

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 Li - qiang, WANG Jia - song, WEI Shuang, 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.  
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202103190040】

# 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

王力强<sup>1,2</sup>, 王家松<sup>1,2\*</sup>, 魏双<sup>1,2</sup>, 郑智慷<sup>1,2</sup>, 吴良英<sup>1,2</sup>, 张楠<sup>1,2</sup>, 曾江萍<sup>1,2,3</sup>

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)

**摘要:** 钨钼矿石是重要的战略性矿产资源, 中国是钨钼矿的产出和消费大国, 准确、高效地分析钨钼及其共伴生的有益有害元素含量对钨钼矿的矿床评价和综合利用有重要意义。钨钼矿石中钨钼及伴生元素的分析目前主要采用酸溶和碱熔方式消解样品, 酸溶方式在处理高钨钼样品时无法克服水解问题, 过氧化钠、氢氧化钠等碱熔方式通常会引入大量碱金属, 不能完成钾钠的测定。本文建立了一种偏硼酸锂熔融, 盐酸 - 酒石酸超声浸取, 电感耦合等离子体发射光谱(ICP - OES)同时测定钨钼矿石中钨钼铜铝锌铝铁钙镁钛锰钾钠的方法。利用偏硼酸锂熔融的强解离作用使样品完全分解, 溶液除硼锂外不引入其他金属元素, 在盐酸提取液中加入酒石酸络合能够有效抑制钨钼水解, 经超声浸取加快了熔块溶解。实验优化了各元素的分析谱线和观测方式, 对熔剂用量以及仪器条件进行对比实验以获得最佳条件, 采用基体匹配法绘制标准曲线消除了基体效应的影响。标准曲线线性相关系数均大于 0.9990, 方法检出限为 1.34 ~ 46.2 μg/g, 标准物质测定结果的相对误差为 0.14% ~ 8.7%, 相对标准偏差(RSD, n = 10)为 1.4% ~ 7.6%。该方法能够准确、高效地完成钨钼矿石样品中多元素的同时测定。

**关键词:** 钨钼矿石; 偏硼酸锂熔融; 盐酸; 酒石酸; 电感耦合等离子体发射光谱法

**要点:**

- (1) 建立一种适用于钨钼矿中 13 种有用有益有害元素测定的方法。
- (2) 采用偏硼酸锂分解样品, 不引入碱金属, 实现了钾、钠等造岩元素与成矿元素的同时测定。
- (3) 使用盐酸浸取 - 酒石酸络合 - 超声波振荡提取熔块, 快速获取稳定的样品溶液。

**中图分类号:** O657.31; O614.612; O614.613      **文献标识码:** A

金属钨、钼具有优异的物理化学性质, 被广泛应用于冶金、船舶、航空航天和国防工业等行业, 使得钨钼矿石成为非常重要的战略矿产资源<sup>[1]</sup>。中国是钨钼资源生产和消费大国, 随着工业的蓬勃发展, 对钨钼资源的产出和需求与日俱增。钨的主要矿物

是白钨矿和黑钨矿, 钼的主要矿物为辉钼矿。钨、钼矿石中除了钨、钼外, 还含有铜铅锌铁钾钠钙等多种共伴生有益有害元素<sup>[2]</sup>, 铜铅锌铁等元素的含量对矿物综合回收利用有重要参考价值, 钾钠钙等主量元素的含量在矿物选冶过程中作为有害元素对矿物

收稿日期: 2021 - 03 - 19; 修回日期: 2021 - 06 - 23; 接受日期: 2021 - 07 - 28

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)”(DD20190472)

第一作者: 王力强, 工程师, 主要从事地质样品分析测试和方法研究。E-mail: 1046360046@qq.com。

通信作者: 王家松, 硕士, 高级工程师, 主要从事地质样品分析测试和方法研究。E-mail: 372516720@qq.com。

浮选工艺亦有较大影响<sup>[3]</sup>。建立一种能够准确、高效地测定钨钼矿石中钨钼及多种伴生元素的分析方法,对于矿床综合评价、矿物有效利用和地质学研究等相关领域具有重要意义<sup>[4-5]</sup>。

对于钨矿石和钼矿石中钨钼及其共(伴)生元素的测定,已有国家标准分析方法《钨矿石、钼矿石化学分析方法》(GB/T 14352—2010),以光度法测定钨钼,火焰原子吸收法(AAS)测定铜铅锌,化学方法测定铝铁等主量元素。近年来,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、X射线荧光光谱(XRF)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)等现代仪器设备在钨钼矿石分析测试中被大量应用。AAS法的线性范围窄且基体干扰大。ICP-MS法多用于微量元素、稀土元素和部分低含量主量元素分析<sup>[6-8]</sup>,当样品中钨钼含量较高时,仪器进样系统受到较为严重的污染而影响测定,且对铁、铝等高含量主量元素的测定效果不理想。XRF法应用于主次量元素的同时测定有较好的效果<sup>[9-11]</sup>,但仪器设备较为昂贵。ICP-OES法具有线性范围宽、精密度好、检测下限低等特点<sup>[12]</sup>,在冶金、矿产、化工等诸多行业的分析测试中应用广泛<sup>[13-15]</sup>。

钨钼矿石分析的常用前处理方式包括酸溶<sup>[16-17]</sup>和碱熔<sup>[18]</sup>。酸溶方式操作简便,适用于钨钼矿石中主微量元素的同时测定,但当钨含量较高时易发生钨溶解不完全、测定结果偏低的问题。碱熔方式对钨钼的解离效果较好,常用的熔剂主要有:过氧化钠、碳酸钠、氢氧化钠等<sup>[19-21]</sup>,但这类熔剂会引入大量碱金属元素,不能完成主量元素钾钠的同时测定。

本文在前人工作基础上,从样品处理和钨钼及共(伴)生元素同时测定两个方面出发,尝试利用偏硼酸锂熔融的强解离作用制样,针对钨、钼在酸性溶液易水解问题,在提取液中加入络合剂酒石酸使溶液稳定,样品溶液中除硼锂外不引入其他金属元素,借助ICP-OES完成钾钠等主量元素的同时测定。以基体匹配的方式消除基体干扰,优化ICP-OES工作条件以达到最佳仪器状态,建立了一种ICP-OES同时测定钨钼矿石中钨钼铜铅锌铁铝锰钙钡钾钠共13种元素的高效、准确的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

Optima 8300 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司),SCD 检测器,宝石

喷嘴十字交叉雾化器(耐高盐),Winlab32 操作软件。

仪器工作条件:射频发生器功率 1.3kW,冷却气(Ar)流速 12L/min,雾化气(Ar)流速 0.7L/min,辅助气(Ar)流速 0.2L/min,进样速度 1.0mL/min,进样时间 30s。

高纯氩气:质量分数大于 99.999%。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

钨钼铜铅锌铁铝钾钠钙钡钛锰单元素标准储备液:浓度均为 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,购自中国计量科学研究院。

盐酸:优级纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

酒石酸:分析纯,购自天津科密欧化学试剂有限公司。

无水偏硼酸锂(含水偏硼酸锂在 700 $^{\circ}\text{C}$ 脱水 2h 后待用):分析纯,购自天津大茂化学试剂有限公司。

去离子水:电阻率 $\geq 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

### 1.3 样品处理方法

以钨钼含量较高的钨矿石成分分析国家一级标准物质 GBW07241、钼矿石成分分析国家一级标准物质 GBW07238,以及河南洛阳栾川钨钼矿石实际样品(经碎样工序制备成粒度为 $\leq 74\mu\text{m}$ )为实验对象。

称取 0.1000g 样品于铂坩埚中,加入 0.5g 无水偏硼酸锂混匀,表面再覆盖一薄层无水偏硼酸锂,置于已升温至 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中熔融 15min,从马弗炉中取出坩埚冷却,放入已提前加入 25mL 20% 盐酸-0.25g 酒石酸的 100mL 烧杯中,将烧杯置于超声振荡器中,超声振荡溶解熔块后将溶液转移至 100mL 容量瓶中定容,随同样品做空白实验。

### 1.4 标准溶液系列的配制

使用各单元素标准储备溶液逐级稀释配制成钨钼(0、1、5、20、50、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),铜铅锌(0、0.1、0.5、2.5、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),铝铁钙(0、10、20、50、100、200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),镁钾钠(0、2、5、10、20、50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),钛锰(0、1、2、5、10、20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ )混合标准溶液系列。各标准溶液中分别加入 25mL 的 20% 盐酸-0.25g 酒石酸溶液匹配基体。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品处理方式的选择

如前所述,钨钼矿石分析常用的消解方式包括

酸溶法和碱熔法,对钨钼元素的分析,碱熔法更为常用。为考察两类方法对钨钼矿石样品的处理效果,选取钨钼含量较高的钼矿石成分分析国家一级标准物质 GBW07238 按下列4种方法进行了以下对比实验。

方法1: 0.1000g 样品 + 5mL 氢氟酸、7.5mL 盐酸、2.5mL 硝酸、2mL 高氯酸,于150℃敞口酸溶,200℃使白烟冒尽,5mL 50% 硝酸加热提取,定容至100mL。

方法2: 0.1000g 样品 + 0.5g 过氧化钠,于700℃熔融10min,50mL 20% 盐酸浸取,定容至100mL。

方法3: 0.1000g 样品 + 0.5g 过氧化钠,于700℃熔融10min,50mL 20% 盐酸 + 0.25g 酒石酸浸取,定容至100mL。

方法4: 0.1000g 样品 + 0.5g 无水偏硼酸锂,于1000℃熔融15min,25mL 20% 盐酸 + 0.25g 酒石酸超声振荡浸取,定容至100mL。

4种处理方法的测定结果列于表1。方法1敞口酸溶-硝酸提取和方法2过氧化钠碱熔-盐酸提取所得钨、钼测定结果偏低,这是由于钨、钼在酸性介质中易产生微溶的钨酸、钼酸沉淀,而ICP-OES的测定需要在酸性介质中进行,因此需采取措施增强溶液稳定性<sup>[22]</sup>。王蕾等<sup>[23]</sup>以封闭压力酸溶的方式使钨含量(0.22%)较高的钨矿石样品分解完全,并用氢氟酸-硝酸混合酸为介质使钨形成稳定的易溶解的六价配合物,运用耐氢氟酸进样系统ICP-OES仪器直接测定钨含量取得了较好的效果,封闭

酸溶用时20h,需使用耐氢氟酸进样系统,对设备要求较高。方法3过氧化钠碱熔,盐酸-酒石酸提取的测定结果准确。王凤等<sup>[24]</sup>采用过氧化钠碱熔,盐酸-柠檬酸提取测定钼矿石中的钨钼;林学辉等<sup>[25]</sup>采用过氧化钠碱熔,硝酸-酒石酸提取测定矿石中的高含量钨均取得较好的效果,说明络合剂的加入能够有效增强溶液的稳定性。方法4测定结果准确,说明偏硼酸锂可使钨钼矿分解完全,同时酒石酸能有效络合钨钼,得到稳定的待测溶液,且该方法中熔融-超声浸取过程用时3h左右,溶样效率较高。

门倩妮等<sup>[26]</sup>和冯晓军等<sup>[27]</sup>分别以偏硼酸锂熔融作为前处理方式对多金属矿和磷矿石进行多元分析,取得了很好的效果。偏硼酸锂熔融具有较强的解离作用,对难熔金属和主量元素等有较好的处理效果,其在处理样品过程中除硼、锂外不引入其他金属元素。本文以偏硼酸锂熔融,盐酸-酒石酸超声提取处理样品,偏硼酸锂熔融相较于过氧化钠、氢氧化钠等常规碱熔熔剂不引入待测元素钾钠,能够实现钨钼钾钠等元素的同时测定,酒石酸可与钨、钼生成配合物从而获得稳定的样品溶液,此方法适合钨钼矿石样品的多元素同时分析,可同时测定钨钼矿石中的钨钼铜铅锌铁铝钾钠钙镁锰钛。

### 2.2 ICP-OES 分析谱线和观测方式的选择

ICP-OES 测定过程中应综合考虑谱线信号强度、共存元素干扰、元素含量等因素选择分析谱线。钨的分析谱线常用:W 207.912nm、W 224.876nm、W 239.708nm。测定结果表明,W 207.912nm 和 W 224.876nm测定结果均较好,但 W 207.912nm 易

表1 国家标准物质 GBW07238 采用不同样品分解方式测定结果

Table 1 Analytical results of elements in GBW07238 dissolved with different digestion methods

元素	GBW07238 中各元素含量				
	标准值(%)	方法1 测定值(%)	方法2 测定值(%)	方法3 测定值(%)	方法4 测定值(%)
W	0.36 ± 0.03	0.30	0.31	0.35	0.37
Mo	1.51 ± 0.03	1.42	1.23	1.52	1.53
Cu	0.00936 ± 0.00123	0.0092	0.0097	0.0096	0.0095
Pb	0.00187 ± 0.00032	-	-	-	-
Zn	0.00655 ± 0.00112	0.0068	0.0070	0.0070	0.0071
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.46 ± 0.21	3.43	3.48	3.45	3.48
TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.34 ± 0.36	21.17	21.25	21.41	21.31
CaO	31.44 ± 0.36	31.30	31.57	31.49	31.37
MgO	0.86 ± 0.05	0.84	0.87	0.87	0.88
TiO <sub>2</sub>	0.13 ± 0.01	0.13	0.12	0.13	0.12
MnO	1.40 ± 0.07	1.43	1.37	1.42	1.39
K <sub>2</sub> O	0.046 ± 0.014	0.045	-	-	0.042
Na <sub>2</sub> O	0.075 ± 0.051	0.076	-	-	0.081

注:表中“-”表示无法检出。

受到 Zn 207.908nm 谱线的重叠干扰<sup>[28]</sup>,而 W 224.876nm 相较 W 207.912nm 共存元素干扰小且强度更高,本文选择 W 224.876nm 作为钨分析谱线。钼常用分析谱线有:Mo 202.030nm、Mo 203.845nm,两条谱线上机测定结果总体相同,基本没有共存谱线干扰,其中 Mo 202.030nm 谱线强度更高,选作本方法的分析谱线。针对钨钼矿石中钙含量通常较高的特点,选择低灵敏度的 Ca 317.933nm 作为分析谱线。钨钼矿石中钾钠含量通常较低,选用高灵敏线 K 766.490nm、Na 589.592nm。结合上机测定结果,选择灵敏度高共存元素干扰小的 Cu 324.752nm、Pb 220.353、Zn 213.857nm、Al 396.153nm、Fe 238.204nm、Mg 285.213nm、Ti 334.940nm、Mn 257.610nm 作为分析谱线。

ICP-OES 的观测方式有轴向和径向,轴向观测方式灵敏度高但受基体干扰更强,径向观测方式所受基体干扰小但灵敏度更低<sup>[29]</sup>,故应结合样品中的元素含量和基体干扰程度选择观测方式。本文方法中,钨钼铜铅锌钾钠选择轴向观测,铝铁钙镁钛锰用径向观测。

### 2.3 偏硼酸锂用量的优化和基体干扰的消除

在偏硼酸锂熔融制样过程中,熔剂用量过低无法使样品消解完全;用量过高会使样品溶液盐度增大,增加溶液黏度,影响雾化效率和中心管状态<sup>[30]</sup>。因此,固体熔剂的用量应严格控制,既要保证样品分解完全,又要最大程度地降低对测试的影响<sup>[31]</sup>。为考察熔剂用量的影响,分别以 3:1、5:1、7:1、10:1 的熔剂试样比以钼矿石成分分析国家一级标准物质 GBW07238 为实验对象进行试验。当熔剂-试样比

为 3:1 时肉眼可见样品只有部分熔融;当熔剂-试样比为 5:1、7:1、10:1 时可得到完全透明熔块,测定结果(表 2)准确,可见样品已消解完全。综合考虑控制熔剂用量以降低盐度和节省试剂,本文选择 5:1 作为方法的熔剂-试样比。

曹磊等<sup>[32]</sup>以 ICP-OES 测定土壤中的主次量元素,提出基体干扰对测定结果有很大影响,尤其是高含量元素受干扰更为明显,以标准物质与样品共同消解作为工作曲线可有效消除基体干扰。陈忠颖等<sup>[33]</sup>以基体加入方式匹配基体,测定高纯铁中多种元素取得了很好的测试效果,标准溶液进行基体匹配亦是一种比较简便、高效的消除基体效应方式。本文样品溶液的基体主要是偏硼酸锂和酒石酸,在 ICP-OES 测定过程中会产生一定的盐基体效应,分析元素的信号强度受到较大影响,雾化效率更低,针对这种情况,在标准溶液中加入与样品溶液等量的偏硼酸锂和盐酸-酒石酸,提取液测定结果准确,有效消除了基体效应。

### 2.4 仪器条件的优化

王雪平等<sup>[34]</sup>讨论了 ICP-OES 发生器功率对元素激发强度的影响,提出功率过高会使背景强度增大引起信噪比降低,功率过低会使原子蒸发和解离效果减弱<sup>[35]</sup>。本实验保持其他仪器参数不变,分别以 1100W、1200W、1300W、1400W、1500W 的功率对同一份样品溶液进行测定,对比测定结果可知,随着发生器功率的增大,元素信号强度明显增强,当功率为 1300W 时激发强度达到较高水平。考虑发生器功率过高会带来信噪比降低、降低炬管寿命等影响,选择 1300W 作为发生器功率。

表 2 国家标准物质 GBW07238 在不同熔剂-试样比条件下的测定结果

Table 2 Analytical results of elements in GBW07238 dissolved with different flux and sample ratio

元素	标准值(%)	GBW07238 各元素测定值(%)			
		剂样比 3:1	剂样比 5:1	剂样比 7:1	剂样比 10:1
W	0.36 ± 0.03	0.19	0.37	0.34	0.35
Mo	1.51 ± 0.03	0.86	1.53	1.48	1.46
Cu	0.00936 ± 0.00123	0.0061	0.0095	0.0091	0.0097
Pb	0.00187 ± 0.00032	-	-	-	-
Zn	0.00655 ± 0.00112	0.0038	0.0071	0.0061	0.0068
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.46 ± 0.21	2.08	3.48	3.43	3.41
TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.34 ± 0.36	13.56	21.31	21.25	21.37
CaO	31.44 ± 0.36	17.69	31.37	31.29	31.31
MgO	0.86 ± 0.05	0.48	0.88	0.85	0.85
TiO <sub>2</sub>	0.13 ± 0.01	0.071	0.12	0.13	0.12
MnO	1.40 ± 0.07	0.082	1.39	1.41	1.37
K <sub>2</sub> O	0.046 ± 0.014	0.028	0.042	0.042	0.044
Na <sub>2</sub> O	0.075 ± 0.051	0.043	0.081	0.082	0.074

偏硼酸锂熔融制样的溶液由于盐分的大量引入需使用高盐雾化器进行测样,高盐雾化器相较于石英雾化器雾化效果降低,因此提高雾化效率以维持较高的信号强度非常重要。严子心等<sup>[36]</sup>提出雾化气流速过低不能使溶液雾化完全,雾化气流速过高会使气溶胶在发生器中停留时间变短而引起信号强度变低。固定其他仪器条件,仅改变雾化气流速进行测定,当雾化气流速为0.7L/min时信号强度达到最高,说明雾化效率同样已达最高,因此选择0.7L/min作为雾化气流速。

进样速度过小无法使雾化效率最大化,过大则会加大溶液和泵管的损耗且会增加高盐溶液堵塞雾化器的风险<sup>[37]</sup>。保持其他仪器条件不变,仅改变进样速度进行测定,当进样速度为1.0mL/min时信号增强程度开始放缓,因此选择进样速度为1.0 mL/min。

## 2.5 分析方法评价

### 2.5.1 标准曲线和方法检出限

以元素质量浓度为横坐标、信号强度值为纵坐标,测定1.4节标准溶液,绘制标准曲线,各元素标准曲线相关系数大于0.9990(表3),满足分析要求。

在仪器最佳条件下连续测定全流程空白溶液11次,以3倍标准偏差计算方法各元素检出限为1.34~46.2 $\mu\text{g/g}$ (表3)。姜云军等<sup>[38]</sup>以氢氧化钠碱熔ICP-OES法测定钨钼矿石中的钨钼,方法检出限为11~15 $\mu\text{g/g}$ ;王小强等<sup>[39]</sup>以过氧化钠碱熔ICP-OES法测定多金属矿中的主次量元素,方法检出限为7~995 $\mu\text{g/g}$ 。碱熔法相较酸溶法引入的盐类较多,基体效应更大,所以检出限水平更高。本文

方法的检出限与姜云军等<sup>[38]</sup>碱熔方法的检出限基本处于同一水平,略优于王小强等<sup>[39]</sup>方法,能够满足钨钼矿石分析测试的需求。

表3 各元素的分析谱线、标准曲线与方法检出限

Table 3 Spectral line, calibration curve and detection limit of elements

元素	测定波长 (nm)	线性范围 ( $\mu\text{g/mL}$ )	相关系数	方法检出限 ( $\mu\text{g/g}$ )
W	224.876	1.0~100.0	0.9996	2.71
Mo	202.030	1.0~100.0	0.9998	4.67
Cu	324.752	0.1~10.0	0.9992	4.11
Pb	220.353	0.1~10.0	0.9991	7.27
Zn	213.857	0.1~10.0	0.9995	0.90
Al	396.153	10.0~200.0	0.9991	27.1
Fe	238.204	10.0~200.0	0.9996	38.9
Ca	317.933	10.0~200.0	0.9991	46.2
Mg	285.213	2.0~50.0	0.9992	19.6
Ti	334.940	1.0~20.0	0.9999	2.32
Mn	257.610	1.0~20.0	1.0000	1.34
K	766.490	2.0~50.0	0.9995	31.2
Na	589.592	2.0~50.0	0.9992	43.8

### 2.5.2 方法准确度和精密度

以钨矿石成分分析国家一级标准物质GBW07241、钼矿石成分分析国家一级标准物质GBW07238为验证样品,按照实验方法分别平行测定10份样品,计算方法相对误差和相对标准偏差(RSD)。方法各元素测定相对误差(主量元素以氧化物计)为0.14%~8.70%,RSD(主量元素以氧化物计)为1.4%~7.6%(表4)。张世龙等<sup>[40]</sup>以氢氧

表4 钨矿石和钼矿石标准物质测定结果

Table 4 Analytical results of tungsten ore and molybdenum ore certified references

元素	GBW07241(钨矿石)				GBW07238(钼矿石)			
	标准值 (%)	测定值 (%)	相对误差 (%)	RSD (%)	标准值 (%)	测定值 (%)	相对误差 (%)	RSD (%)
W	0.22 ± 0.02	0.23	4.50	1.8	0.36 ± 0.03	0.37	2.80	3.2
Mo	0.098 ± 0.006	0.104	6.10	6.8	1.51 ± 0.03	1.53	1.30	2.0
Cu	0.096 ± 0.004	0.098	2.10	1.4	0.00936 ± 0.00123	0.0095	1.50	5.4
Pb	0.00812 ± 0.00031	0.0087	7.10	7.6	0.00187 ± 0.00032	-	-	-
Zn	0.103 ± 0.008	0.100	2.90	2.6	0.00655 ± 0.00112	0.0071	8.4	4.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.15 ± 0.18	11.22	0.63	1.8	3.46 ± 0.21	3.48	0.58	2.2
TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.60 ± 0.07	5.58	0.36	1.5	21.34 ± 0.36	21.31	0.14	1.4
CaO	4.17 ± 0.08	4.15	0.48	1.7	31.44 ± 0.36	31.37	0.22	1.4
MgO	0.14 ± 0.01	0.13	7.10	2.8	0.86 ± 0.05	0.88	2.30	1.7
TiO <sub>2</sub>	0.044 ± 0.006	0.042	4.50	2.2	0.13 ± 0.01	0.12	7.70	2.1
MnO	0.090 ± 0.006	0.087	3.30	2.1	1.40 ± 0.07	1.39	0.71	1.5
K <sub>2</sub> O	1.58 ± 0.07	1.54	2.50	3.9	0.046 ± 0.014	0.042	8.70	3.5
Na <sub>2</sub> O	0.12 ± 0.01	0.11	8.30	3.4	0.075 ± 0.051	0.081	8.00	4.1

化钠-过氧化钠混合熔剂碱熔 ICP-OES 测定钨钼矿石中的铝铁钨钼,该方法的相对误差为 2.42% ~ 6.67%,RSD 为 0.5% ~ 5.1%。经比较,本文与前人方法基本处于同一水平,符合钨钼矿石分析的技术参数要求。

### 2.5.3 实际样品分析

分别采用光度法测定钨钼、AAS 法测定铜铅锌、敞口酸溶 ICP-OES 法测定钾钠铝铁等元素以及本文方法,对取自河南洛阳栾川钨钼矿石实际样品(经碎样工序制成粒度为  $\leq 74\mu\text{m}$ )进行测定。对比测定结果可知,不同方法测定结果的相对误差在 0.24% ~ 4.65% (表 5),说明本文方法能够准确测定钨钼矿石,相较传统方法也更加高效。

表5 方法结果对比

Table 5 Comparison of different methods

元素	相关分析方法	测定值 (%)	本文方法测定值 (%)	与相关方法的相对误差 (%)
W	光度法	0.93	0.94	0.53
Mo	光度法	0.67	0.65	1.52
Cu	AAS	0.091	0.084	4.00
Pb	AAS	0.034	0.037	4.23
Zn	AAS	0.045	0.041	4.65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ICP-OES	9.73	9.66	0.36
TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ICP-OES	8.41	8.45	0.24
CaO	ICP-OES	15.21	15.30	0.29
MgO	ICP-OES	2.36	2.41	1.05
TiO <sub>2</sub>	ICP-OES	0.17	0.16	3.03
MnO	ICP-OES	1.15	1.14	0.44
K <sub>2</sub> O	ICP-OES	0.75	0.73	1.35
Na <sub>2</sub> O	ICP-OES	0.42	0.44	2.33

## 3 结论

建立了一种偏硼酸锂熔融,盐酸-酒石酸超声浸取,ICP-OES 同时测定钨钼矿中钨钼铜铅锌铝铁钙镁钛锰钾钠的方法,利用偏硼酸锂熔融的强解离作用使样品分解完全,酒石酸络合抑制钨钼在酸性介质中的水解,相较常规碱熔熔剂,溶液中除锂铷外不引入其他金属元素,可同时完成钨钼钾钠等多元素的同时测定,确定以剂样比 5:1 熔样能够获得较好效果,以基体匹配方式消除基体干扰,在发生器功率 1300W、雾化气流速 0.7L/min、进样速度 1.0 mL/min 条件下,仪器达到最佳工作状态。实验中偏硼酸锂熔块超声浸取可考虑熔块骤冷淬裂以缩短处理时间,在以后的工作中可进一步优化。

本方法测定结果与传统方法基本一致,能够准确地分析钨钼矿石样品中钨钼铜铅锌铝铁钙镁钛锰

钾钠,且相较传统方法的效率更高,能够为钨钼矿石评价及综合利用提供技术支撑。

## 4 参考文献

- [1] 孙伟,卫召,韩海生,等.钨矿浮选化学及其实践[J].金属矿山,2021(1):24-41.  
Sun W, Wei Z, Han H S, et al. Flotation chemistry of tungsten ore and its practice[J]. Metal Mine, 2021(1): 24-41.
- [2] 《岩石矿物分析》编委会.岩石矿物分析(第四版第三分册)[M].北京:地质出版社,2011:317-319,338-340.  
The editorial committee of 《Rock and mineral analysis》. Rock and mineral analysis (The fourth edition: Vol. III) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 317-319, 338-340.
- [3] Padmasubashini V, Ganguly M K, Satyanarayana K, et al. Determination of tungsten in niobium-tantalum, vanadium and molybdenum bearing geological samples using derivative spectrophotometry and ICP-AES[J]. Talanta, 1999, 50(3): 669-676.
- [4] Sheng J F, Liu L J, Wang D H, et al. Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Resource Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, China University of Geosciences, Changjiang University, College of Earth Science, Jilin University. A preliminary review of metallogenic regularity of tungsten deposits in China[J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 2015, 89(4): 1359-1374.
- [5] Chen X Y, Guo F L, Chen Q, et al. Leaching tungsten and rare earth elements from scheelite through H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mixed acid decomposition[J]. Minerals Engineering, 2020, 156: 106526.
- [6] 刘宇,魏双.高压消解-电感耦合等离子体质谱法测定钨钼矿石中钨钼含量[J].地质调查与研究,2018, 41(3): 74-76.  
Liu Y, Wei S. Determination of niobium and tantalum content in Nb-Ta ore by high pressure digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Geological Survey and Research, 2018, 41(3): 74-76.
- [7] Qin J X, Zheng S, Mao Y H, et al. Carboxyl-functionalized hollow polymer microspheres for detection of trace metal elements in complex food matrixes by ICP-MS assisted with solid-phase extraction[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 208: 111729.
- [8] Cobelo-García A, Mulyani M E, Schfer J. Ultra-trace interference-free analysis of palladium in natural waters by ICP-MS after on-line matrix separation and pre-

- concentration[J]. *Talanta*, 2021, 232: 122289.
- [9] 方蓬达, 张莉娟, 王家松, 等. 熔融制样 - 波长色散 X 射线荧光光谱法同时测定砂岩型铀矿中主量及铀、钍成分[J]. *地质调查与研究*, 2021, 44(1): 35-39.
- [10] 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.
- [11] Zhang J, Zeng Y J, Slatt R. XRF (X-ray fluorescence) applied to characterization of unconventional Woodford Shale (Devonian, U. S. A.) lateral well heterogeneity[J]. *Fuel*, 2019, 254: 115565.
- [12] 孙爽. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术的应用进展[J]. *世界有色金属*, 2017(23): 233-235.
- Sun S. Progress in application of inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy [J]. *World Nonferrous Metals*, 2017(23): 233-235.
- [13] Vyacheslavov A V, Tsepikova V V, Titova A D, et al. Development of a technique for analysis of tungsten-containing sludge using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) [J]. *Inorganic Materials*, 2020, 56(14): 1369-1373.
- [14] 王力强, 魏双, 王家松, 等. 敞口酸溶 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定多金属矿中的铝锰钾钠钙镁硫[J]. *地质调查与研究*, 2019, 42(4): 259-262.
- Wang L Q, Wei S, Wang J S, et al. Determination of Al, Mn, K, Na, Ca, Mg, S in polymetallic ores by open acid solution - inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. *Geological Survey and Research*, 2019, 42(4): 259-262.
- [15] Mounteney I, Burton A K, Farrant A R, et al. Heavy mineral analysis by ICP-AES a tool to aid sediment provenancing[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 184: 1-10.
- [16] 高小飞, 倪文山, 毛香菊, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定钨钼矿中锆[J]. *冶金分析*, 2018, 38(8): 37-42.
- Gao X F, Ni W S, Mao X J, et al. Determination of germanium in tungsten molybdenum ore by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(8): 37-42.
- [17] 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[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 tungsten ore and tin ore with open acid digestion by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(3): 321-326.
- [18] 蒋常菊, 范志平, 雷占昌, 等. ICP-MS 法同时测定青海省柴北缘某地区多金属矿石中的钨锡[J]. *黄金*, 2017, 38(8): 76-79.
- Jiang C J, Fan Z P, Lei Z C, et al. Simultaneous determination of tungsten and tin in a polymetallic ore from a region in the northern margin of Qaidam Basin in Qinghai Province by ICP-MS[J]. *Gold*, 2017, 38(8): 76-79.
- [19] 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.
- [20] 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钼钨锡[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.
- [21] 高小飞, 肖芳, 姚明星, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钡精矿中钡、钨的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2017, 53(7): 771-774.
- Gao X F, Xiao F, Yao M X, et al. ICP-AES determination of barium and tungsten in barium concentrate[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2017, 53(7): 771-774.
- [22] 刘正红, 高振广, 陈永红, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定矿石中的钨钼[J]. *黄金*, 2019, 40(6): 82-84.
- Liu Z H, Gao Z G, Chen Y H, et al. Determination of tungsten and molybdenum in ores by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry [J]. *Gold*, 2019,

- 40(6):82-84.
- [23] 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.
- [24] 王凤,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 ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(6):53-56.
- [25] 林学辉,辛文彩,徐磊. 过氧化钠熔融-电感耦合等离子体发射光谱法快速测定稀散元素矿石中高含量钨[J]. 分析试验室, 2018,37(11):1324-1326.
- Lin X H, Xin W C, Xu L. Rapid determination of tungsten scattered element mineral by ICP-AES with sodium peroxide alkali fusion[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory* [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2018, 37(11):1324-1326.
- [26] 门倩妮,沈平,甘黎明,等. 敞开酸溶和偏硼酸锂碱熔 ICP-MS 法测定多金属矿中的稀土元素及铌钽铅铪[J]. 岩矿测试, 2020,39(1):59-67.
- Men Q N, Shen P, Gan L M, et al. Determination of rare earth elements and Nb, Ta, Zr, Hf in polymetallic mineral survey samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry coupled with open acid dissolution and lithium metaborate alkali fusion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(1):59-67.
- [27] 冯晓军,姜威,薛菁,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定磷矿中12种组分[J]. 冶金分析, 2017,37(5):53-58.
- Feng X J, Jiang W, Xue J, et al. Simultaneous determination of twelve elements in phosphate ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(5):53-58.
- [28] 吕振生,赵庆令,李清彩,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨矿石中8种成分[J]. 冶金分析, 2010,30(9):47-50.
- Lv Z S, Zhao Q L, Li Q C, et al. Determination of eight components in tungsten ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, 30(9):47-50.
- [29] 龙光花,梅毅,杨加强,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定湿法磷酸中8种元素[J]. 冶金分析, 2017,37(6):55-60.
- Long G H, Mei Y, Yang J Q, et al. Determination of eight elements in wet-process phosphoric acid by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(6):55-60.
- [30] 龚琦. 对电感耦合等离子体发射光谱法中一些问题的认识[J]. 冶金分析, 2018,38(9):31-35.
- Gong Q. Understanding of some issues about inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(9):31-35.
- [31] 王树英,左文家,郭雅尘,等. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定石灰石中5种氧化物含量[J]. 中国无机分析化学, 2019,9(3):17-22.
- Wang S Y, Zuo W J, Guo Y C, et al. Determination of five oxides in limestone by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2019, 9(3):17-22.
- [32] 曹磊,陈微微,高孝礼,等. 基体干扰对 ICP-AES 分析土壤样品中主、微量元素的影响研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016,36(7):2260-2265.
- Cao L, Chen W W, Gao X L, et al. Research on the matrix interference on major and minor elements in soil samples with ICP-AES[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(7):2260-2265.
- [33] 陈忠颖,刘巍,郭颖. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯铁中21种元素时的基体效应[J]. 理化检验(化学分册), 2017,53(12):1416-1418.
- Chen Z Y, Liu W, Guo Y. Matrix effect in the ICP-MS determination of 21 elements in high purity iron[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2017, 53(12):1416-1418.
- [34] 王雪平,闫凯. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定污水中的总磷[J]. 理化检验(化学分册), 2017,53(3):295-298.
- Wang X P, Yan K. Determination of total phosphorus in sewages by ICP-AES[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2017, 53(3):295-298.
- [35] 李清彩,赵庆令,荀红梅. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定多金属矿石中砷镉铟硫铋[J]. 冶金分析, 2015,35(2):61-64.
- Li Q C, Zhao Q L, Xun H M, et al. Determination of arsenic, cadmium, indium, sulfur and antimony in polymetallic ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(2):61-64.
- [36] 严子心,曲景奎,余志辉,等. 多谱线拟合-电感耦合

- 等离子体原子发射光谱法测定高纯镍中痕量钴[J]. 分析化学, 2019, 47(3): 423-428.
- Yan Z X, Qu J K, Yu Z H, et al. Multi-spectral fitting-determination of trace cobalt in high purity nickel by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(3): 423-428.
- [37] 刘佳, 刘冰冰, 韩梅, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定水中总磷的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(6): 1880-1883.
- Liu J, Liu B B, Han M, et al. Methodology research for determination of total phosphorus in water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(6): 1880-1883.
- [38] 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 molybdenum ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry combined with alkali fusion and separation using ion exchange resin [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54(9): 1030-1034.
- [39] 王小强, 夏辉, 秦九红, 等. 过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定多金属矿中的锡钨钛等主次量成分[J]. 岩矿测试, 2017, 36(1): 52-58.
- Wang X Q, Xia H, Qin J H, et al. Determination of Sn, W, Ti and other elements in polymetallic ore by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with sodium peroxide fusion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1): 52-58.
- [40] 张世龙, 黄启华, 胡小明, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨矿石中硅、铁、铝、钛、钨、锡和钼的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2016, 52(10): 1237-1240.
- Zhang S L, Huang Q H, Hu X M, et al. ICP-AES determination of Si, Fe, Al, Ti, W, Sn and Mo in tungsten ores [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2016, 52(10): 1237-1240.

## Determination of W, Mo and 11 Other Elements in Tungsten - Molybdenum Ores by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry with Lithium Metaborate Fusion

WANG Li-qiang<sup>1,2</sup>, WANG Jia-song<sup>1,2\*</sup>, WEI Shuang<sup>1,2</sup>, ZHENG Zhi-kang<sup>1,2</sup>,  
WU Liang-ying<sup>1,2</sup>, ZHANG Nan<sup>1,2</sup>, ZENG Jiang-ping<sup>1,2,3</sup>

- (1. Tianjin Centre of Geological Survey, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;
2. North China Centre for Geoscience Innovation, Tianjin 300170, China;
3. Key Laboratory of Geological Environment of Muddy Coastal Zone, China Geological Survey, Tianjin 300170, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) A method for the determination of 13 useful, beneficial and harmful elements in tungsten and molybdenum ores was established.
- (2) Using lithium metaborate to decompose samples without introducing alkali metals, the simultaneous determination of K, Na and other rock-forming elements and ore-forming elements can be realized.
- (3) Hydrochloric acid extraction-tartaric acid complexation-ultrasonic oscillation was used to extract frit and to obtain a stable sample solution quickly.

**ABSTRACT**

**BACKGROUND:** Tungsten molybdenum ores are strategic mineral resources. China is a large producer and consumer of tungsten and molybdenum ore. Accurate and efficient analysis of tungsten and molybdenum and its associated beneficial and harmful elements is of great significance for the evaluation and comprehensive utilization of tungsten and molybdenum ore deposits. Acid dissolution and alkali fusion are the general digestion methods in tungsten molybdenum ore analysis. However, the acid solution method cannot be used to overcome the hydrolysis problem when treating samples with high content of tungsten and molybdenum, whereas the alkali fusion method such as sodium peroxide and sodium hydroxide usually introduces a large content of alkali metals, so the determination of potassium and sodium cannot be finished.

**OBJECTIVES:** To find an efficient method for the determination of tungsten, molybdenum and 11 other elements in tungsten molybdenum ore.

**METHODS:** Lithium metaborate melting - tartaric acid ultrasonic leaching and inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP - OES) was used for the simultaneous determination of tungsten, molybdenum, copper, lead, zinc, aluminum, iron, calcium, magnesium, titanium, manganese, potassium and sodium in tungsten - molybdenum ore. The sample was completely digested by lithium metaborate fusion. No other elements were introduced except for B and Li. Tartaric acid was used to inhibit the hydrolysis of tungsten and molybdenum. Ultrasonic leaching speeds up the dissolution of the frit.

**RESULTS:** The experiment optimized the analysis spectrum and observation method of each element, compared the amount of flux and instrument conditions to obtain the best conditions, and used the matrix matching method to draw a standard curve to eliminate the influence of the matrix effect. The linear correlation coefficient of the standard curve of each element was greater than 0.9990, the detection limit of the method was 1.34 - 46.2  $\mu\text{g/g}$ , the relative error of measured results was 0.14% - 8.7%, the relative standard deviation (RSD,  $n = 10$ ) of the measured results was 1.4% - 7.6%.

**CONCLUSIONS:** This method can accurately and efficiently complete the simultaneous determination of multiple elements in tungsten and molybdenum ore samples.

**KEY WORDS:** tungsten - molybdenum ore; lithium metaborate fusion; hydrochloric acid; tartaric acid; inductively coupled plasma - optical emission spectrometry