光, 等. 辉钼矿湿法冶金研究进展[J]. *中国冶金*, 2023, 33(2): 22-30,37.
- Jiang L S, Han B S, Leng H G, et al. Research progress of hydrometallurgy of molybdenite[J]. *China Metallurgy*, 2023, 33(2): 22-30,37.
- [29] Liu R Z, Zhao Z W, Li Y L. Acid leaching-extraction-circulation process based on Mo(VI) coordination with H_3PO_4 to efficiently extract molybdenum from different components of molybdenum calcine[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 322: 124269.
- [30] Xiao X B, Zhang G Q, Guan W J, et al. A novel method for preparing tungsten and molybdenum peroxy complex solution and its application to tungsten-molybdenum separation[J]. *Hydrometallurgy*, 2023, 215: 105974.
- [31] Fu J H, Han H S, Wei Z, et al. Selective separation of scheelite from calcite using tartaric acid and Pb-BHA complexes[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 622: 126657.