

# 酸溶分解试样、酸介质电感耦合等离子体发射光谱 测定岩石矿物中的钨

冯 勇,吴丽琨,黄立伟

(中国地质科学院矿产综合利用研究所,成都 四川 610041)

**摘要:**巧妙地使用酸溶分解岩石矿物试样,利用草酸作络合剂避免了钨酸析出,有效地解决了钨矿经酸溶分解后在酸性溶液的溶解问题。直接在酸性介质中用电感耦合等离子体发射光谱测定岩石矿物中的钨。达到了在酸性介质中使用 ICP-AES 测定岩石矿物中微量钨(0.00xx%)及常量钨(x.xx%)的目的。在本方法所使用的酸性介质中,WO<sub>3</sub> 工作曲线 0.00mg/L、1.00mg/L、10.00mg/L、50.00mg/L,线性关系良好,相关系数(0.9999-1.0000),与国家级标准物质分析结果吻合,方法检出限 3.4 ug/g,方法精密度(LSD)小于 5.0%。试验结果表明,该方法样品预处理时间短、操作简便、分析稳定性好,适合地质普查样、选矿流程样等大批量样品分析测试。该方法已在选矿流程样品分析中使用。

**关键词:**ICP-AES;酸溶分解试样;酸性介质;钨

**中图分类号:**0657 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2012)06-0060-03

岩石矿物中的钨主要存在于高硅质岩石中,它们主要由:钨铁矿、钨锰铁矿、钨锰矿、钨酸钙矿以及钨铅矿、辉钨矿、钨华等 20 余种形式存在。岩石矿物中钨的测定,传统的分析方法主要为重量法、比色法和极谱分析法等。利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测定钨近些年已有一些报道,通常是用碱溶分解试样,经过一定比例稀释后将钠盐控制在相对低浓度后再用(ICP)测定。或者酸溶分解试样后,加氢氧化钠碱化处理使钨溶解后再进行(ICP)测定。此方法的主要弊端为:钨在酸性溶液中的溶解度极低(形成钨酸沉淀);等离子体发射光谱不宜使用碱性溶液来测定。

如果能够解决钨在酸性溶液中大量溶解问题,无疑将给等离子体发射光谱法测定钨带来极大的方便。本文研究利用酸溶分解岩石矿物试样,直接在酸性介质中用等离子体发射光谱测定岩石矿物中的钨。实现了岩石矿物中微量钨(0.00xx%)及常量钨(x.xx%)皆能适宜的意图。该方法不仅测定含量范围跨度大,而且操作简便。由于只采用了酸溶分解样,人为干扰因素少,为后续的仪器测定提供了有利的条件,分析测试表明,该方法对于常量的钨及微量的钨的测定皆具有较高准确度和精密度。并且,该方法所需的实验器皿简单、样品预处理时间短,分析稳定性好,适合地质普查样、选矿流程样等

大批量样品的分析测试。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器设备及工作条件

仪器型号:美国 PE-全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪 5300V;观测方式:横向;积分时间 15s;延迟读数时间 20s;冲洗时间 15s;等离子气流量(Ar)15 L/min;辅助气流量(Ar)0.2 L/min;雾化器流量(Ar)0.8 L/min;分析线对:207.912nm,224.816nm,239.708nm

### 1.2 标准及试剂

#### 1.2.1 试剂

三氧化钨(高纯),氢氧化钠(二级),硫酸(二级),硝酸(二级),氢氟酸(二级),高氯酸(二级),草酸(二级)。

#### 1.2.2 钨标准储备液

$\rho(\text{WO}_3) = 1000\text{mg/L}$ :称取预先于 500℃ 的马弗炉灼烧 1h,并已于干燥器中冷却的高纯 WO<sub>3</sub> 1.0000g,置于 300mL 烧杯中,加入 25g/L NaOH 100mL 于电热板上溶解,移入 1000mL 容量瓶中,用 25g/L NaOH 定容摇匀备用。(注:此标准储备液的制备法为目前大多数实验室惯用方法,为方便起见,本方法仍沿用此法,使用过程中标准系列经过稀释酸化处理,钠离子的少量存在不影响测定)。

### 1.2.3 草酸溶液

称取 $[(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]50\text{g}$ 于300mL烧杯中,加蒸馏水约200mL于电炉上加热溶解,冷却、稀释至500mL。备用。

### 1.3 标准曲线

#### 1.3.1 标准 I

$\rho(\text{W})=50.00\text{ mg/L}$ :准确分取1.2.2三氧化钨标准储备液5.00mL于100mL容量瓶中,加入硝酸2mL,加入1.2.3草酸溶液10mL,用蒸馏水稀释至刻度摇匀。

#### 1.3.2 标准 II

$\rho(\text{W})=10.00\text{ mg/L}$ :准确分取1.3.1标准 I 20mL于100mL容量瓶中,加入硝酸2mL,加入1.2.3草酸溶液10mL,用蒸馏水稀释至刻度摇匀。

#### 1.3.3 标准 III

$\rho(\text{W})=1.00\text{ mg/L}$ :准确分取1.3.2标准 II 10mL于100mL容量瓶中,加入硝酸2mL,加入1.2.3草酸溶液10mL,用蒸馏水稀释至刻度摇匀。

#### 1.3.4 标准空白

在100mL容量瓶中,加入硝酸2mL,加入1.2.3草酸溶液10mL,用蒸馏水稀释至刻度摇匀。

### 1.4 分析步骤

#### 1.4.1 样品处理

根据不同样品的含量,称取0.1000~1.0000g试样于聚四氟乙烯烧杯中,加入硝酸10mL(不加水润湿,硝酸沿杯壁冲洗加入),于高温电热板上煮沸10min,加氢氟酸10mL,高氯酸1mL,硫酸2mL(1+1)。于电热板上高温溶解样品,待样品完全分解并蒸发至湿盐状,取下冷却,加入硝酸2mL,制备草酸溶液10mL(视称样量及定容体积而定,控制酸度为2%,草酸为1.0%)。对于钨品位过高的样品,需提高络合剂的加入量,稀释后的待测溶液草酸量与标准接近即可)。用蒸馏水冲洗杯壁并加入适量蒸馏水,于电热板煮沸溶解盐类,取下冷却,冲入(25~100)mL容量瓶中定容摇匀。同时做空白溶液。

#### 1.4.2 测定

选择分析线207.912nm。

标准曲线的绘制:按顺序标准空白、标准 III、标准 II、标准 I 测定建立标准曲线。

样品测定:将处理好的样品直接测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析谱线的选择

试验表明:由于该方法采用酸溶分解试样,没有引入复杂干扰机体,因此对谱线的选择无过高要求,

从实际分析结果显示:207.912nm、224.816nm、239.708nm三条分析线的测定结果基本一致,207.912nm对大多数样品而言干扰较小,最终选择207.912nm为测定分析线。

### 2.2 样品预处理

通过对国家级标样、选矿流程样品以及地质普查样品试验表明:钨矿石在经过酸溶分解后,在有硝酸(2%~10%)存在下加入适量的草酸皆能够使钨完全进入溶液。国家级标样分析结果见表1。

表1 国家级标样分析结果

Table 1 Analysis results of national standard samples

样品	标准值 $\omega(\text{w})/10^{-2}$	测定值 $\omega(\text{w})/10^{-2}$		
GBW07240	0.015	0.016	0.015	0.016
GBW07241	0.22	0.21	0.22	0.22
GBW07284	3.66	3.67	3.60	3.57

### 2.3 测定介质的选择

表2 加入草酸后钨的溶解度

Table 2 Solubility of tungsten after being added to oxalic acid

钨标准加入量/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	硝酸加入量/mL	草酸溶液加入量/mL	钨测定值/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	钨的回收率/%
50	10	0.0	2.744	5.488
50	10	1.0	23.2	46.4
50	10	2.0	47.63	95.26
50	10	4.0	50.2	100.4
50	10	6.0	51.00	102.0
50	10	8.0	50.32	100.64
50	10	10.0	49.95	99.9

钨在酸性介质中溶解度极低,通过实验显示:常温下2%的硝酸介质中,钨的最大浓度仅为2.5mg/L左右,加入草酸后钨的溶解度得到明显改善,结果见表2。

从表2可看出,当草酸溶液加入量达到4.0mL时钨在2%硝酸介质中就可以完全溶解。就通常而言酸溶分解的试样,2%的酸性介质即能完全溶解普通盐类,因此,我们选择(2%的硝酸+1.0%的草酸)作为测定介质。实验证明,效果相当理想。

### 2.4 方法检出限

表3 方法检出限结果

Table 3 Results of method detection limit

试剂空白测定值/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	平均值/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	标准偏差(S)	检出限(LD)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
0.046	0.043	0.057	
0.067	0.083	0.053	
0.005	0.064	0.013	0.435
0.031	0.032	0.028	0.023

仪器在较佳条件下,建立 $\text{WO}_3$ 工作曲线,0.00

mg/L、1.00 mg/L、10.00 mg/L、50.00 mg/L。线性关系良好,相关系数(0.9999-1.0000)按分析步骤做 12 份试剂空白,以 3 倍标准偏差及 50 倍稀释倍数计算检出限。结果见表 3

2.5 精密度与准确度

表 4 准确度计算结果

Table 4 Results of accuracy calculation

样品编号 及标准值 $\omega(W)/10^{-6}$	测定值			平均值	RSD	相对误差
	$\omega(W)/10^{-6}$	$\omega(W)/10^{-6}$	$\omega(W)/10^{-6}$	$\omega(W)/10^{-6}$	/%	RE/%
GBW07154 (16.4)	17.5 16.5	16.8 15.5	16.4 15.4	16.35	4.9	0.3
GBW07240 (150)	164 152	159 150	158 149	155	3.8	3.6
GBW07281 (680)	689 681	688 675	682 674	682	0.9	0.2
GBW07241 (2200)	1953 2211	2105 2212	2206 2215	2150	4.9	2.3

表 5 精密度计算结果

Table 5 Results of accuracy calculation

样品编号 及标准值 $\omega(W)/10^{-2}$	测定值			平均值	RSD	相对误差
	$\omega(W)/10^{-2}$	$\omega(W)/10^{-2}$	$\omega(W)/10^{-2}$	$\omega(W)/10^{-2}$	/%	RE/%
GBW07284 (3.66)	3.46 3.67	3.57 3.68	3.60 3.68	3.61	2.4	1.4

选国家及标样 GBW07154、GBW07240、GBW07281、GBW07241、GBW07284,按分析步骤每

个样同步做 6 份,测定结果计算其准确度和精密度列于表 4 和表 5。从表 4 和表 5 可以看出本方法可满足测定要求。

3 结 语

试验证明,根据国标样品测试,这些样品涉及钨矿类型中钨铋矿、铜铅锌多金属矿、水系沉积物等硅酸盐矿可以被酸溶分解,在酸性介质中加入草酸作为络合剂可使钨完全溶解。酸性介质中用 ICP-AES 测定钨可行,该方法具有较强的实用性。

参考文献:

[1]尹明,李家熙.《岩石矿物分析》(第四版)[M].北京:地质出版社,2011.  
 [2]辛仁轩.等离子体发射光谱分析[M].北京:化学工业出版社,2005.158.  
 [3]陈海岚.等离子发射光谱法测定钒铁中的铜、硅、铝、磷、铬、镍、钨、锰[J].化学世界,2000(9):488-489.  
 [4]刁憬平,秦宗兴,高银香.电感耦合等离子体发射光谱法测定钨矿中的钨[J].化学工程与装备,2011(7):180-181.  
 [5]张宁.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定矿石中的钨钼[J].冶金分析,2010,30(10):25-28.  
 [6]赵朝辉,雷勇,易建春.ICP-MS 同时测定地球化学样品中的铋钨[J].矿产综合利用,2011(6):38-40.  
 [7]赵朝辉,雷勇,易建春.微波消解/ICP-MS 同时测定酱油中 Pb 和 Cd[J].矿产综合利用,2011(2):47-48.

Determination of Tungsten in the Rock Minerals by Decomposition of Samples Using Acid Dissolution and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Acidic Medium

FENG Yong, WU Li-kun, HUANG Li-wei

(Institute of Comprehensive Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chendu, Sichuan, China)

**Abstract:** The problem of dissolution of tungsten ore in the acid solution after acid dissolution was effectively solved by using acid dissolution to decompose rock mineral samples and using oxalic acid as complexing agent, which can avoid the precipitation of tungsten acid. In the acid medium inductively coupled plasma mass spectrometry was used to determine the tungsten in the rock minerals, the aim of determination of the minimum tungsten (0.00xx%) and the constant tungsten (x.xx%) by ICP-AES was reached. In this method when the acid medium was used, the  $WO_3$  working curve of 0.00mg/L, 1.00mg/L, 10.00mg/L and 50.00mg/L is excellent, the correlation coefficient coincides with the national standard material analysis result, the method detection limit is 3.4  $\mu\text{g/g}$  and the LSD is less than 5.0%. The results showed that this method has the characteristics that the time for pretreating samples is short, the operation is simple and analysis stability is good, which fits for the geological survey and beneficiation flowsheet samples. This method has been used in the analysis of beneficiation flowsheet samples.

**Key words:** ICP-AES; Acid dissolution decomposition samples; Acid medium