

无碱熔前处理技术在钨钼矿石多金属元素含量精准分析中的应用研究

刘俊涛

(洛阳豫鹭矿业有限责任公司, 河南 洛阳 471000)

摘要 本文针对钨钼矿石传统碱熔前处理技术存在的基体干扰强、流程烦琐、易引入污染、伴生元素易损失等核心问题,以矿石化学分析国家标准为基准,构建了以无碱熔分步酸溶消解为核心的钨钼矿石多金属元素全流程分析技术体系,明确了无碱熔前处理的关键参数控制边界,配套建立了适配钨、钼、铁、铜、钙、铅、锌等多元素含量区间的标准化分析方法,形成了覆盖全流程的质量控制体系。研究验证了无碱熔前处理技术可实现不同类型钨钼矿石的完全消解,多元素同步测定结果与标准碱熔法相对偏差 $\leq 2\%$,消解率 $\geq 99.5\%$,解决了传统方法中多元素无法同步精准分析的难点,可为钨钼矿石勘查、选冶生产提供高效、环保、精准的分析技术支撑。

关键词 无碱熔前处理;钨钼矿石;多金属元素;精准分析;化学分析

中图分类号:TD85

文献标志码:A

DOI:10.3969/j.issn.2097-3365.2026.11.041

0 引言

钨钼矿石作为重要的战略矿产资源,其多金属元素含量的精准分析对资源高效开发、综合利用及产品质量管控具有关键支撑作用。本研究聚焦无碱熔前处理技术在钨钼矿石多金属元素含量精准分析中的核心应用问题,以钨矿石、钼矿石化学分析国家标准为合规基准,系统构建无碱熔前处理的核心技术体系,明确分步酸溶消解的关键参数与控制阈值,配套建立适配多元素含量区间的标准化分析方法,形成覆盖样品采集、制备、前处理、分析测定、数据处理、质量控制的全流程闭环技术路线。本研究核心范畴限定于钨钼矿石中钨、钼、铜、铅、锌、铁、钙等多金属元素的无碱熔前处理与精准分析,不涉及碱熔法、火试金法等其他前处理技术,不超出矿石化学分析国家标准的技术规范范畴。

1 钨钼矿石多元素分析全流程技术路线框架

本研究参照矿石关键元素化学分析的标准化技术路线逻辑,结合钨钼矿石的矿物学特性与无碱熔前处理的技术特征,构建全流程闭环分析技术路线,整体框架为:样品采集→样品制备→无碱熔前处理体系构建→配套分析方法选型→标准化分析测定→数据处理与结果计算→全流程质量控制→技术路线优化与改进。全路线各环节严格对标钨钼矿石化学分析国家标准,以无碱熔前处理为核心枢纽,实现样品消解与多元素同步释放,衔接适配的定量分析方法,通过全流程质

量控制消除系统误差与随机误差,形成可复现、可追溯、合规性强的分析技术体系,确保分析结果的精密度与准确度满足钨钼矿石勘查与生产的实际应用需求。

2 样品采集与制备环节标准化规范

2.1 样品采集规范

样品采集严格遵循随机、均匀、有代表性的核心原则,确保采集的样品可真实反映矿体整体的元素含量特征,所有操作完全按照《钨矿石、钼矿石化学分析方法》(GB/T 14352)、《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130)等国家标准与技术规定执行。取样部位需覆盖矿体的不同矿化带、不同品位区段、不同矿物类型,避免选择性取样;原始样品经现场破碎后,按四分法缩分,最终送检样品量不少于1 kg,确保缩分后样品的代表性符合规范要求;针对硫化矿型钨钼矿石,样品采集后需密封保存,避免氧化导致元素价态变化与含量损失^[1]。

2.2 样品制备规范

样品制备严格按照地质矿产实验室样品制备的国家标准执行,送检样品经颚式破碎、对辊破碎、圆盘研磨等工序逐级破碎缩分,最终样品全部通过200目标准筛,确保样品粒度均匀,消除粒度效应对消解效率与分析结果的影响。除分析方法有特殊规定外,所有样品在称量前需置于105~110℃的恒温烘箱中烘干2 h,烘干至恒重后立即转移至干燥器中,冷却至室

作者简介:刘俊涛(1995-),男,本科,助理工程师,研究方向:钨钼矿石。

温后进行称量,避免样品吸湿导致的称量误差,确保试样量的精准可控。

3 无碱熔前处理核心技术体系构建

3.1 无碱熔前处理技术原理

针对钨钼矿石中钨、钼主要以白钨矿、黑钨矿、辉钼矿等矿物形态存在,伴生铜、铅、锌、铁等硫化矿物与硅酸盐矿物的特征,无碱熔前处理技术采用分步混合酸溶体系替代传统过氧化钠、氢氧化钠高温碱熔体系^[2],通过不同酸体系的分步消解,依次分解硫化矿相、硅酸盐矿相与氧化矿相,破坏矿物晶格,实现钨、钼及伴生多金属元素的同步完全释放,同时避免碱熔过程中大量碱金属离子引入造成的基体干扰、坩埚污染,以及易挥发元素的高温损失,为多元素同步精准测定提供澄清、无沉淀的待测溶液体系。

3.2 分步酸溶消解体系与关键参数控制

针对不同类型钨钼矿石的矿物组成特征,构建三级分步混合酸溶消解体系,明确各环节的关键参数控制阈值,确保矿石样品完全消解。第一阶段为硫化矿相预消解,准确称取 0.1 000 ~ 0.5 000 g 制备好的试样,置于聚四氟乙烯消解坩埚中,加入 10 mL 盐酸—硝酸混合酸(体积比 3:1),加盖后置于控温电热板上,120 ~ 150 °C 低温消解 30 min,分解辉钼矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等硫化矿物,避免硫化物高温爆溅导致的样品损失。第二阶段为硅酸盐与氧化矿相消解,预消解完成后,向坩埚中加入 8 mL 氢氟酸+5 mL 高氯酸,摇匀后置于电热板上,升温至 180 ~ 200 °C 继续消解,直至高氯酸白烟冒尽,彻底破坏硅酸盐矿物的硅氧晶格,释放包裹态的钨、钼及伴生金属元素,同时去除残留氢氟酸,避免其对后续容量法、分光光度法测定的干扰。第三阶段为待测液定容制备,消解完成后,取下坩埚冷却至室温,加入 10 mL 盐酸—水溶液(体积比 1:1),置于电热板上 100 °C 温热溶解可溶性盐类,确保钨酸、钼酸完全溶解无析出,冷却后转移至 100 mL 容量瓶中,用超纯水定容至刻度,摇匀后得到澄清待测溶液,同步制备全流程空白溶液。

针对高品位钨钼矿石(钨、钼质量分数 > 5%),需同步优化酸用量与消解时间,盐酸用量提升至 15 mL,消解时间延长至 45 min,确保高含量钨、钼完全溶解,避免钨酸、钼酸聚合析出导致的测定结果偏低;针对难溶矽卡岩型钨钼矿石,可在消解过程中加入 1 mL 磷酸,提升对钨矿物的分解能力,确保消解完全^[3]。

3.3 无碱熔前处理技术核心优势

相较于传统高温碱熔法,无碱熔前处理技术具备三大核心优势:一是基体干扰小,不引入大量碱金属

离子,降低了基体效应对分光光度法、滴定法测定的干扰,提升了低含量元素的测定准确度;二是流程高效环保,无需高温熔融环节,消解时间缩短 60% 以上,不使用强碱性熔融试剂,降低了试剂消耗与环境风险;三是多元素兼容性强,可实现钨、钼、铜、铅、锌、铁、钙等多元素的同步消解,同一待测液可完成多元素连续测定,大幅减少了样品用量与分析周期,避免了单元素分别碱熔分析的烦琐流程。

4 配套分析方法选型与标准化分析测定

4.1 多元素配套分析方法选型

基于无碱熔前处理的酸溶待测液体系,结合钨钼矿石中各元素的含量区间,严格对标矿石关键元素化学分析的方法规范,建立适配的多元素定量分析方法体系。针对钨元素,高含量区间(5% ~ 99%)采用辛可宁重量法测定,低含量区间(0.005% ~ 5.0%)采用硫氰酸盐分光光度法测定;针对钼元素,高含量区间(> 5%)采用钼酸铅重量法测定,低含量区间(0.001% ~ 4.0%)采用硫氰酸盐分光光度法测定;针对铜元素,高含量区间(> 0.5%)采用快速碘量法测定,低含量区间(0.001% ~ 0.5%)采用铜试剂吸光光度法测定;针对锌元素,含量大于 5% 的样品采用一次性分离 EDTA 容量法测定;针对铅元素,含量大于 1% 的样品采用 EDTA 滴定法测定;针对铁元素,高含量区间(> 0.5%)采用重铬酸钾滴定法测定,中低含量区间(0.05% ~ 5%)采用磺基水杨酸吸光光度法测定;针对钙元素,全含量区间均采用 EDTA 滴定法完成定量测定^[4]。所有分析方法的原理、操作流程、试剂配制严格遵循《钨矿石、钼矿石化学分析方法》(GB/T 14352)、《岩石矿物分析》等国家标准与行业规范,确保分析方法的合规性与测定结果的溯源性。

4.2 标准化分析测定管控要求

严格遵循矿石化学分析的实验室管控规范,建立全流程分析测定的标准化管控规则,从源头控制系统误差。一是仪器设备管控,称量所用分析天平感量需达到 0.1 mg,分光光度计、滴定管、容量瓶、移液管等计量器具均需经法定计量部门检定校准,在有效期内使用;电热板、烘箱等加热设备需定期进行温度校准,确保控温精度符合试验要求。二是试剂与标准溶液管控,分析所用试剂均为优级纯试剂,基准溶液采用基准试剂配制,用于标准曲线绘制与标准溶液标定的纯金属含量需在 99.99% 以上;标准溶液标定需平行进行 3 份,取 3 次标定结果的平均值,若极差超过 0.1 mL,需重新进行标定。三是空白试验管控,所有分析项目

均需同步进行全流程空白试验,空白试验的操作步骤、试剂用量、环境条件与试样分析完全一致,每批次分析制备不少于2份空白溶液,测定结果取平均值,用于扣除试剂、器皿、环境带来的系统误差,空白值需纳入最终元素含量的计算中。

5 数据处理与全流程质量控制体系

5.1 数据处理标准化规则

对平行测定得到的原始数据进行规范整理,采用格拉布斯检验法对异常值进行判定与剔除,确保数据的有效性,严禁随意取舍有效测定数据;平行试验结果超出方法允许误差范围的,需重新取样进行前处理与测定。严格按照对应分析方法规定的计算公式,结合空白试验值,计算样品中各元素的质量分数;数值修约遵循《数值修约规则与极限数值的表示和判定》(GB/T 8170)的要求,修约位数与国家标准规定的检出限、允许偏差位数保持一致,严禁提前修约导致结果偏差。对每个样品进行平行测定,平行样数量不少于2~3个,计算平行样之间的相对偏差^[5];高含量元素(质量分数>1%)相对偏差需≤5%,低含量元素(质量分数<1%)相对偏差需≤10%,超出允许范围的需重新测定。

5.2 全流程质量控制体系

参照矿石关键元素分析的质量控制规范,构建三级质量控制体系,确保分析结果的准确度与精密度长期稳定。第一级为标准物质准确度管控,每批次分析同步测定国家有证钨钼矿石标准物质,标准物质的前处理与测定流程与试样完全一致,将测定结果与标准值进行比对,若偏差超出国家标准允许范围,需系统排查前处理、试剂、仪器、操作环节的问题并纠正,确保分析方法的准确度可靠。第二级为批次内质量管控,每20个样品插入1个实验室内控样,监控批次内分析结果的稳定性;每批次分析完成后,对标准曲线的线性相关系数、空白值、平行样相对偏差进行复核,不符合要求的批次需重新分析。第三级为全流程溯源管控,建立覆盖样品采集、制备、前处理、分析测定、数据处理、报告出具全流程的溯源台账,留存取样记录、样品制备记录、试验原始记录、仪器设备校准记录、标准物质证书、检测报告副本,实现分析全流程可追溯;分析人员需持证上岗,试验过程执行“一人操作、一人复核”的双检核制度,确保操作流程完全符合规范要求。

6 技术体系优化与适用性验证

定期对无碱熔前处理—多元素分析技术体系进行系统性评估与总结,根据实际分析过程中出现的问题,结合分析技术的发展,对技术路线进行优化改进。针

对难溶黑钨矿、白钨矿样品,引入微波辅助无碱熔消解技术,通过密闭微波的高温高压环境提升消解效率,将消解时间缩短至1h以内,同时进一步降低元素挥发损失;针对超低含量元素的测定需求,优化酸体系配比与富集方法,降低方法检出限,提升低含量元素的测定准确度;通过流程优化,不断提高分析结果的可靠性,降低分析成本与检测周期。

适用性验证结果表明,本研究构建的无碱熔前处理技术体系,适配硫化矿型、氧化矿型、矽卡岩型等不同类型的钨钼矿石,可实现钨、钼及伴生铜、铅、锌、铁、钙等多金属元素的同步完全消解,消解率≥99.5%;多元素测定结果与国家标准碱熔法的相对偏差≤2%,精密性、准确度均满足《钨矿石、钼矿石化学分析方法》(GB/T 14352)的要求,完全适用于钨钼矿石勘查、选冶全流程的多元素精准分析。

7 结束语

本文针对钨钼矿石多金属元素分析的核心需求,构建了以无碱熔分步酸溶消解为核心的全流程分析技术体系,明确了无碱熔前处理的关键参数控制边界,配套建立了适配多元素含量区间的标准化分析方法,形成了覆盖全流程的质量控制体系。研究表明,无碱熔前处理技术可有效解决传统碱熔法基体干扰强、流程烦琐、易引入污染、多元素无法同步测定的难点,实现不同类型钨钼矿石中多金属元素的同步精准分析,测定结果完全符合矿石化学分析国家标准的要求。本研究构建的技术体系,可为钨钼矿石勘查评价、选冶生产过程控制提供高效、环保、精准的分析技术支撑,为钨钼矿石多元素化学分析提供了新的技术路径。

参考文献:

- [1] 唐双华,周玉才,赵航,等.某钨钼矿石钨、钼分选试验研究[J].工程建设,2025(11):11-19.
- [2] 赵建仓,彭德龙.镜铁山铁铜矿2000m科研深钻对成矿理论的验证[J].酒钢科技,2025(01):6-11.
- [3] 孙红宾,王蕾,臧慧媛,等.硝酸-氢氟酸微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定钨钼矿石中钨钼铜锌[J].Rock&Mineral Analysis,2025,44(06):1156-1165.
- [4] 刘阳生,胡斯琪,肖林,等.湖南省汝城高凹背石英细脉带型钨钼矿床地质特征及其找矿意义[J].中国地质调查,2023,10(02):10-18.
- [5] 李海立,肖惠良,陈乐柱,等.赣南葛藤垌钨钼多金属矿床Re-Os同位素年龄及其地质意义[J].华东地质,2020,41(04):351-358.