

微波消解-分光光度法测定钨矿中钨

冯忠伟

(河池职业学院, 广西河池 547000)

摘要:研究了利用微波消解技术对钨矿石样品进行消解, 并采用硫氰酸盐分光光度法测定钨矿石中钨的含量。微波消解溶剂为 40 mL NaOH 溶液(25 g/L), 微波火力为中高火, 微波消解时间 30 min。对各试剂用量进行了探讨, 方法检出限为 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 。对钨矿石样品进行分析, 测定结果与传统溶样方法的结果相吻合, 相对标准偏差小于 2.3%。

关键词:微波高压消解; 分光光度法; 钨矿; 钨

中图分类号: O657.32 **文献标识码:** A

钨是稀有金属, 是一种重要的战略物资, 广泛应用于航天航空、军事、机械、电子器件等诸多领域^[1]。钨矿石是生产钨基合金等钨制品的主要原料, 快速、准确地测定矿石中钨含量有利于钨矿生产过程的控制和钨资源利用率的提高。硫氰酸盐分光光度法测定钨的报道很多^[2-10], 在实际生产中已得到了广泛的应用。分析时, 分解矿样通常采用过氧化钠熔融法^[2-8]和酸分解后再碱溶^[9-10]。过氧化钠熔融法, 对铁坩埚腐蚀大, 熔块粘附坩埚壁牢, 洗脱难; 酸分解后再碱溶法, 因钨酸难溶于水, 酸分解钨矿慢, 易造成分解不完全, 且酸分解后还需碱浸出, 钨矿石分析很少用该法。这些溶样方法操作复杂、繁琐, 试剂消耗大, 耗时费力。本文采用氢氧化钠溶液作溶剂, 用微波消解样品^[11], 钨溶解完全, 矿石中能溶于氢氧化钠溶液的物质少, 减少了干扰离子的溶出。本法测定矿石中的钨, 测定结果与传统溶样方法的结果相吻合, 相对标准偏差($n=6$)小于 2.3%。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂); FR-2 型密封增压微波消化罐(成都科林分析技术有限公司); 微波炉(海尔 ME-2080MG)。

氢氧化钠溶液: 25 g/L; 硫氰酸钾溶液: 500 g/L; 氯化亚锡溶液: 8 g/L, 称取 8 g 氯化亚锡于

烧杯中, 加入 50 mL 盐酸, 加热溶解, 冷却至室温, 再加入 350 mL 盐酸, 用水定容至 1 L; 三氯化钛溶液(1+14): 移取 2 mL 150 g/L 三氯化钛试剂于 50 mL 烧杯中, 用盐酸(2+3)稀释至 30 mL, 加上数粒锌粒(用时现配); 三氧化钨标准溶液: 100 $\mu\text{g/mL}$, 称取 0.100 0 g 三氧化钨(99.99%), 置于烧杯中, 加入 25 g 氢氧化钠, 加 100 mL 水, 微热溶解, 冷却后移入 1 L 容量瓶中, 用水定容, 贮存于塑料瓶中; 过氧化钠; 乙二胺四乙酸二钠。

以上试剂为分析纯, 实验用水为蒸馏水。

1.2 微波消解溶样

准确称取一定量的矿石试样于微波消化罐中, 加入 40 mL NaOH 溶液。加盖安全膜后旋紧外盖, 微波炉火力调为中高火档, 加热 30 min, 消解完毕后取出消化罐并冷却至室温。将消解液倒入预先盛有 1 g 乙二胺四乙酸二钠及约 30 mL 水的烧杯中, 并用水洗净消化罐, 将溶液转移并定容到 100 mL 容量瓶中, 摇匀、待测。

1.3 过氧化钠熔融法分解试样

准确称取一定量的矿石试样于 30 mL 铁坩埚中, 加 5 g 过氧化钠, 用细玻璃棒小心搅匀, 并以小毛刷扫净玻璃棒(或用小片滤纸拭净, 投入坩埚), 置于已升温至 750 的箱式电阻炉中, 熔融至红色透明, 取出冷却。将铁坩埚放入预先盛有 1 g 乙二胺四乙酸二钠及约 40 mL 水的 250 mL

收稿日期: 2009 - 02 - 10

作者简介: 冯忠伟(1962 -), 男, 副教授, 从事分析化学等教学和研究; E-mail: fzw0158@163.com

烧杯中浸取,待熔块浸出完全,用水洗出坩埚,冷却。将试液移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀、待测。

1.4 实验方法

干过滤待测试液,根据试样中钨的含量分取 5~10 mL 试液于 50 mL 容量瓶中,如果不足 10 mL,用 NaOH 溶液(25 g/L)补足至 10 mL,加 2.0 mL 硫氰酸钾溶液,混匀。用氯化亚锡溶液稀释至 45 mL 左右,在不断摇动下缓缓加入 1.5 mL 三氯化钛溶液(1+14),再用氯化亚锡溶液稀释至刻度,混匀。20 min 后,用 1 cm 比色皿,以试剂空白为参比,于 406 nm 波长处测其吸光度。

1.5 校准曲线

分别移取 0, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00 mL 三氧化钨标准溶液,置于一组 50 mL 容量瓶中,按分析步骤操作,测量吸光度,绘制校准曲线。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

移取 5.00 mL 三氧化钨标准溶液,置于 50 mL 容量瓶中,按分析步骤操作,在 360~480 nm 波长之间测定络合物的吸收曲线,结果如图 1 所示。络合物的最大吸收波长为 406 nm,实验选择 406 nm 为测定波长。

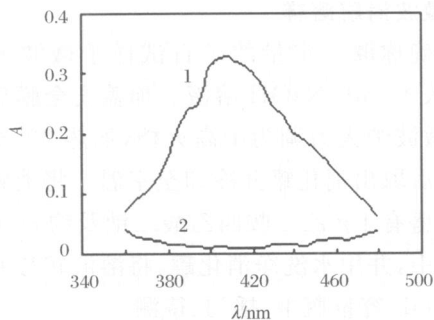


图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

1. 络合物/试剂空白(Complex/reagent blank),
 w_{O_3} 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 2. 试剂空白/水(Reagent blank/water)。

2.2 消解罐中水溶液体积

微波辐照产生的高温高压使消解罐中的水溶液蒸发,加热时间长则会使水蒸干,使盐类物质结垢于消解罐里,而难以洗脱。经试验得知,消解罐中水溶液为 40 mL 时,火力为中高火,加热 30

min,消解罐内剩余的溶液约为 10 mL,溶样效果较好。

2.3 微波消解时间

按实验方法,改变微波消解时间进行试验。发现随微波消解时间的增长,钨溶出率逐步提高,微波消解时间达 25 min 后,钨已完全溶出。实验选择微波消解时间 30 min。

2.4 氢氧化钠用量

按实验方法,进行氢氧化钠用量条件试验。由结果得知,氢氧化钠用量为 0.5 g 时,钨已完全溶出。本实验溶样加 40 mL 25 g/L 氢氧化钠溶液。

2.5 乙二胺四乙酸二钠用量

钨矿石试样分解后,浸取钨时,加乙二胺四乙酸二钠络合钙等金属离子,减少钙的非晶形沉淀等对钨的吸附^[4],避免钙等金属离子沉淀钨。实验选择乙二胺四乙酸二钠用量为 1 g。

2.6 硫氰酸钾用量

显色剂硫氰酸钾溶液的用量在 1~4 mL 范围内,吸光度稳定,实验选用 2 mL。

2.7 还原剂用量

用三氯化钛、氯化亚锡将钨()还原为钨 V 后,与硫氰酸钾生成黄色的钨酰硫氰酸盐络合物。氯化亚锡还原作用缓慢,三氯化钛还原能力强于氯化亚锡,但钛 II 离子呈紫色,不宜多加。先用氯化亚锡还原少量的钨()及全部 Fe II 等,然后用三氯化钛还原所有钨()。溶液中氯化亚锡的浓度在 5~20 g/L 范围内,吸光度稳定,实验选用 6 g/L。三氯化钛用量在 1~2.5 mL 范围内,吸光度稳定,实验选用 1.5 mL。

2.8 线性方程及检出限

按实验方法绘制校准曲线,结果表明,在 50 mL 溶液中,三氧化钨的质量浓度在 25~600 μg 范围内符合比尔定律,其线性回归方程为 $A = 0.0083 + 0.0006629 (\mu\text{g}/50 \text{ mL})$,线性相关系数 $r = 0.9993$ 。进行 11 次空白试验,根据校准曲线斜率及 3 倍法求得检出限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.9 共存离子的影响

测定 50 mL 溶液中 200 μg 的钨,当相对误差在 $\pm 5\%$ 内时,共存离子的允许量(mg)为: Pb^{2+} , $\text{Sb V}(3.0)$; $\text{Fe}^{2+}(1.5)$; $\text{As V}, \text{P V}, \text{F}^{-}, \text{Bi}^{3+}(1.0)$; $\text{Mn}^{2+}(0.5)$; $\text{Mo}(\text{ }) (0.2)$; $\text{Cu}^{2+}(0.1)$ 。

3 样品分析

解试样,再按 1.4 进行测定,结果见表 1。

选用三个钨矿石样品,分别按 1.2 和 1.3 分

表 1 两种方法测定结果的比较(n=6)

Table 1 Comparison of determination results between two methods

样品 Sample	测定值(w/ %) Found		相对标准偏差(%) RSD	
	过氧化钠熔融法	本法	过氧化钠熔融法	本法
	Sodium peroxide fusion	This method	Sodium peroxide fusion	This method
1	18.63	18.75	0.75	0.67
2	5.27	5.21	1.3	1.0
3	0.81	0.85	2.5	2.3

参考文献:

- [1] 张武装,刘咏,黄伯云. 纳米晶 WC-Co 硬质合金的研究现状[J]. 材料导报 (Materials Review), 2007, 21(2): 79-82.
- [2] 杜雯. 硫氰酸钾分光光度法测定钨矿废水中钨含量不确定度的评定[J]. 中国钨业 (China Tungsten Industry), 2007, 22(5): 41-46.
- [3] 张蕾,于桂英. 岩石矿物中钨含量的测定[J]. 辽宁大学学报:自然科学版 (Journal of Liaoning University: Natural Sciences Edition), 2006, 33(1): 63-66.
- [4] 北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1990.
- [5] 刘玉琴. 硫氰酸钾-三氯化钛比色法测定多金属中钨[J]. 矿业快报 (Express Information of Mining Industry), 2006, (11): 52-53.
- [6] 嵇河龙. 硫氰酸盐光度法直接测定黑钨选厂重选尾砂中的微量钨[J]. 中国钨业 (China Tungsten Industry), 2003, 18(4): 38-40.
- [7] 许景光. 硫氰酸盐光度法测定铜矿中的钨[J]. 江西有色金属 (Jiangxi Nonferrous Metals), 2007, 21(1): 36-37.
- [8] 邱如斌,何立芳. 分光光度法测定钨渣中 WO_3 的含量[J]. 光谱实验室 (Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory), 2005, 22(4): 827-830.
- [9] 冯胜,张学明. 在增溶剂存在下硫氰酸盐-结晶紫光度法测定微量钨[J]. 分析化学 (Chinese Journal of Analytical Chemistry), 1989, 17(9): 820-822.
- [10] 陈静仪,林园,李贤明,等. 双波长差示分光光度法测定钨精矿中钨[J]. 分析化学 (Chinese Journal of Analytical Chemistry), 1990, 18(10): 970-973.
- [11] 蔡宏伟,江平,王志花,等. 微波消解光度法测定石灰石中 Fe_2O_3 的含量[J]. 化学与生物工程 (Chemistry & Bioengineering), 2008, 25(5): 76-78.

Determination of tungsten in tungsten ore by spectrophotometry with microwave digestion

FENG Zhong-wei

(Hechi Vocational College, Hechi 547000, China)

Abstract: Microwave digestion method was applied in the determination of tungsten in tungsten ore by thiocyanate spectrophotometry. The digestion solvent was 40 mL of NaOH solution (25 g/L). The microwave power was medium-high level. The digestion time was 30 min. The dosages of all reagents were investigated. The detection limit of this method was 0.5 $\mu\text{g/mL}$. The tungsten ore was analyzed by the proposed method and the determination results were consistent with those obtained by the traditional sample preparation methods. The relative standard deviation (RSD) was less than 2.3 %.

Key words: microwave high-pressure digestion; spectrophotometry; tungsten ore; tungsten