

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 Ming - ming, YANG Ping, LEI - Yong, 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. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202103050032]

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

党铭铭¹, 杨萍^{1*}, 雷勇², 温智敏², 张碧兰²

(1. 湖南有色金属职业技术学院资源环境系, 湖南 株洲 412000;

2. 湖南柿竹园有色金属有限责任公司质量检测中心, 湖南 郴州 423037)

摘要: 当前多金属伴生矿中钨钼铋元素的测定方法主要是传统的硫氰酸钾比色法和 EDTA 容量法, 均为单元素分析, 操作过程繁琐, 分析效率低, 检测周期长, 难以满足大批量样品简便、快速的分析要求。本文改进了传统的单元素分析法, 对比了盐酸 - 磷酸 - 高氯酸 - 硝酸四酸和盐酸 - 硝酸 - 高氯酸三酸两种消解体系, 并结合电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - OES), 建立了一种同时测定多金属伴生矿中钨、钼、铋的快速分析法。结果表明: 合理引入磷酸的四酸消解法对样品的消解更为彻底, 钨、钼、铋的测定结果准确度更高, 各元素测定值和标准值的相对误差介于 -5.36% ~ -1.39%, 精密度较高(RSD ≤ 4.18%), 方法检出限介于 0.0027% ~ 0.0037%。本方法应用于分析湖南郴州某地区多金属伴生矿实际样品, 各元素加标回收率介于 95.0% ~ 103.0%, 各项技术指标均优于三酸消解法。本方法提高了分析效率, 结果准确可靠, 适用于多金属伴生矿样品中钨钼铋及其他主次量元素的批量检测。

关键词: 多金属伴生矿; 四酸消解; 三酸消解; 电感耦合等离子体发射光谱法; 钨; 钼; 铋

要点:

(1) 改进了传统的单元素分析法, 采用敞开酸溶消解结合 ICP - OES 同时测定样品中钨钼铋。

(2) 采用盐酸 - 磷酸 - 高氯酸 - 硝酸四酸消解法, 对矿物样品的消解更为彻底。

(3) 本方法极大地提高了分析效率, 且准确可靠, 适合多元素矿样批量检测。

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

中国的钨、钼及铋资源丰富, 但其矿品多属于多金属矿, 其特点是共(伴)生组分多, 开发利用价值大, 伴生矿品位低, 种类繁多, 其资源利用率不高^[1-2]。因此, 避免元素之间的干扰, 建立快速、准确地同时测定多金属伴生矿中的主次量元素的分析方法对于综合开发利用多金属伴生矿资源具有重要意义^[1]。

在传统的有色金属伴生矿分析方法中, 对钨、

钼、铋元素的分析常单项进行, 其中钨常采用光度法^[3-4]和重量法^[5], 钼采用光度法^[6-9]、重量法^[10]和原子吸收光谱法^[11-12], 铋采用 EDTA 滴定法^[13]和光度法^[14]。重量法因沉淀中会同时夹杂多种其他干扰元素, 影响测定结果, 且要进行灰化、灼烧等多步操作, 较为费时; 光度法虽准确性和重现性较高, 但测定中使用的硫氰酸盐其毒性大, 对环境造成二次污染; EDTA 容量法一般只适用常量分析, 不适

收稿日期: 2021 - 03 - 05; 修回日期: 2021 - 04 - 23; 接受日期: 2021 - 05 - 17

基金项目: 2018 年湖南省有色金属管理局直属单位转型发展项目

第一作者: 党铭铭, 硕士, 讲师, 主要从事有机合成、新材料合成及分析检测研究。E - mail: dangmm1985@163.com。

通信作者: 杨萍, 讲师, 主要从事环境检测和金属分析工作。E - mail: 2424705729@qq.com。

合低含量样品的分析。另外,单元素测定需要多次溶样,操作过程繁琐,且效率低,分析周期长。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)具有灵敏度高、检出限低、精密度好、线性范围广、多元素同时测定等优点^[15-20],特别适用于锑矿石^[21]、锆矿石^[22]、铁矿石^[23]、钨矿石^[24]、钒矿石^[25]及铋矿石^[26]等基体复杂的多金属矿样多元素的同时检测。ICP-OES测定矿样前处理方法主要有碱熔法^[27-29]、微波消解法^[30-31]和敞开酸溶法^[32-36]等。其中碱熔法能够完全分解样品,但会引入大量碱金属离子,造成溶液盐度高,测定中的稳定性差,且其工序繁琐,流程长,易产生基体干扰和堵塞仪器进样系统。微波消解法因一次处理的样品比较有限,不适合批量分析。用敞开酸溶法消解样品,操作简便,易于流程化,主要困难在于易造成待测元素损失或溶解不完全。张世龙等^[37]以盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸敞开酸溶体系处理多金属矿石,样品中造岩元素及硅酸盐相的痕量元素均能得到有效的溶解,结合ICP-OES测定同时多金属矿样品中铁铜铅锌砷锑钼和镉含量,其精密度、准确度好,操作方便快捷,但钼属样品中的次量元素,且钼的线性关系不是很理想。刘正红等^[38]采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸分解矿石,草酸-盐酸溶液浸出钨,ICP-OES法同时测定钨钼,准确度和精密度良好,但缺少回收率试验,且基体和元素之间干扰不同,没有同时测定铋元素。

本文试验了盐酸-磷酸-高氯酸-硝酸四酸消解法和盐酸-硝酸-高氯酸三酸消解法,以期改善基体效应的影响和光谱干扰,通过对比在混合酸中引入磷酸前后对样品的消解效果,认为四酸消解法能更彻底地溶解样品,且在精密度和准确度更具优势,从而建立了简便、快速、准确的四酸敞开消解ICP-OES测定多金属伴生矿中钨、钼、铋的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

6000型双向电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,美国ThermoFisher公司)。主要工作参数为:射频功率1150W,辅助气流速0.5L/min,蠕动泵转速50r/min,雾化气流速0.5L/min,垂直观测高度12mm,冲洗时间30s,载气压强0.25MPa,积分时间长波5s,短波15s,读数次数为3次。

1.2 标准溶液和主要试剂

单元素标准储备溶液:钨标准储备溶液、钼标准储备溶液、铋标准储备溶液,浓度均为1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。

钨、钼、铋混合标准溶液的配制:分别按比例移取上述钨、钼、铋标准储备溶液于100mL容量瓶中,加10mL盐酸,用一级去离子水稀释定容。钨、钼、铋混合标准溶液的系列组成具体如下:钨配制成0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准系列;钼配制成0.00、0.05、0.40、0.80、1.20、1.60、2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准系列;铋配制成0.00、0.10、0.30、0.90、1.50、2.00、4.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准系列。

盐酸、磷酸、硝酸、高氯酸:均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。氨水:优级纯,购自西陇科学股份有限公司。

实验室水为一级去离子水。

1.3 样品处理方法

1.3.1 四酸消解法

准确称取样品0.1000g,将其加入100mL烧杯中,再加入盐酸-磷酸混合酸20mL,盖上表面皿于电炉上低温加热15min后,加入5mL高氯酸-硝酸混合酸,继续升温加热至冒白烟,保留溶液体积5mL,取下冷却,冲洗杯盖,加入20mL浓盐酸后,用一级去离子水转移到200mL容量瓶中,稀释定容混匀后待测。用干滤纸及干漏斗将溶液进行干过滤后,于ICP-OES仪器最佳条件下进行测定。

1.3.2 三酸消解法

准确称取样品0.1000g,将其加入100mL烧杯中。再加入15mL盐酸,盖上表面皿置于电热炉上低温加热10min直到微沸,加入5mL高氯酸-硝酸混合酸,继续升温加热至冒白烟,保留溶液体积5mL,取下冷却,冲洗杯盖,加入20mL浓盐酸后,用一级去离子水转移到200mL容量瓶中,稀释定容混匀后待测。用干滤纸及干漏斗将溶液进行干过滤后,于ICP-OES仪器最佳条件下进行测定。

以上所用混合酸具体配比为:①盐酸-磷酸混合酸(体积比40:1);②高氯酸-硝酸混合酸(体积比1:1)。

2 结果与讨论

2.1 四酸和三酸消解方法处理样品后盐酸的用量

按照上述1.3.1节和1.3.2节中的溶样方法对

样品进行消解,因钨、铋在酸度较低时不稳定,容易水解,对测定结果造成很大的影响^[39],所以在样品消解后期需要加入适量的盐酸,防止溶液酸度太低。如表1所示,分别加入不同用量的盐酸调节定容溶液的酸度。结果表明:两种消解法消解后,随着盐酸用量的增加,钨、钼、铋测定值逐渐增大;当盐酸用量为20mL时,测定值更趋近于标准值;但当盐酸用量为25mL时,测定值明显下降,可能是因为酸度过

高,导致钨酸析出及仪器分析信号受到抑制所造成的。可见盐酸溶液的合适酸度应控制在10%。

2.2 四酸和三酸消解方法的溶样效果及准确度比较

按照上述最优的盐酸用量对样品进行消解,结果表明:合理引入磷酸采用四酸消解法(表2)对样品进行消解,相比于三酸消解法(表3),其钨、钼、铋准确度更高,这说明四酸法对于样品中钨、钼、铋的

表1 四酸和三酸方法处理样品后盐酸不同用量对测定结果的影响

Table 1 Analytical results of elements in samples dissolved by four - acid digestion and three - acid digestion with different hydrochloric acid dosage

待测元素	标准值 (%)	四酸消解法									
		盐酸(5mL)		盐酸(10mL)		盐酸(15mL)		盐酸(20mL)		盐酸(25mL)	
		测定值	相对误差 (%)	测定值	相对误差 (%)	测定值	相对误差 (%)	测定值	相对误差 (%)	测定值	相对误差 (%)
W	0.390	0.321	-18.0	0.340	-12.8	0.361	-7.69	0.380	-2.56	0.373	-5.13
Mo	0.056	0.043	-23.2	0.046	-17.9	0.048	-14.3	0.053	-5.36	0.051	-8.93
Bi	0.120	0.071	-40.8	0.080	-33.3	0.099	-17.5	0.115	-4.17	0.103	-14.2

待测元素	标准值 (%)	三酸消解法									
		盐酸(5mL)		盐酸(10mL)		盐酸(15mL)		盐酸(20mL)		盐酸(25mL)	
		测定值	相对误差 (%)	测定值	相对误差 (%)	测定值	相对误差 (%)	测定值	相对误差 (%)	测定值	相对误差 (%)
W	0.390	0.311	-20.5	0.330	-15.4	0.343	-12.1	0.360	-7.69	0.357	-8.46
Mo	0.056	0.041	-26.8	0.044	-21.4	0.048	-14.3	0.050	-9.12	0.049	-12.5
Bi	0.120	0.070	-41.7	0.076	-36.7	0.092	-23.3	0.109	-9.17	0.101	-9.50

表2 四酸消解法溶样测试结果

Table 2 Analytical results of elements in samples dissolved by four - acid digestion method

待测元素	标准值 (%)	盐酸 - 磷酸混合酸 25mL, 高氯酸 - 硝酸混合酸 5mL, 盐酸 20mL		盐酸 - 磷酸混合酸 20mL, 高氯酸 - 硝酸混合酸 5mL, 盐酸 20mL		盐酸 - 磷酸混合酸 15mL, 高氯酸 - 硝酸混合酸 5mL, 盐酸 20mL		盐酸 - 磷酸混合酸 10mL, 高氯酸 - 硝酸混合酸 5mL, 盐酸 20mL	
		测定值 (%)	溶液状态	测定值 (%)	溶液状态	测定值 (%)	溶液状态	测定值 (%)	溶液状态
W	0.390	0.351		0.380	极少量灰白色	0.363	极少量灰白色	0.352	
Mo	0.056	0.051	灰白色沉淀的透亮溶液	0.053	沉淀的透亮溶液	0.050	沉淀的透亮溶液	0.048	灰白色沉淀的透亮溶液
Bi	0.120	0.081		0.115		0.093		0.086	

表3 三酸消解法溶样测试结果

Table 3 Analytical results of elements in samples dissolved by three - acid digestion method

待测元素	标准值 (%)	盐酸 25mL, 高氯酸 - 硝酸混合酸 5mL, 盐酸 20mL		盐酸 20mL, 高氯酸 - 硝酸混合酸 5mL, 盐酸 20mL		盐酸 25mL, 高氯酸 - 硝酸混合酸 5mL, 盐酸 20mL		盐酸 25mL, 高氯酸 - 硝酸混合酸 5mL, 盐酸 20mL	
		测定值 (%)	溶液状态	测定值 (%)	溶液状态	测定值 (%)	溶液状态	测定值 (%)	溶液状态
W	0.390	0.290	大量灰白色	0.342	灰白色沉淀	0.372	灰白色沉淀	0.336	灰白色沉淀
Mo	0.056	0.038	沉淀的浑浊溶液	0.039	灰白色沉淀的浑浊溶液	0.046	灰白色沉淀的浑浊溶液	0.039	灰白色沉淀的浑浊溶液
Bi	0.120	0.073		0.080		0.087		0.071	

消解更为彻底,主要是因为钨与磷酸反应,会形成一种螯合物存在于介质中,而且样品经磷酸消解后无剩余残留。另可得,随着盐酸-磷酸混合酸体积用量的增加,样品中钨、钼、铋的测定值逐渐升高,当混合酸用量为20mL时,测定值与标准值较为吻合,但当混合酸用量增加到25mL时,测定值显著下降,可能是因为磷酸用量太大,在高温下生成焦磷酸沉淀物质,影响了测定结果。

2.3 分析波长的选择

对样品溶液的光谱扫描和图谱进行比较,最终选择信噪比高、强度大、相对灵敏度高、背景等效浓度(BEC)小且检出限低的谱线,确定了钨、钼、铋元素的最优分析谱线分别为239.7nm、202.0nm和223.0nm。

2.4 分析方法技术指标及评价

2.4.1 两种消解方法检出限的比较

在仪器最佳工作条件下测得混合标准工作溶液,在0.00%~1.00%质量浓度范围内,钨、钼、铋标准曲线呈线性关系,四酸消解法对钨、钼、铋的线性相关系数均为0.9999。

按实验方法对空白溶液连续进行11次测定,以测定结果的三倍标准偏差乘以稀释因子(2000)计算方法的检出限^[40-41]。三酸消解法对钨、钼、铋的检出限分别为:0.0087%、0.0065%、0.0095%;四酸消解法对钨、钼、铋的检出限分别为:0.0027%、0.0024%、0.0037%。可见四酸消解法的检出限更低,该方法的建立满足了多金属伴生矿中各元素的测定方法检出限 $\leq 0.01\%$ 的要求。

2.4.2 两种消解方法准确度和精密度的比较

为了验证两种消解方法的准确度和精密度,分别采用四酸和三酸消解法对美国研制的标准物质进行12次平行测定,测定结果如表4所示。结果表

明:四酸消解法的测定值与标准值更为接近,钨、钼、铋的相对误差为-5.36%~-1.39%,相对标准偏差(RSD)均 $\leq 4.18\%$ 。而三酸消解法的测定值明显偏离标准值,且相对标准偏差(RSD)为5.51%~12.3%。可见,四酸消解法的准确度和精密度均能更好地满足检测要求。

2.4.3 两种消解方法样品加标回收率的比较

为了进一步比较两种消解方法的可靠性,用四酸和三酸消解法分别对湖南郴州某地区的多金属伴生矿原矿样品(样品编号N1~N6)进行加标回收率实验,测定结果如表5所示。结果表明:四酸消解法处理样品测定钨、钼、铋的加标回收率在95.0%~103.0%之间,三酸消解法的加标回收率在90.0%~111.0%之间。按照行业分析要求钨、钼、铋的方法回收率在95.0%~105.0%之间,可见四酸消解法对实际样品中钨、钼、铋加标回收的效果优于三酸消解法,准确度更高,能更好地满足分析要求。

3 结论

采用优化后的四酸消解法结合ICP-OES分析多金属伴生矿样品,能够一次溶样,同时测定钨钼铋三种元素。本方法相比于传统比色法、容量法等方法,主要优点在于效率高、速度快,消解体系中合理引入了磷酸,能更彻底地分解样品,测定钨、钼、铋的准确度、精密度更高。

基于以上特点,本方法非常适合基体复杂的多元素分析,以及实际检测量大的批量检测,能有效地解决以往各元素单独测定耗时长、流程繁琐、难以满足行业快速分析需求的问题,提高了分析效率,并在实际样品分析中取得了较好效果,对多金属伴生矿主次量元素的同时分析具有参考意义。

表4 四酸和三酸消解法的准确度和精密度测试结果

Table 4 Accuracy and precision tests of the four-acid and three-acid digestion methods

标准物质 编号	待测元素	四酸消解法				三酸消解法			
		标准值 (%)	平均测定值 (%)	相对误差 (%)	RSD (%)	标准值 (%)	平均测定值 (%)	相对误差 (%)	RSD (%)
21R355 (美国研制)	W	0.390	0.381	-2.31	1.66	0.390	0.359	-7.95	5.51
	Mo	0.056	0.053	-5.36	4.10	0.056	0.050	-10.7	7.87
	Bi	0.120	0.114	-5.00	2.85	0.120	0.107	-10.8	8.07
33M 7035-93 (美国研制)	W	0.360	0.354	-1.39	1.20	0.360	0.336	-6.67	5.12
	Mo	0.045	0.043	-4.44	4.18	0.045	0.039	-13.3	12.3
	Bi	0.110	0.106	-4.55	2.91	0.110	0.099	-11.0	7.11

表5 四酸和三酸消解法处理样品回收率测试结果

Table 5 Recovery tests of the samples dissolved with four - acid and three - acid digestion methods

原矿样品 编号	待测元素	四酸消解法				三酸消解法			
		测定值 (%)	加标量 (%)	测得总量 (%)	回收率 (%)	测定值 (%)	加标量 (%)	测得总量 (%)	回收率 (%)
N1	W	0.340	0.390	0.734	101.0	0.340	0.390	0.755	106.0
	Mo	0.045	0.056	0.102	102.0	0.045	0.056	0.098	94.6
	Bi	0.100	0.120	0.218	98.3	0.100	0.120	0.212	93.3
N2	W	0.350	0.390	0.748	102.0	0.350	0.390	0.717	94.1
	Mo	0.052	0.056	0.105	95.3	0.051	0.056	0.104	94.6
	Bi	0.110	0.120	0.231	101.0	0.110	0.120	0.220	91.7
N3	W	0.380	0.390	0.762	97.9	0.380	0.390	0.805	109.0
	Mo	0.047	0.056	0.105	103.0	0.047	0.056	0.099	92.9
	Bi	0.120	0.120	0.235	95.8	0.120	0.120	0.229	90.8
N4	W	0.360	0.390	0.746	99.0	0.360	0.390	0.727	94.1
	Mo	0.043	0.056	0.097	96.4	0.043	0.056	0.103	107.0
	Bi	0.100	0.120	0.214	95.0	0.100	0.120	0.208	90.0
N5	W	0.400	0.390	0.798	102.0	0.400	0.390	0.813	106.0
	Mo	0.046	0.056	0.104	103.0	0.046	0.056	0.098	92.9
	Bi	0.110	0.120	0.224	95.0	0.110	0.120	0.243	111.0
N6	W	0.410	0.390	0.788	96.9	0.410	0.390	0.831	108.0
	Mo	0.048	0.056	0.102	96.4	0.048	0.056	0.110	111.0
	Bi	0.130	0.120	0.244	95.0	0.130	0.120	0.238	90.0

4 参考文献

- [1] 党铭铭,刘民华,伍惠玲,等.金属矿中钨钼铋检测方法研究综述[J].云南化工,2019,46(6):1-12.
Dang M M, Liu M H, Wu H L, et al. Survey on detection methods of tungsten, molybdenum and niobium in metal ore [J]. Yunnan Chemical Technology, 2019, 46 (6): 1 - 12.
- [2] 夏辉,王小强,杜天军,等.五酸和硝酸微波消解法结合 ICP - OES 技术测定多金属矿中多种元素的对比研究[J].岩矿测试,2015,34(3):297-301.
Xia H, Wang X Q, Du T J, et al. Determination of multi - elements in polymetallic ores by ICP - OES with mixed acids and nitric acid microwave digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34 (3): 297 - 301.
- [3] 《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,2011:185-325.
Editorial board of 《Rock and Mineral Analysis》. Rock and mineral analysis (The fourth edition, The third volume) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 185 - 325.
- [4] 宁新霞,程文康,史沉勇.硫氰酸盐分光光度法测定高铜钨精矿中三氧化钨含量[J].中国钨业,2020,35(1):67-72.
Ning X X, Cheng W K, Shi C Y. Determination of tungsten trioxide in high copper tungsten concentrate by thiocyanate spectrophotometry [J]. China Molybdenum Industry, 2020, 35 (1): 67 - 72.
- [5] 叶新民.重量法测定高锡钨精矿中的钨[J].化学分析计量,2016,25(1):67-69.
Ye X M. Determination of tungsten in tungsten concentrate with high stannum by gravimetric method [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2016, 25 (1): 67 - 69.
- [6] 王海军,魏曾,程文康,等.硫氰酸盐双波长分光光度法测定高铅矿石中钼量[J].理化检验(化学分册),2016,52(10):1234-1236.
Wang H J, Wei Z, Cheng W K, et al. Thiocyanate dual wavelength spectrophotometric determination of molybdenum in high lead ores [J]. Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2016, 52 (10): 1234 - 1236.
- [7] 王娜,陈枫,王家松,等.酸溶-碱提取-硫氰酸盐分光光度法测定岩石矿物中的钼含量[J].理化检验(化学分册),2019,55(12):1455-1459.
Wang N, Chen F, Wang J S, et al. Determination of molybdenum content in rock minerals by acid solution - alkali extraction - thiocyanate photometric method [J]. Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55 (12): 1455 - 1459.
- [8] 王香婷,樊雪梅,王书民.亚甲基蓝-高碘酸钾催化动力学光度法测定钼尾矿中钼[J].冶金分析,2015,35(6):57-60.

- Wang X T, Fan X M, Wang S M. Determination of molybdenum in molybdenum tailing by methylene blue - potassium periodate catalytic kinetic spectrophotometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(6): 57 - 60.
- [9] 周煜, 谭艳山, 朱丽亚, 等. 过氧化钠熔融 - 硫氰酸铵差示光度法测定钼精矿和钼焙砂中的钼[J]. *冶金分析*, 2012, 32(9): 68 - 72.
- Zhou Y, Tan Y S, Zhu L Y, et al. Determination of molybdenum in molybdenum concentrate and molybdenum calcine by sodium peroxide fusion - ammonium thiocyanate differential spectrophotometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2012, 32(9): 68 - 72.
- [10] 彭玲, 梁玉兰. 高氯酸分解 8 - 羟基喹啉重量法测定钼矿中的钼[J]. *中国钨业*, 2009, 24(4): 43 - 45.
- Peng L, Liang Y L. Molybdenum determination by 8 - hydroxyquinoline gravimetric method in perchloric acid [J]. *China Molybdenum Industry*, 2009, 24(4): 43 - 45.
- [11] 屈伟, 周成英, 蔡缪璐, 等. 原子吸收光谱法间接测定钼精矿中钼的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(3): 984 - 989.
- Qu W, Zhou C Y, Cai L L, et al. Study determination of molybdenum in molybdenum concentrate by atomic absorption spectrometry indirectly [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(3): 984 - 989.
- [12] 贺攀红, 龚治湘. 火焰原子吸收光谱法测定矿石中微量钼[J]. *理化检验(化学分册)*, 2012, 48(3): 114 - 115.
- He P H, Gong Z X. Determination of trace molybdenum in ore by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2012, 48(3): 114 - 115.
- [13] 张卓佳, 周智勇, 谢磊. EDTA 滴定法测定高铋银精矿中铋[J]. *冶金分析*, 2020, 40(4): 76 - 82.
- Zhang Z J, Zhou Z Y, Xie L. Determination of bismuth in bismuth - riched silver concentrate by EDTA titration [J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(4): 76 - 82.
- [14] 徐智娟. 硫脲分光光度法测定钨钼矿中的铋量[J]. *广东化工*, 2019, 46(3): 208 - 209.
- Xu Z J. Thiourea spectrophotometric determination of bismuth content in tungsten molybdenum ore [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2019, 46(3): 208 - 209.
- [15] Ostojic G, Lazic D, Zeljkovic S. Determination of the iron oxide content in bauxite. Comparing ICP - OES with UV - Vis and volumetric analysis [J]. *Chemical Papers*, 2020, <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01305-z>.
- [16] Padmasubashini V, Sunilkumar B, Krishnakumar M, et al. A comparative study of the principal approaches for the estimation of measurement uncertainty for the ICP - OES determination of the light rare earth elements, yttrium and uranium in rock samples [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2020, <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07214-5>.
- [17] Padmasubashini V, Hanuman V V, Singh S B, et al. Evaluation of standard measurement uncertainty from method validation data for the ICP - OES determination of Nb, Ta, Fe, Mn, Ti, Sn, Zr, and winniobite - tantalite samples [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2019, 40(5): 179 - 187.
- [18] Koesmawati T A, Tanuwidjaja S, Nurachman A, et al. Method validation of As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Se, and Zn metals in citarum river sediment using inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy (ICP - OES) [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, [doi:10.1088/1742-6596/1764/1/012030](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1764/1/012030).
- [19] Li X Z, Xiong C H, Sun K, et al. Optimization of ICP - OES parameters for uranium analysis of rock samples [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2021, doi.org/10.1007/s40042-021-00093-3.
- [20] 肖芳, 倪文山, 毛香菊, 等. 碱熔 - 共沉淀富集分离 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒钛磁铁矿中痕量铀[J]. *冶金分析*, 2021, 41(3): 56 - 61.
- Xiao F, Ni W S, Mao X J, et al. Determination of trace scandium in vanadium - titanium magnetite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with alkali fusion and co - precipitation enrichment separation [J]. *Metallurgical Analysis*, 2021, 41(3): 56 - 61.
- [21] 严慧, 王干珍, 汤行, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定锑矿石中 14 种元素的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2017, 53(1): 34 - 38.
- Yan H, Wang G Z, Tang X, et al. Simultaneous determination of 14 elements in antimony ore by inductively coupled plasma - optical emission spectrometry [J]. *Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2017, 53(1): 34 - 38.
- [22] 王力强, 王家松, 吴良英, 等. 偏硼酸锂熔融 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锆矿石中 10 种元素[J]. *冶金分析*, 2020, 40(9): 63 - 69.
- Wang L Q, Wang J S, Wu L Y, et al. Determination of ten elements in zirconium ores by lithium metaborate fusion - inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(9): 63 - 69.
- [23] 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铋钼钨锡[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.
- [24] 王干珍, 汤行, 叶明, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定含碳质钒矿石中硅铝铁钒磷[J]. *冶金分析*, 2016, 36(5):30-34.
- Wang G Z, Tang X, Ye M, et al. Determination of silicon, aluminum, iron, vanadium and phosphorous in carbon-bearing vanadium ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(5):30-34.
- [25] 王小强, 夏辉, 秦九红, 等. 过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定多金属矿中的锡钨钛等7种主次量成分[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.
- [26] 马海萍, 马玲, 黄勤. 电杆耦合等离子体原子发射光谱法在铋矿石化学物相分析中的应用[J]. *理化检验(化学分册)*, 2019, 55(12):1412-1416.
- Ma H P, Ma L, Huang Q. Application in the phase analysis of bismuth ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2019, 55(12):1412-1416.
- [27] 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[J]. *分析试验室*, 2018, 37(11):1324-1326.
- Lin X H, Xin W C, Xu L. Rapid determination of tungsten in scattered elements mineral by ICP-AES with sodium peroxide alkali fusion [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2018, 37(11):1324-1326.
- [28] 成勇, 刘力维, 袁金红, 等. 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定矾渣中钒硅钙镁铝锰铬钛磷[J]. *冶金分析*, 2021, 41(4):59-67.
- Cheng Y, Liu L W, Yuan J H, et al. Determination of vanadium, silicon, calcium, magnesium, aluminum, manganese, chromium, titanium and phosphorous in vanadium slag by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after alkali fusion [J]. *Metallurgical Analysis*, 2021, 41(4):59-67.
- [29] 姚钟威, 田学成, 罗义威, 等. 萤石矿中低品位铍的测定[J]. *湿法冶金*, 2021, 40(2):174-177.
- Yao Z W, Tian X C, Luo Y W, et al. Determination of low grade beryllium in fluorite ore [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2021, 40(2):174-177.
- [30] 郑智慷, 曾江萍, 王家松, 等. 常压密闭微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定铋矿石中的铋[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(2):208-215.
- Zheng Z K, Zeng J P, Wang J S, et al. Determination of antimony in antimony ores by inductively coupled plasma-optical spectrometry with microwave digestion [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(2):208-215.
- [31] 王越, 孙景晓, 王现杰, 等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁矿石中硅和磷[J]. *冶金分析*, 2021, 41(2):44-48.
- Wang Y, Sun J X, Wang X J, et al. Determination of silicon and phosphorous in iron ore by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2021, 41(2):44-48.
- [32] 冯晓军, 薛菁, 杨晓燕, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定云南昆阳磷矿黑色页岩中钒钼镍[J]. *冶金分析*, 2018, 38(9):53-58.
- Feng X J, Xue Q, Yang X Y, et al. Determination of vanadium, molybdenum and nickel in black shale of Kunyang phosphate mine in Yunnan by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(9):53-58.
- [33] 黎香荣, 陈永欣, 刘顺琼, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定多金属矿中主次量元素[J]. *冶金分析*, 2012, 32(8):38-41.
- Li X R, Chen Y X, Liu S Q, et al. Determination of major and minor elements in polymetallic ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method [J]. *Metallurgical Analysis*, 2012, 32(8):38-41.
- [34] 李志伟, 赵晓亮, 李珍, 等. 敞口酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法测定稀有多金属矿选矿样品中的铈钽和伴生元素[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(6):594-600.
- Li Z W, Zhao X L, Li Z, et al. Determination of niobium, tantalum dissociated elements in niobium-tantalum ore by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with open acid dissolution [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(6):594-600.
- [35] 王佳翰, 汤凯, 龙军桥, 等. 敞开消解-ICP-OES同时测定地球化学样品中硫、磷、砷、硼[J]. *化学试剂*, 2018, 40(1):53-56, 102.
- Wang J H, Tang K, Long J Q, et al. Simultaneous determination of sulfur, phosphorus, arsenic and boron in geochemical samples by ICP-OES with open digestion [J]. *Chemical Reagents*, 2018, 40(1):53-56, 102.

- [36] 薛宁. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定萤石中11种元素[J]. 冶金分析, 2021, 41(3): 62-67.
Xue N. Determination of eleven elements in fluorite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(3): 62-67.
- [37] 张世龙, 吴周丁, 刘小玲, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定多金属矿石中铁、铜、铅、锌、砷、锑、钼和镉的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(7): 930-933.
Zhang S L, Wu Z D, Liu X L, et al. ICP-AES determination of Fe, Cu, Pd, Zn, As, Sb, Mo and Cd in multi-metal ores [J]. Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2015, 51(7): 930-933.
- [38] 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钼钨[J]. 黄金, 2019, 40(6): 82-84.
Liu Z H, Gao Z G, Chen Y H, et al. Determination of molybdenum and tungsten in ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Gold, 2019, 40(6): 82-84.
- [39] 陈思成. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定钨矿石中的铜、铅、锌、钼和三氧化钨[J]. 湖南有色金属, 2018, 34(5): 77-80.
Chen S C. Determination of Cu, Pd, Zn, Mo, WO₃ in tungsten ore by inductively coupled plasma-optical emission spectrometer [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2018, 34(5): 77-80.
- [40] 张金矿, 于亚辉, 陈浩凤, 等. 密闭消解-ICP-MS法测定地质样品中的痕量铑和铱[J]. 贵金属, 2017, 38(4): 56-65.
Zhang J K, Yu Y H, Chen H F, et al. Sealed digestion and ICP-MS determination of trace Rh and Ir in geological samples [J]. Precious Metals, 2017, 38(4): 56-65.
- [41] 战大川, 阳国运, 武明丽, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌和钽[J]. 冶金分析, 2020, 40(5): 57-62.
Zhan D C, Yang G Y, Wu M L, et al. Determination of niobium and tantalum in niobium-tantalum concentrate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(5): 57-62.

Comparison of Two Different Sample Digestion Methods for Determination of Tungsten, Molybdenum, and Bismuth in Polymetallic Ore by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry

DANG Ming-ming¹, YANG Ping^{1*}, LEI-Yong², WEN Zhi-min², ZHANG Bi-lan²

(1. Department of Resources and Environment, Hunan Nonferrous Metals Vocational and Technical College, Zhuzhou 412000, China;

2. Quality Testing Center, Hunan Shizhuyuan Nonferrous Metals Co., LTD, Chenzhou 423037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The traditional single element analysis method was improved, and tungsten, molybdenum, and bismuth in the samples were determined using open acid digestion combined with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES).
- (2) Tungsten, molybdenum, and bismuth in samples were completely digested by a HCl-H₃PO₄-HClO₄-HNO₃ system.
- (3) The developed method significantly improved the analysis efficiency and was accurate, reliable, and suitable for the batch detection of multi-element ore samples.

ABSTRACT

BACKGROUND: Currently, tungsten, molybdenum, and bismuth contents are mainly determined by the traditional potassium thiocyanate colorimetric method and EDTA volumetric method. These methods are based on single - element analysis, which has a complicated operation process, low analysis efficiency, and long detection cycle. It is difficult to meet the requirements of accurate and rapid determination of many samples.

OBJECTIVES: To improve the traditional single - element analysis method for the determination of tungsten, molybdenum, and bismuth in polymetallic ore.

METHODS: A rapid method for the simultaneous determination of tungsten, molybdenum, and bismuth in the ore sample was developed by comparing the two digestion methods of HCl - H₃PO₄ - HClO₄ - HNO₃ and HCl - HClO₄ - HNO₃, and was subsequently combined with inductively coupled plasma - optical emission spectrometry.

RESULTS: Tungsten, molybdenum, and bismuth in the sample were digested more thoroughly using the four - acid digestion method with a reasonable addition of phosphoric acid. The relative error between the determined and certified values of each element ranged from -5.36% to -1.39%, which indicated higher accuracy. The relative standard deviation was $\leq 4.18\%$, and the detection limits of the method ranged from 0.0027% to 0.0037%. The method was employed for the analysis of actual samples of the polymetallic ore from a certain area in Chenzhou, Hunan Province. The recovery of each element ranged from 95.0% to 103.0%. All the technical indexes were better than those of the three - acid digestion method.

CONCLUSIONS: The developed method significantly improved the analysis efficiency and gave accurate and reliable results. The method has been verified by actual samples and is suitable for batch detection of tungsten, molybdenum, bismuth, and other major and trace elements in the polymetallic ore samples.

KEY WORDS: polymetallic associated ore; four - acid digestion; three - acid digestion; inductively coupled plasma - optical emission spectrometry; tungsten; molybdenum; bismuth