

郭心玮, 李昆, 郝志红, 等. 固体进样-发射光谱法测定钼矿石矿粉中的高含量钼[J]. 岩矿测试, 2023, 42(5): 1031-1040. doi: 10.15898/j.ykcs.202307310102.

GUO Xinwei, LI Kun, HAO Zhihong, et al. Determination of High Content of Molybdenum in Molybdenum Ore by Emission Spectrometry with Solid Sampling Technique[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(5): 1031-1040. doi: 10.15898/j.ykcs.202307310102.

固体进样-发射光谱法测定钼矿石矿粉中的高含量钼

郭心玮^{1,2}, 李昆^{1,2}, 郝志红^{1,2}, 姚建贞^{1,2}, 徐进力^{1,2}, 白金峰^{1,2*}

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;
2. 联合国教科文组织全球尺度地球化学国际研究中心, 河北 廊坊 065000)

摘要: 全面、系统地建立钼矿石、钼矿粉分析方法, 对钼元素研究开发和保障钼矿工业发展具有重要意义。目前多采用酸溶或碱熔样品后进行分析, 其不足是测定钼含量的范围窄, 消耗样品量大, 还需使用大量酸碱, 且受仪器限制, 分析高含量钼时多需对样品溶液进行数次稀释, 使分析步骤更加繁琐。发射光谱法则可避免上述问题, 但用之准确分析高含量钼矿石钼矿粉尚有测试方法的瓶颈需要突破。本文研究通过内标元素、分析线对、缓冲剂配比、电程序等环节的实验分析, 建立了固体进样-交流电弧发射光谱法测定钼矿石中高含量钼的分析方法: 优化样品与光谱缓冲剂质量比至 1:2, 优化分析线对, 截取曝光时间 35s, 采用以国家一级合成硅酸盐光谱分析标准物质和国家一级矿石标准物质组成的自研标准系列制作标准曲线, 由全谱交直流电弧发射光谱仪自动扣除分析线和内标线背景后以对数坐标二次曲线拟合并计算, 使测定范围扩展为 500~500800 $\mu\text{g/g}$, 检出限为 27.38 $\mu\text{g/g}$, 相对标准偏差(RSD)为 3.28%~8.30%, 相对误差为 -0.43%~0.73%。结果表明, 本文方法在实现绿色分析的同时, 在检出限相当、精密度合格的条件下, 一次性分析高含量钼的上限从 5% 提高至 50%。

关键词: 钼矿石; 高含量钼; 交流电弧发射光谱法; 固体进样

要点:

- (1) 利用 Mo 277.54nm/Ge 326.9494nm 分析线对等措施, 实现交流电弧发射光谱法高含量 Mo 测定。
- (2) 利用固体进样方式, 规避了酸溶法高稀释倍数、高本底值的弊端。
- (3) 为实现交流电弧发射光谱法一次测量高、中、低 Mo 含量奠定基础。

中图分类号: O657.31; O614.61

文献标识码: A

矿产资源供给是中国社会经济可持续发展所面临的重大课题。《全国矿产资源规划(2016—2020年)》将钼元素(Mo)列为特种金属矿产资源, 是目前正在走进的工业 4.0 时代的关键元素, 被广泛应用于钢铁、航天和国防等工业领域^[1-2]。中国工业化进程对钼资源的需求与日俱增, 钼矿及钼元素储量的探明作为找矿战略行动中不可缺少的环节, 对钼元素的地球化学样品分析测试提出了新的要求。

因此, 钼矿石中钼元素含量的现有分析方法体系亟待完善。

现阶段, 液体进样技术占据了国内外分析粉末状地质样品中多种无机元素的主导地位, 辅以简单的固体进样技术^[3]。根据《钨矿石、钼矿石化学分析方法 第 2 部分: 钼量的测定》(GB/T 14352.2—2010)规定, 将钼含量为 0.01%~5% 的试料通过碱熔融水浸提后, 在硫酸介质中以铜盐催化形成可溶性

收稿日期: 2023-07-31; 修回日期: 2023-09-08; 接受日期: 2023-09-17

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”

第一作者: 郭心玮, 硕士, 工程师, 主要从事地球化学样品分析测试研究工作。E-mail: guoxinwei@mail.cgs.gov.cn。

通信作者: 白金峰, 硕士, 正高级工程师, 主要从事地球化学样品分析测试研究工作。E-mail: bjinfeng@mail.cgs.gov.cn。

橘红色硫氰酸钼络合物,以吸光度计算钼量。有色金属标准《钼精矿化学分析方法 钼量的测定 钼酸铅重量法》(YS/T 555.1—2009)中规定以钼酸铅重量法测定钼含量 $\geq 40\%$ 的钼精矿样品。除上述标准外,常用的钼量液体分析方法还有电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[4-8]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[9-14],这两种方法多先使用多酸体系或碱体系在高温条件下将待测样品消解后再进行分析,所得结果具有高精密度、高准确度和低检出限的优点,但线性范围较窄(如 $1.0 \sim 100.0 \mu\text{g/mL}$ ^[5]),测定高含量钼时仍需稀释,导致工作步骤繁琐,大量酸碱的使用还易对环境造成污染。固体进样技术则避免了上述问题。X射线荧光光谱法(XRF)多选用四硼酸锂和偏硼酸锂作熔剂,熔融制片分析后,以经验系数和理论 α 系数对其基体效应进行校正^[15-17],可测范围为 $0.01\% \sim 5.17\%$ ^[16]。但此方法消耗的大量熔剂不符合绿色化学理念。随着科技的进步,电子探针、扫描电子显微镜、X射线能谱的联用技术已可实现矿物组成等特征参数的自动化定量分析,但其仪器相对昂贵,且XRF法分辨率低,X射线峰背比低,分析灵敏度较低,定量分析精度低,可能出现不平行样品分析^[18-21]。

相较于上述诸方法,无需使用酸碱的交流电弧原子发射光谱法(Arc-AES)进样量大幅减少,仅需将样品与光谱缓冲剂混合均匀后即可上机测试,更符合绿色化学的理念,目前已成为多目标地球化学填图76种指标配套分析方案中,测定地球化学样品硼、锡、银、钼、铅的推荐方法^[22-23]。本文针对钼矿石钼矿粉中的高含量钼元素的测定,采用交流电弧原子发射光谱法,以国家一级标准物质和国家一级合成硅酸盐光谱分析标准物质为标准曲线,以国家一级矿石标准物质为样品,通过对内标元素种类及谱线的选择、钼元素谱线的选择、电流加载程序的优化、摄谱时间的设定等条件进行实验,建立了交流电弧全谱直读原子发射光谱法测定钼矿石钼矿粉中的高含量钼分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器、材料和工作条件

DC/AC Arc AES-8000型全谱交直流电弧发射光谱仪(北京北分瑞丽分析仪器有限公司):光源为WJD型交直流电弧发生器,可 35°C 恒温,内设2400

条/mm光栅刻线,色散率为 0.65nm/mm ,可测量 $230 \sim 340\text{nm}$ 波长范围内发射光谱。

电极为光谱纯石墨电极:上电极为直径 4.0mm 的柱状电极,下电极孔径 \times 孔深 \times 壁厚分别为 $3.8\text{mm}\times 4.0\text{mm}\times 0.6\text{mm}$,颈部直径 \times 颈长为 $2.6\text{mm}\times 4.0\text{mm}$ 的细颈杯状电极。

XZJ-54振动搅拌仪(武汉探矿机械厂):频率范围为 $100 \sim 4000\text{Hz}$ 。

保鲜膜:产品标准GB/T 10457,以聚乙烯(PE)为原料,氧气透过率 $(1.19\times 10^{-5}\pm 40\%) \text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$,二氧化碳透过率 $(5.26\times 10^{-5}\pm 40\%) \text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$,透湿量 $(39\pm 40\%) \text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。

1.2 试剂与样品配制

光谱缓冲剂:由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制,由质量比为 $22:20:44:14$ 的焦硫酸钾、氟化钠、三氧化二铝、碳粉组成,其中含有质量分数为 0.007% 的二氧化锆作为内标物质。

合成硅酸盐分析标准物质基物:由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制,由质量比为 $72.0:15.0:4.0:4.0:2.5:2.5$ 的二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、纯白云石、硫酸钠和硫酸钾组成。

2%蔗糖-乙醇溶液:将 10g 蔗糖(中国医药集团有限公司,分析纯)溶于 250mL 去离子水中后,加入 250mL 无水乙醇(中国医药集团有限公司,分析纯),混合均匀。

国家一级矿石标准物质:GBW07141、GBW07142、GBW07143、GBW07144。国家一级合成硅酸盐光谱分析标准物质:GBW07711。国家一级合成硅酸盐光谱分析标准物质基体:GSES I。

1.3 实验测试分析步骤

按比例要求称取粒径小于 0.074mm 的国家一级标准物质与光谱缓冲剂于 5mL 坩埚中,放入小玛瑙球,以保鲜膜覆盖坩埚口,置于XZJ-54振动搅拌仪上以 2400Hz 研磨 30min ,混匀后的样品装入下电极中,滴入两滴质量分数为 2% 的蔗糖-乙醇溶液,置于 70°C 烘箱中干燥 1h 。

将样品置于交流电弧直读原子发射光谱仪上,用垂直电极法进行摄谱,分析元素背景谱线和内标元素背景谱线由原子发射光谱仪自动扣除,采用内标法以对数坐标二次曲线拟合,以标准物质的测量值与标准值的对数偏差($\Delta\lg C$)表示准确度,对数偏差在 $-0.1 \sim 0.1$ 间数据符合实验要求。

2 结果与讨论

2.1 内标元素与分析线对的选择

内标元素的加入可减少由于激发电源电压不稳、基体成分所带来的干扰,保证良好的重现性和分析的灵敏度、准确度。内标元素多采用与不会对被测元素产生较大干扰且与其蒸发行为趋于一致的物质^[24]。在交流电弧发射光谱法分析地球化学样品的主流分析方法中,因锆元素在地球化学样品中含量基本稳定在 $1\sim 2\mu\text{g/g}$,且其蒸发过程与目标元素钼较为接近,因此多选锆^[25-26]元素作为内标元素,此外还有铈元素^[27]及钡元素^[28]等。本研究加入约为样品所含锆元素的50倍以上的二氧化锆作为内标,以保证内标元素含量的一致性。

AES-8000 仪器中,Mo 的推荐分析线有 14 条,考虑到钼矿石钼矿粉中的钼含量较高,本研究优先选择灵敏度较弱的 Mo 分析线。Ge 的两条分析线有 2 条,分别落于 326.9494nm 和 270.9626nm 处。综合考虑灵敏度和干扰信息后,以 GBW07142 为样品,通过蒸发曲线对比两元素分析谱线间关系(图 1),发现 Mo 277.54nm 分析线与 Ge 326.9494nm 分析线的蒸发行为较为一致,在 10~30s 内信号强度增减基本保持一致,30s 后两个元素基本蒸发完全。因此,本法选择灵敏度相对较弱的 Mo 线(277.54nm)作为测定高含量钼的分析线,选择 Ge 线(326.9494nm)作为内标线,使得分析线和内标线对既可以保持相对一致的蒸发行为,又互不干扰。背景位置由仪器自动计算并扣除。

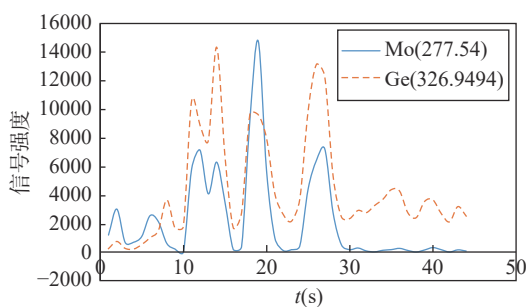


图1 Mo (277.54nm)和 Ge (326.9494nm)蒸发行为比较

Fig. 1 Comparison of evaporation behaviour of Mo (277.54nm) and Ge (326.9494nm).

2.2 样品与缓冲剂比例的选择

光谱缓冲剂的加入可以有效地降低基体成分对弧焰温度的影响,增强待测元素的分馏强度、稳定弧焰、减弱光谱背景,以此制造对被测元素较为有利的

激发条件,同时使试样基体更为趋同,进一步降低基体效应和背景^[29]从而降低检出限,并获得更好的准确度与精密度^[30-31]。文献[29-33]中大多采用样品与缓冲剂质量比为1:1时测定地球化学样品中银、硼、锡、钼、铅含量;郭心玮等^[34]实验了样品与缓冲剂质量比为1:2时地球化学样品中银、硼、锡、钼、铅含量;曲红静等^[35]以1:5比例测定了钛白粉样品中的13中杂质元素。

研究表明,缓冲剂中的焦硫酸钾可在激发过程中将钼转化为沸点较低的二氧化钼或三氧化钼^[36],因此,适当增加缓冲剂的比例有助于分析钼矿石、钼矿粉中钼含量。本实验对比了样品与缓冲剂质量比为1:1、1:2、1:3和1:4时同一样品的测量结果:当样品与缓冲剂比例为1:1时,在激发过程中容易发生溅射,造成其检出限、重现性和准确度出现较大的误差;当样品与缓冲剂比例为1:2时,就已经有效地改善了蒸发行为;如果单纯地增加缓冲剂比例,虽可提高检测上限,但在实际样品测量过程中会因缺乏相似基体组分,使得数据可靠性降低。

2.3 电流程序的选择

电流程序将直接影响样品的蒸发行为。样品激发过程中,可首先设置强度较低、保持时间较短的一级电流。经试验表明,当一级电流小于3A时,电极起弧效果不理想;4A时即有显著改善。起弧后,应衔接强度较高、保持时间较长的二级电流,实现 Mo 元素测定具有较好的信噪比。试验测试了5A、10A、15A、20A、25A 二级电流强度。结果表明,当二级电流强度小于15A时,信噪比随二级电流强度的增加而增大,但当二级电流强度大于15A时,背景强度增强,信噪比降低。因此,实验二级电流选择15A。

在一定程度内,Mo 元素和 Ge 元素信号强度随曝光时间增长而增强,曝光时间的选择将会影响待测元素各项指标及分析效率。实验以 GBW07142 为样品,考察了截取曝光时间对样品强度的影响。图 2 以截取曝光时间为横坐标,以 Mo 元素信号累加强度为纵坐标作图。从图中可以看出,当截取曝光时间在30s前,Mo 元素和 Ge 元素强度均显著增加;35s后,Mo 元素信号强度增加不显著。结合样品分析效率,选择截取曝光时间为35s。经综合分析,实验所用电流程序设置为:一级电流4A,保持时间5s,二级电流15A,保持时间30s,总截取曝光时间为35s。

2.4 标准曲线的绘制

固体原子发射光谱常用标准系列有合成硅酸盐标准物质系列和由不同性质、不同含量的国家一级

标准物质所构成的天然地球化学标准物质系列^[37]。本实验根据钼矿石特性,选择由国家一级合成硅酸盐光谱分析标准物质 GBW07711 和国家一级矿石标准物质 GBW07141、GBW07142、GBW07143、GBW07144 配制而成的标准系列。标准系列中各级标准按表 1 的配比方案研磨待用,各级标准样品中钼含量列于表 1。标准曲线选择 Mo(277.54nm)为分析线,以 Ge(326.9494nm)为内标线,电程序设置为:一级电流 4A,保持时间 5s,二级电流 15A,保持时间 30s。采用内标法以对数坐标二次曲线拟合,所得标准曲线方程为 $y=-0.077x^2+1.3077x+1.2725$,决定系数 (R^2)达 0.999。标准曲线范围为 500~500800 $\mu\text{g/g}$,比《钨矿石、钼矿石化学分析方法 第 2 部分:钼的测定》(GB/T 14352.2—2010)中检测上限(5%)高出百倍,可在不稀释情况下直接测定地球化学样品中高含量钼。

2.5 方法检出限

检出限是分析测试的重要指标,对于仪器性能

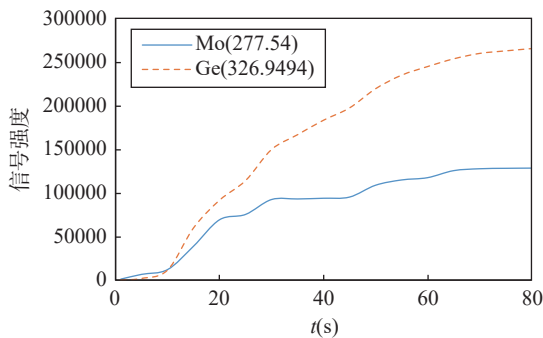


图2 曝光时间选择

Fig. 2 Choice of exposure time. When the exposure time is less than 30s, the evaporation intensity of Mo and Ge increases significantly; however, after 35s, the evaporation intensity of Mo reaches a plateau.

表 1 标准系列配比及钼含量

Table 1 Ratio of the standard series and concentration of Mo.

标准系列 编号	标准系列配比成分	钼含量 ($\mu\text{g/g}$)
1	GBW07711	500
2	GBW07141	660
3	GBW07142	1500
4	GBW07143	5400
5	GBW07144 : 基体(GSES I)=1 : 50	10016
6	GBW07144 : 基体(GSES I)=1 : 25	20032
7	GBW07144 : 基体(GSES I)=1 : 5	100160
8	GBW07144	500800

的评价和方法的建立都是重要的基本参数之一。根据上述实验条件,以国家一级标准物质 GBW07141 和光谱缓冲剂 1 : 2 混合均匀,平行分析 7 次,钼含量分别为: 683.15、676.11、681.28、678.51、659.32、679.70、664.36 $\mu\text{g/g}$,以计算结果的 3 倍标准偏差(3σ)表示方法检出限,为 27.38 $\mu\text{g/g}$,略高于碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法(0.002%)^[9]和 X 射线荧光光谱法(0.0026%)^[16]测定钼矿石中钼含量的检出限。

2.6 方法准确度和精密度

实验选取国家一级标准物质 GBW07141、GBW07142、GBW07143 进行精密度实验,每个样品按照所选方法平行分析测定 12 次,以 12 次分析结果的相对标准偏差(RSD)表示精密度,以 12 次分析结果的相对误差和每个标准物质平均值与标准值的对数偏差($\Delta\lg C$)表示准确度,结果如表 2 所示。表中,以 AVE 表示 12 次分析结果平均值。从表中可以看出, RSD 在 3.28%~8.30%,与标准值之间的相对误差为-0.43%~0.73%。本方法测定值与标准值基本吻合,具有较好的精密度和准确度,符合《多目标区域地球化学调查规范(1 : 250000)》(DZ/T 0258—2014)中对检出限三倍以上,1% 含量以下样品精密度和准确度的要求($\Delta\lg C \leq 0.05$, $RSD \leq 10\%$)。

2.7 方法对比

本方法检出限(27.38 $\mu\text{g/g}$)与碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法(0.002%)和 XRF 法(0.0026%)基本持平,且可不用稀释直接测定钼矿石、钼矿粉中高含量钼,所得数据符合地质实验室分析要求。而且,本方法在更宽的测定范围内可得到准确可靠数据的同时,解决了 ICP-MS 法、ICP-OES 法、滴定法、重量法和吸光度法中操作繁琐、试剂使用量大、污染大的问题,解决了 XRF 压片法所需样品量大、存在辐射等问题,填补了发射光谱法测定高含量 Mo 的方法空白,大幅提高了发射光谱法测定钼矿石、钼矿粉中元素 Mo 的测定上限,实现 Mo 元素百分含量达 50% 的精准分析。

3 结论

本研究提出将钼矿石样品与光谱缓冲剂以质量比 1 : 2 混合均匀后,以钼弱灵敏线(277.54nm)为分析线,以锆弱灵敏线(326.9494nm)为内标线,采用垂直电极法,一级电流以 4A 强度保持 5s,二级电流以 15A 强度保持 30s,采用自研标准系列作标准,由仪

表 2 方法精密度和准确度

Table 2 Accuracy and precision of the method.

测定次数	GBW07141	GBW07142	GBW07143
1	629.02	1554.30	5221.84
2	635.15	1574.90	5043.96
3	699.70	1429.01	5767.91
4	641.80	1448.65	5803.26
5	659.32	1498.60	5456.75
6	654.50	1336.90	5286.44
7	683.15	1350.19	5087.67
8	676.11	1713.88	5650.50
9	681.28	1643.03	5354.01
10	678.51	1605.32	5214.25
11	659.32	1386.38	5327.01
12	679.70	1381.34	5941.20
标准值($\mu\text{g/g}$)	660.00 \pm 30	1500.00 \pm 100	5400.00 \pm 200
AVE($\mu\text{g/g}$)	664.80	1493.54	5429.57
RSD (%)	3.28	8.30	5.43
相对误差(%)	0.73	-0.43	0.55
ΔlgC	0.003	-0.002	0.002

器自动扣除分析线和内标线背景后以对数坐标二次曲线拟合计算。方法测定范围为 500 ~ 500800 $\mu\text{g/g}$, 检出限为 27.38 $\mu\text{g/g}$, 相对标准偏差为 3.28% ~ 8.30%, 相对误差为 -0.43% ~ 0.73%。建立了可不用稀释直接测定钼矿石、钼矿粉等地球化学样品中高含量钼样品的交流电弧发射光谱法。本方法在实现操作简便、环境友好的测试条件下, 保持了现有方法精密度和准确度的同时, 将高含量钼样品的分析上限从 5% 提高到 50%。

值得注意的是, 在实际应用中, 由于钼矿石、钼矿粉中钼含量范围较大, 且本方法所选用的弱灵敏线无法测定低含量钼, 对于含量跨度较大的样品, 无法实现一次测量。下一步将以本实验为基础, 开发 AES-8000 全谱交直流电弧发射光谱仪多线测量模式, 选择不同灵敏度的波长来测量钼元素含量, 实现高、中、低含量一次测量。

Determination of High Content of Molybdenum in Molybdenum Ore by Emission Spectrometry with Solid Sampling Technique

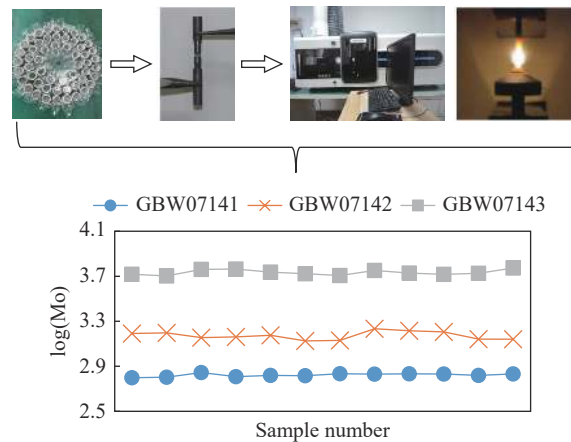
GUO Xinwei^{1,2}, LI Kun^{1,2}, HAO Zhihong^{1,2}, YAO Jianzhen^{1,2}, XU Jinli^{1,2}, BAI Jinfeng^{1,2*}

(1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;

2. UNESCO International Centre for Global-scale Geochemistry, Langfang 065000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) By using Mo 277.54nm and Ge 326.9494nm as the pair of analytical lines, DC Arc-AES can be employed to determine the high Mo concentration.
- (2) Solid sampling technique is used to avoid the disadvantages of high dilution multiple and high background values of the acid dissolution method.
- (3) Laying the foundation for the realization of one-time measurement of high, medium and low Mo content by Arc-AES.



ABSTRACT

BACKGROUND: The majority of current molybdenum ore analysis techniques use absorbance, gravimetric methods, ICP-MS, ICP-OES, XRF, etc., which are primarily based on liquid injection, with a lengthy analytical procedure, complex steps, and a measurable range of 0.01%-5.17%^[16]. The joint technologies of EPMA, SEM, and X-ray spectroscopy are more expensive, and the results may not be reproducible^[18-21]. Compared with the above methods, AC-Arc atomic emission spectrometry (Arc-AES), which does not call for the use of acids and bases, has the potential to be applied to the analysis of molybdenum ore and molybdenum powder with a high content of Mo over 5%.

OBJECTIVES: To improve the current analytical techniques for determining high content of molybdenum in molybdenum ore.

METHODS: The mixed sample was loaded into the lower electrode after being ground at 2400Hz for 30min with the different sample-to-buffer ratio in a 5mL crucible. Two drops of a 2% mass fraction sucrose-ethanol solution were added and dried at 70°C for 1h. The samples were mounted on an AES-8000 direct-reading atomic emission spectrometer using the vertical electrode method. The internal reference method was used to fit the quadratic curve in logarithmic coordinates by subtracting the background spectral lines of the analyzed elements and the internal reference elements.

The experiments were conducted by choosing the internal reference element types and spectral lines, selecting the Mo spectral lines, deciding the sample-to-buffer ratio, optimizing the current loading procedure, setting the spectral uptake time, and other conditions. A set of national-level reference materials and national-level synthetic silicate spectral analysis reference materials were used for calibration. The relative standard deviation and logarithmic deviation were utilized for quality control.

RESULTS: (1) The analytical line pair is chosen to be Mo 277.54nm/Ge 326.9494nm. The uniformity of internal reference elements is ensured by the excessive addition of germanium dioxide. Mo 277.54nm and Ge 326.9494nm evaporation curves exhibit good consistency when GBW07142 is used as the sample (Fig.1). (2) The sample-to-buffer ratio is selected as 1 : 2. It is discovered that the evaporation behavior is significantly improved when it reaches 1 : 2; simply increasing the buffer, is not conducive to the analysis of actual samples. (3) Primary current is 4A for 5s, secondary current is 15A for 30s, and the total interception exposure time is 35s. The results show that the intensity of Mo and Ge greatly increases before 30s and slows down after 35s (Fig.2). (4) The reference series

components are shown in Table 1 with the content range between 500 to 500800 $\mu\text{g/g}$. The reference curve equation is $y=-0.077x^2+1.3077x+1.2725$, with a coefficient of determination (R^2) of 0.999 (Fig. E.1).

The detection limit of Mo in this method is 27.38 $\mu\text{g/g}$, which is slightly higher than that of alkali fusion-inductively coupled plasma spectrometry (0.002%)^[9] and X-ray fluorescence spectrometry (0.0026%)^[16]. The RSD ranges from 3.28% to 8.30%, and the RE ranges from -0.43% to 0.73% (Table 2). The results are consistent with the reference values, with significant precision and accuracy, which meets the requirements ($\Delta\lg C\leq 0.05$, RSD $\leq 10\%$) listed in *Specification of Multi-Purpose Regional Geochemical Survey* (DZ/T 0258—2014).

CONCLUSIONS: This method can be employed to determine the high Mo content in molybdenum ore and molybdenum powder without dilution. Moreover, it is suitable for a wider determination range with the upper limit rising to 50%. It can solve possible problems, such as large sample demand, large chemical reagent use, cumbersome operation and contamination in other analytical methods.

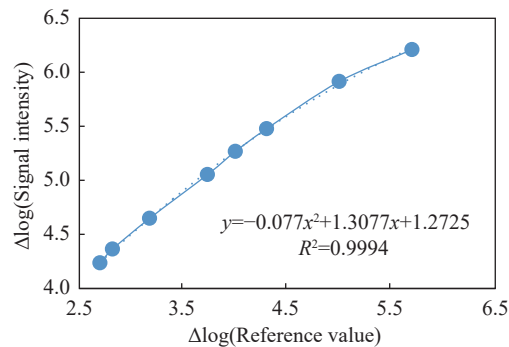


Fig. E.1 Calibration curve with the range of 500 to 500800 $\mu\text{g/g}$.

KEY WORDS: molybdenum ore; high content molybdenum; AC arc emission spectroscopy; solid sampling technology

参考文献

- [1] 朱欣然. 国内外钼资源供需形势分析[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(1): 172-178.
Zhu X R. Analysis of the supply and demand situation of molybdenum resources at home and abroad[J]. Mineral Protection and Utilization, 2020, 40(1): 172-178.
- [2] 冯丹丹. 全球钼资源供需形势分析与展望[J]. 国土资源情报, 2020(10): 39-44.
Feng D D. Analysis and prospect of global molybdenum resource supply and demand situation[J]. Land and Resources Intelligence, 2020(10): 39-44.
- [3] 郑波. 固体直接进样测土壤重金属的方法与技术研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2016.
Zheng B. Studies on measuring method and technology of soil heavy metals by using direct solid sampling [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2016.
- [4] 赵炳建, 赵浩年, 赵越, 等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钼铁合金中的钼含量[J]. 分析测试技术与仪器, 2022, 28(4): 422-426.
Zhao B J, Zhao H N, Zhao Y, et al. Determination of ferromolybdenum alloy by microwave digestion inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2022, 28(4): 422-426.
- [5] 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 Analysis, 2021, 40(5): 688-697.
- [6] 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 ores by ICP-AES with penta acid digestion[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2022, 58(7): 773-776.
- [7] 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.
- [8] 杨新能, 陈德, 李小青. 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁矿石中铬铌钨钼锡[J]. *冶金分析*, 2019, 39(12): 55-60.
- Yang X N, Chen D, Li X Q. Determination of chromium, niobium, molybdenum, tungsten, tin in iron ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with alkali fusion[J]. *Metallurgical Analysis*, 2019, 39(12): 55-60.
- [9] 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 ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with alkali fusion[J]. *Modern Chemical Research*, 2023(11): 76-78.
- [10] 吴葆存, 于亚辉, 闫红岭, 等. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钼矿石中稀土元素[J]. *冶金分析*, 2016, 36(7): 39-45.
- Wu B C, Yu Y H, Yan H L, et al. Determination of rare earth elements in tungsten ore and molybdenum ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with alkali fusion[J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(7): 39-45.
- [11] Panteeva S, Gladkochoub D, Donkaya T, et al. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma spectrometry after lithium metaborate fusion[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, 58(2): 341-350.
- [12] Diegor W, Longgerich H, Abrajano T, et al. Applicability of a high pressure digestion technique to the analysis of sediment and soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Analytica Chemica Acta*, 2011, 431(2): 195-207.
- [13] 任梦阳. 氟化氢铵消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地球化学样品中的钨钼铋[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(2): 52-55.
- Ren M Y. Determination of tungsten, tin and molybdenum in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with ammonium fluoride digestion[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(2): 52-55.
- [14] 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铋[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.
- [15] 邓飞, 韩亮, 马青兰. X射线荧光光谱压片法快速分析钼矿石中的钼含量[J]. *甘肃科技*, 2014, 3(15): 39-40, 12.
- Deng F, Han L, Ma Q L. Rapid analysis of molybdenum content in molybdenum ores by X-ray fluorescence spectroscopy compression method[J]. *Gansu Science and Technology*, 2014, 3(15): 39-40, 12.
- [16] 王学田, 丁力, 李艳娟, 等. X射线荧光光谱法同时测定矿石中钨钼锡[J]. *分析试验室*, 2015, 34(9): 1031-1037.
- Wang X T, Ding L, Li Y J, et al. Simultaneous determination of W, Mo and Sn in ore by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2015, 34(9): 1031-1037.
- [17] 杨小丽, 李小丹, 杨梅. X射线荧光光谱法测定以钨和钼为主的多金属矿中主次成分[J]. *冶金分析*, 2013, 33(8): 38-42.
- Yang X L, Li X D, Yang M. Determination of major and minor components in tungsten and molybdenum polymetallic ore by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2013, 33(8): 38-42.
- [18] 温利刚, 贾木欣, 付强, 等. 基于扫描电子显微镜-X射线能谱的矿物自动分析系统(BPMA)测定高纯石英砂中杂质矿物[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(8): 845-850.
- Wen L G, Jia M X, Fu Q, et al. Determination of impurity minerals in high-purity quartz by SEM-EDS-based automated process mineralogy analyzing system (BPMA)[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(8): 845-850.
- [19] 付雪涛, 赵俊莎, 高亚欣, 等. X射线能谱法测定镍钴

- 锰酸锂中镍、钴、锰三元素摩尔比[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(1): 76-80.
- Fu X T, Zhao J S, Gao Y X, et al. Determination for the molar ratio of nickel, cobalt, manganese of nickel-cobalt-manganese lithium by X-ray energy spectrum[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(1): 76-80.
- [20] 高尚, 黄梦诗, 杨振英, 等. 扫描电镜中 X 射线能谱仪的技术进展[J]. 分析科学学报, 2022, 38(1): 115-121.
- Gao S, Huang M S, Yang Z Y, et al. Technical progress of X-ray energy dispersive spectroscopy in scanning electron microscope[J]. Journal of Analytical Science, 2022, 38(1): 115-121.
- [21] 《岩石矿物分析》编委会. 《岩石矿物分析》(第四版 第一分册)[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 660-679, 903-923.
- Editorial Board of "Rock and Mineral Analysis". Rock and Mineral Analysis (Fourth Edition, Volume I)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 660-679, 903-923.
- [22] 张勤. 多目标地球化学填图中的 54 种指标配套分析方案和分析质量监控系统[J]. 第四纪研究, 2005, 25(3): 292-297.
- Zhang Q. A complete set of analytical schemes and analytical data monitoring systems for determinations of 54 components in multi-purpose geochemical mapping[J]. Quaternary Sciences, 2005, 25(3): 292-297.
- [23] 柴红, 冯先进, 李华昌. 电弧原子发射光谱(Arc-AES)的应用研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(1): 88-92.
- Chai H, Feng X J, Li H C. Study on the application progress of arc-emission spectroscopy (Arc-AES) technology[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2018, 36(1): 88-92.
- [24] 杨婷. 发射光谱法测定地质样品中的锡[J]. 科技资讯, 2016, 14(27): 154, 156.
- Yang T. Determination of tin in geological samples by emission spectroscopy[J]. Science and Technology Information, 2016, 14(27): 154, 156.
- [25] Savinova E, Sukach Y, Kolesov G, et al. Using arc excitation atomic emission spectrometry in studying the microelement composition of bottom sediments[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2013, 68(2): 127-131.
- [26] 马景治, 曲少鹏, 李光一, 等. 固体进样-发射光谱法同时测定地球化学样品中铜铅锌镍[J]. 岩矿测试, 2022, 41(6): 1007-1016.
- Ma J Z, Qu S P, Li G Y, et al. Simultaneous determination of copper, lead, zinc and nickel in geochemical samples by emission spectrometry with solid sampling technique[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(6): 1007-1016.
- [27] 赵丽, 于阗. 液体缓冲剂交流电弧发射光谱分析中内标元素选择探讨[J]. 现代科学仪器, 2021, 38(3): 57-60.
- Zhao L, Yu T. Selection of internal standard elements in AC arc emission spectroscopy of liquid buffers[J]. Modern Scientific Instruments, 2021, 38(3): 57-60.
- [28] 王鹤龄, 李光一, 曲少鹏, 等. 氟化物固体缓冲剂-交流电弧直读发射光谱法测定化探样品中易挥发与难挥发微量元素[J]. 岩矿测试, 2017, 36(4): 367-373.
- Wang H L, Li G Y, Qu S P, et al. Determination of volatile and nonvolatile trace elements in geochemical samples by fluoride solid buffer-AC arc direct reading emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(4): 367-373.
- [29] 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 tin in geochemical samples by solid emission spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(11): 3124-3127.
- [30] 肖细炼, 朱园园, 陈燕波, 等. 交流电弧-光电直读发射光谱法测定岩石矿物样品中高含量锡[J]. 理化检验(化学分册), 2021, 57(3): 241-246.
- Xiao X L, Zhu Y Y, Chen Y B, et al. Determination of high content tin in rock and mineral samples by alternating current AC-optoelectronic direct reading emission spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B:Chemical Analysis), 2021, 57(3): 241-246.
- [31] 郝志红, 姚建贞, 唐瑞玲, 等. 直流电弧全谱直读原子发射光谱法(DC-Arc-AES)测定地球化学样品中痕量硼、铜、银、锡、铅的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(2): 527-533.
- Hao Z H, Yao J Z, Tang R L, et al. Determination of trace boron, molybdenum, silver, tin and lead in geochemical samples by DC arc direct reading atomic emission spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(2): 527-533.
- [32] 李小辉. 交流电弧直读原子发射光谱法快速测定铜矿石中的银[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(6): 716-718.
- Li X H. Rapid determination of silver in molybdenum ores by AC arc direct reading atomic emission spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical

- Analysis (Part B:Chemical Analysis), 2017, 53(6): 716-718.
- [33] 马景治, 李光一, 董学兵, 等. 交流电弧发射光谱法测定铅矿石中锡[J]. 冶金分析, 2023, 43(2): 39-45.
Ma J Z, Li G Y, Dong X B, et al. Determination of tin in lead ore by AC arc emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2023, 43(2): 39-45.
- [34] 郭心玮, 郝志红, 姚建贞, 等. 交流电弧原子发射光谱固体粉末样品制备方法的改进[J]. 分析测试技术与仪器, 2023, 29(1): 7-15.
Guo X W, Hao Z H, Yao J Z, et al. Improvement of preparation method for determination of solid powder samples by AC-arc atomic emission spectrometry[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2023, 29(1): 7-15.
- [35] 曲红静, 吴冬梅, 赵燕秋. 全谱直流电弧发射光谱法同时测定钛白粉中 13 种杂质元素 [J]. 分析仪器, 2023(4): 16-19.
Qu H J, Wu D M, Zhao Y Q. Simultaneous determination of 13 impurity elements in titanium dioxide by full spectrum DC arc emission spectrometry[J]. Analytical Instrumentation, 2023(4): 16-19.
- [36] 黄海波, 袁静, 凌波, 等. 电弧发射光谱技术发展及其在地质领域的应用[J]. 华东地质, 2023, 44(1): 103-117.
Huang H B, Yuan J, Ling B, et al. Technical development of arc-emission spectroscopy and its application in geological sample analysis[J]. East China Geology, 2023, 44(1): 103-117.
- [37] 郝志红, 姚建贞, 唐瑞玲, 等. 交流电弧直读原子发射光谱法测定地球化学样品中银、硼、锡、钼、铅的方法研究[J]. 地质学报, 2016, 90(8): 2070-2082.
Hao Z H, Yao J Z, Tang R L, et al. Study on the method for the determination of silver, boron, tin, molybdenum, lead in geochemical samples by AC-arc direct reading atomic emission spectroscopy[J]. Acta Geologica Sinica, 2016, 90(8): 2070-2082.