

## Research status of oxygen-containing acid root detection methods and application prospect of mass spectrometry in tungsten–molybdenum separation

Shujie LIN<sup>1,2</sup>, Pengge NING<sup>1\*</sup>, Yi ZHANG<sup>1</sup>

1. Beijing Engineering Research Center of Process Pollution Control, National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production & Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Tungsten and molybdenum are rare high melting point metals and play important roles in national economy and defense. Tungsten and molybdenum often co-exist in natural resources. Due to the effect of "Lanthanide Contraction", their atomic radius and chemical properties are very similar, so that it is difficult to separate them. Therefore, the separation of tungsten and molybdenum has always been the focus of researches. Solvent extraction method has the advantages of simple operation, high recovery rate and high purity, which is widely used in the separation of tungsten and molybdenum. When separating tungsten and molybdenum by extraction, tungsten and molybdenum speciation will affect the combination mode with extractant and extraction process. The study of tungsten and molybdenum speciation in the recovery process is helpful to deeply understand the separation mechanism of tungsten and molybdenum, so as to provide guidance for industrial production. In aqueous solution, tungsten and molybdenum speciation exists in the form of tungsten/molybdenum oxygen-containing acid radical. The essence of studying tungsten and molybdenum speciation is to investigate the influence of different forms of tungsten–molybdenum oxygen-containing acid radical on the extraction and separation process. In previous studies, people focused on the study of metal speciation in biological and environmental fields, however, little literature reported the role of ions speciation in the separation and recovery of tungsten and molybdenum. Although pH-potentiometric titration and thermodynamic calculation methods have been used to study the ions speciation in aqueous solution, they are always inaccurate and have limitations in predicting the distribution and transformation process of metal ions or complexes. Therefore, instrumental analysis methods are needed to determine species speciation and transformation process. In this work, instrumental analysis methods of oxygen-containing acid radical ions speciation in aqueous solution were summarized. ESI-MS had potential applications in monitoring tungsten/molybdenum transformation pathways in the extraction process. In addition, monitoring methods of tungsten and molybdenum speciation and their transformation pathways in hydrometallurgical fields were prospected. Finally, theoretical guidance for further understanding of tungsten–molybdenum separation mechanism and directional regulation as well as industrial production was provided.

### Key learning points:

- (1) Application as well as advantages and disadvantages of instrumental analysis methods in monitoring the speciation of oxygen-containing acid radical ions in aqueous solution were reviewed.
- (2) The importance of speciation in hydrometallurgical processes such as tungsten–molybdenum separation was stated.
- (3) ESI-MS in monitoring tungsten and molybdenum speciation in the field of hydrometallurgy was prospected.

**Key words:** oxygen-containing acid root; instrumental monitoring methods; ion speciation; tungsten–molybdenum separation; hydrometallurgy

收稿: 2018-12-10, 修回: 2019-02-22, 网络发表: 2019-03-16, Received: 2018-12-10, Revised: 2019-02-22, Published online: 2019-03-16

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(编号: 51425405); 中国科学院青年创新促进会(编号: 2016042)

作者简介: 蔺淑洁(1993-), 女, 河南省濮阳市人, 硕士研究生, 从事基于含氧酸根形态监测的钨钼分离基础研究, 化学工艺专业, Tel: 010-82545052, E-mail: shjlin@ipe.ac.cn; 宁朋歌, 通讯联系人, Tel: 010-82544879, E-mail: pgning@ipe.ac.cn.

引用格式: 蔺淑洁, 宁朋歌, 张懿. 含氧酸根检测方法的研究现状及质谱法在钨钼分离中的应用前景. 过程工程学报, 2019, 19(5): 910-918.

Lin S J, Ning P G, Zhang Y, et al. Research status of oxygen-containing acid root detection methods and application prospect of mass spectrometry in tungsten-molybdenum separation (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(5): 910-918, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218333.

# 含氧酸根检测方法的研究现状及质谱法在钨钼分离中的应用前景

蔺淑洁<sup>1,2</sup>, 宁朋歌<sup>1\*</sup>, 张 懿<sup>1</sup>

1. 北京市过程污染控制工程技术研究中心, 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

**摘 要:** 溶剂萃取法具有操作简单、回收率高、产品纯度高等优点, 被广泛应用于钨钼分离。分离过程中钨钼离子形态会影响与萃取剂的结合方式及萃取历程, 因而研究钨钼的离子形态变化有助于深入了解钨钼分离机理, 进而指导工业生产。在水溶液中, 钨钼的离子形态以钨钼含氧酸根形式存在, 研究钨钼离子形态的本质即研究不同钨钼含氧酸根形式对萃取分离过程的影响。本工作综述了水溶液中含氧酸根离子形态的仪器分析方法, 发现 ESI-MS(电喷雾质谱法)在监测萃取过程中钨钼离子形态转化路径中具有潜在应用, 并对 ESI-MS 在湿法冶金领域中监测钨钼离子形态及其转化规律的应用进行了展望, 旨在为今后深入了解钨钼分离机理、定向调控钨钼分离过程及工业生产提供理论指导。

**要 点:**

(1) 综述了仪器分析方法在监测水溶液中含氧酸根离子形态的应用与优缺点。

(2) 阐明了离子形态在钨钼分离等湿法冶金过程中的重要性。

(3) 展望了 ESI-MS 在湿法冶金领域监测钨钼离子形态的应用。

**关键词:** 含氧酸根; 仪器监测方法; 离子形态; 钨钼分离; 湿法冶金

**中图分类号:** TQ136.1      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2019)05-0910-09

## 1 前 言

钨(W)和钼(Mo)作为重要的战略性金属具有熔点高、硬度大等特点, 被广泛应用于国防、通讯、催化和能源等领域<sup>[1,2]</sup>。此外钼是多种生物酶(黄嘌呤氧化酶、醛氧化酶、硝酸还原酶、固定酶)的组成元素, 在动植物代谢循环过程中具有重要作用。钨和钼在地壳中含量较少, 钨含量约为 0.001%, 钼仅为 0.00011%。2015 年美

国地质调查局公布的数据显示<sup>[3]</sup>全世界已知钨资源储量约为 330 万吨, 中国为 190 万吨, 居世界第一, 其次为加拿大和俄罗斯等国, 各国的钨资源储量见表 1。全球钼资源储量约为 1100 万吨, 中国储量最大, 约为 430 万吨, 美国和智利分列第二、三位, 各国的钼资源储量见表 2。中国是世界上钨钼资源最丰富的国家, 钨主要分布在江西、湖南和河南等地, 钼主要分布在河南、陕西和吉林等地。

表 1 世界钨资源的分布<sup>[3]</sup>

Table 1 Distribution of the world tungsten resources<sup>[3]</sup>

Country	Bolivia	America	Austria	Vietnam	Australia	Russia	Canada	China	Others
Resources/ten thousand ton	5.3	14	1	8.7	16	25	29	190	36

表 2 世界钼资源的分布<sup>[3]</sup>

Table 2 Distribution of the world molybdenum resources<sup>[3]</sup>

Country	Bolivia	America	Peru	Chile	Australia	Russia	Canada	China	Others
Resources/ten thousand ton	5.3	270	45	180	20	25	26	430	88

表 3 钨钼的化学性质

Table 3 Chemical properties of tungsten and molybdenum

Element	Electron configuration	Atomic radii, $r(\text{Me}^{6+})/\text{m}$	Oxygenated acid radii, $r(\text{MeO}_4^{2-})/\text{m}$
Molybdenum	$4d^55s^1$	$0.65 \times 10^{-10}$	$2.54 \times 10^{-10}$
Tungsten	$5d^46s^2$	$0.65 \times 10^{-10}$	$2.67 \times 10^{-10}$

钨、钼均是 VIB 主族元素, 相对原子质量分别为 183.84 和 95.94, 价电子层结构分别为  $5d^46s^2$  和  $4d^55s^1$ (见表 3), 它们的 6 个价电子都可参与成键, 在水溶液中常以稳定的 +6 价形式存在。钨钼在自然界中常常伴生共存, 由于“镧系收缩”效应的影响, 钨钼的原子半径十分相近, 水溶液中的化学价态及化学性质都极为相似, 使

钨钼分离十分困难, 因而引起了广泛关注。传统的分离方法主要有沉淀法、液膜分离法、吸附法、离子交换法和溶剂萃取法等, 工业上应用较广泛的有沉淀法、离子交换法和溶剂萃取法。沉淀法和离子交换法的反应原理相似, 对料液进行硫化处理后, 根据  $\text{MoS}_4^{2-}$  与  $\text{WO}_4^{2-}$  的差异进行分离; 溶剂萃取法是基于钨钼同多酸根离子、

杂多酸根离子解聚性能差异进行分离,与离子交换法相比,具有操作简单、工序少、易连续操作等优点,与沉淀法相比,具有回收率高、产品纯度高优点,因而在钨钼分离中被广泛应用。

溶剂萃取法分离钨钼的难点在于共存溶液中钨、钼离子形态复杂,且钨钼浓度比越高,分离越困难。在碱性溶液中,钨钼离子形态分布较单一,主要以  $\text{WO}_4^{2-}$  和  $\text{MoO}_4^{2-}$  形式存在<sup>[4]</sup>。在酸性溶液中,钨、钼和钒等过渡金属的性质相似,都易与溶液中的氢原子、氧原子、有机配体或其它过渡金属发生同聚或杂聚反应,形成多聚阴离子,离子形态十分复杂<sup>[5-9]</sup>。溶液中钨钼的离子形态主要与溶液 pH、钨钼浓度和其它配体等因素有关<sup>[10]</sup>。钨钼离子形态的复杂性对钨钼的分离和回收等过程有重要影响<sup>[10]</sup>,因而研究钨钼分离回收过程中的离子形态变化对工业生产具有重要的指导意义。已有研究尝试用斜率法<sup>[4,5]</sup>和热力学方法<sup>[11-13]</sup>探索钨钼萃取分离过程中的离子形态变化:斜率法是基于前人总结的 E-pH 图<sup>[14]</sup>,对萃取历程进行推测,该方法存在误差大、不准确等问题;热力学方法对钨钼水溶液中的离子形态研究中,迄今为止只有单一钨、钼水溶液体系的热力学行为报道,很少研究钨、钼混合体系的热力学行为<sup>[15]</sup>。此外,热力学只能对实验进行合理预测并对钨钼分离提供理论指导,存在一定的局限性。因而,寻找一种能在线监测钨钼萃取分离过程中离子形态变化的方法具有重要意义。

在水溶液中,钨钼离子形态以钨钼含氧酸根形式存在,研究钨钼的离子形态变化本质上即为研究不同钨钼含氧酸根种类对钨钼分离过程的影响。由于文献中单纯研究水溶液中钨钼含氧酸根的文献较少,于是将文献综述范围扩大到水溶液中的含氧酸根。目前,对水溶液中含氧酸根形态监测的分析方法主要有以下几种:拉曼光谱法(Raman spectra)<sup>[7,8]</sup>、质谱法(ESI-MS)<sup>[16-20]</sup>、分光光度法<sup>[21,22]</sup>、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[23-25]</sup>和核磁共振波谱法(NMR)<sup>[6,26,27]</sup>等。上述方法主要应用于环境和生物等领域的痕量检测及鉴定中,但几乎未有人将其运用到钨钼回收过程中钨钼离子形态的研究中。本工作综述了水溶液中含氧酸根离子形态检测方法,并分析总结了其应用范围及优缺点,旨在寻找一种能监测钨钼萃取分离、回收过程中离子形态的分析方法,并对其在湿法冶金领域中监测钨钼离子形态及其转化路径进行了展望,为今后深入了解钨钼分离机理、定向调控钨钼分离过程及工业生产提供理论指导。

## 2 离子形态

### 2.1 离子形态定义

离子形态(Speciation)广义上指测定系统中出现的特定离子的不同物理化学形式<sup>[28]</sup>,离子形态的变化通过形态分布曲线体现。形态分布曲线代表同一物质的不同化学形态在特定条件下所占百分比(摩尔分数)或平衡浓度<sup>[29]</sup>。研究者已将 pH-电位测定法<sup>[30]</sup>和热力学应用于溶液中离子形态分布的计算中。在热力学计算中,热力学平衡常数依赖于温度和压力,大多数报道的稳定常数通常被认为是化学计量常数,表示为平衡浓度商,因而其只在给定的离子强度和介质中有效。活度与浓度成正比,比例常数是使化学计量常数接近热力学常数的活度系数( $\gamma$ )。因此,在稳定性常数测定实验中,离子强度必须保持恒定。电解质的平均活度系数( $\gamma_{\pm}$ )取决于离子强度,在稀溶液中可根据 Debye Huckel 理论<sup>[30]</sup>计算,在离子强度高的溶液中可用 Pitze 相互作用模型<sup>[30]</sup>计算。Schwarzenbach 等<sup>[31]</sup>引入的条件稳定常数还考虑了与金属-配体复合形成过程中同时发生的其它平衡(如配体的还原过程或金属离子的水解过程等)。因此,选择适当的热力学模型和应用可靠的稳定常数是使用热力学方法计算离子形态分布曲线的基本条件。

### 2.2 离子形态在钨钼萃取分离过程中的重要意义

随着研究不断深入,萃取法分离钨钼仍然存在一些亟待解决的问题,如萃取过程中钨、钼离子形态不明,萃取过程中钨、钼赋存形式及转化规律未知及结合方式、萃取历程不明确等。这些问题都与钨钼水溶液中离子形态变化关系密切,水溶液中钨钼的离子形态会影响萃取过程中钨、钼与萃取剂结合的方式及萃取历程,研究萃取过程中离子形态的转化路径,控制最优形态(与萃取剂优先结合的形态),使水溶液中的钨钼离子形态尽可能多的转化为最优形态,从而指导实际生产以达到最优分离效果。

有研究<sup>[32]</sup>阐述了钒形态在钒回收过程中的转化路径及对回收产品形貌的影响: $V_4$  和  $V_{10}$  作为优势形态会被优先萃取,且  $V_{10}$  比  $V_4$  更活泼, $V_1$  在萃取反应中不活泼,但参与离子形态反应的平衡,从而将宏观萃取反应与微观离子形态转化之间建立了联系,同时通过控制水溶液中的钒形态,得到块状和花瓣状 2 种形貌的偏钒酸铵。钨钼在水溶液中的化学性质与钒、铬等过渡金属极为相似,易发生聚合转化反应形成同聚多酸阴离子或杂聚多酸阴离子,且与溶液 pH、溶液浓度及其它离子密切相关。因而,钨钼的离子形态对钨钼的分离和回收等湿法冶金过程同样具有重要意义,深入研究萃取过程中钨钼离子形态变化,有助于理解钨钼分离机理及回收过程的物相转化,进而指导工业生产。

### 3 水溶液中含氧酸根离子形态监测的研究现状

由于文献中单一研究水溶液中钨钼含氧酸根文献较少, 因而将文献综述范围扩大到水溶液中含氧酸根的研究。下面以分光光度法、核磁共振波谱法(NMR)、质谱法(ESI-MS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、拉曼光谱法(Raman spectra)等为例对水溶液中含氧酸根的离子形态监测进行介绍。

#### 3.1 分光光度法

分光光度法是根据不同的物质对特定波长处的光的选择吸收性不同, 进而分析被检测物质是否存在, 符合 Lambert-Beer 定律, 既可用于定性分析也可用于定量检测。根据入射光波长的不同可分为紫外分光光度法和可见光光度法。

分光光度法被广泛应用于测定水溶液中的铬形态, 不同形态的铬对一定波长范围内的光具有不同的吸收强度, 因而可用来分析水溶液中不同的铬形态。通常用二苯碳酰二肼(DPC)测定溶液中的 Cr(VI): 酸性条件下加入 DPC 反应一段时间, 测定吸光度, 即可判断溶液中是否存在 Cr(VI), 如图 1 所示。Noroozifar 等<sup>[33]</sup>采用分光光度法测定天然水样中的 Cr(VI)和 Cr(III), 通过在甲基异丁基甲酮(MIBK)中以四丁基铵-铬酸根离子对的形式定量提取铬酸盐和 Cr(III), 然后用酸性 DPC 溶液进行反萃和预浓缩, 最终使溶液中铬的浓度提高 20 倍。在上述条件下, 采用波长为 548 nm 的分光光度计对反萃后溶液中的 Cr(VI)-DPC 络合物进行测定, 此方法适用于检测天然水体中的 Cr(III)和 Cr(VI)且相对标准偏差小于 1.6%。Themelis 等<sup>[21]</sup>报道了一种快速且灵敏的流动注射法测定水溶液中微量 Cr(VI)和 Cr(III), 变色酸作显色剂, 用分光光度计测定吸光度。该方法是基于 Cr(VI)与变色酸在高酸性条件下反应生成水溶性的络合物, 而 Cr(III)只有通过碱性 KIO<sub>4</sub> 在线氧化成 Cr(VI)后才可与变色酸发生反应, 然后通过对水溶液中不同铬形态的吸光度进行比较, 即可确定水溶液中铬的形态及其含量, 此方法使用分光光度检测器, 测量前不需要任何额外、耗时的预浓缩步骤, 即可精确地检测出 μg/L 以下的 Cr(VI)和 Cr(III)。Pobozy 等<sup>[34]</sup>在 DPC 存在条件下, 用阴离子交换柱(Hamilton PRP-X100), 液相邻苯二甲酸酯, 用分光光度法监测铬的离子形态。基于 Cr(VI)与 DPC 的反应, 可使 Cr(VI)峰存在而 Cr(III)峰消失, 从而测得 Cr(VI)含量。再加入 1,2-环己二胺四乙酸(DCTA)与 Cr(III)进行络合, 即可得 Cr(III)含量。采用此方法分析了实际河水中不同形态铬的含量, 发现其均在检测范围

内, 表明了该方法可应用于自然河流中铬形态及含量分析。

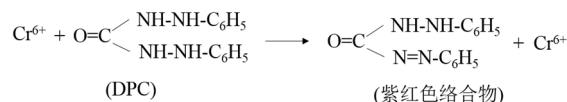
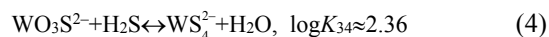
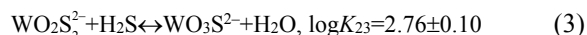
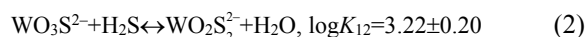
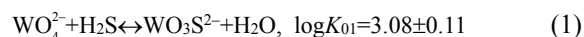


图 1 DPC 测定 Cr(VI)的反应示意图

Fig.1 Schematic of detecting Cr(VI) with DPC

Jade Mohajerin 等<sup>[22]</sup>用紫外分光光度法对硫酸溶液中的 WO<sub>3</sub>S<sup>2-</sup>, WO<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>2-</sup>, WOS<sub>3</sub><sup>2-</sup>和 WS<sub>4</sub><sup>2-</sup>之间相互转化的平衡常数进行了分析和计算, 如方程式(1)~(4)所示, 据此建立了相关模型, 对钨在硫酸水溶液中的离子形态进行了预测。根据该模型预测的结果可知 WOS<sub>3</sub><sup>2-</sup>在自然水体中的含量基本可忽略不计, 但当溶液为近中性厌氧水体(C<sub>S(-II)</sub>≥0.1Mm)时, WOS<sub>3</sub><sup>2-</sup>显得尤为重要, 因为 WOS<sub>3</sub><sup>2-</sup>的形成会加速钨的溶解, 且 S<sup>2-</sup>与 Mo 的结合作用强于 W。分光光度法易操作, 过渡金属络合物监测基于 d-d 带(高浓度)、配体→金属转移带或金属→配体电荷转移带(低浓度)<sup>[30]</sup>。d-d 带阻止电子跃迁, 导致摩尔吸光度值较低, 因而分光光度法在测量毫摩以下浓度的复合物时, 灵敏度较低。



#### 3.2 核磁共振波谱法

Fe(II)/(III)和 Cu(II)等顺磁性的金属离子, 由于具有弛豫时间短, 化学位移范围大、核磁共振信号宽等特点, 因而无法用核磁共振波谱研究。抗磁样品在核磁共振波谱中一般发生快交换和慢交换 2 个过程。发生快速交换过程时, 由于核磁共振波谱只产生一个信号, 因而可根据不同化学环境中活性核的偏摩尔分数占比对相对含量进行分配, 但当溶液 pH 或配体与金属比值发生变化时, 偏摩尔分数和化学位移也会相应改变<sup>[35]</sup>。当发生慢交换过程时, 核磁共振波谱中的分离信号可表示所有不同种类的化学环境。此时, 带的综合强度与物种的平衡浓度成正比, 易确定形成的复合物数量和稳定常数<sup>[36]</sup>。因此, 核磁共振波谱法常被用来研究 <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si, <sup>31</sup>P 和 <sup>51</sup>V 等金属核, 有时也会被用来测定 <sup>195</sup>Pt, <sup>119</sup>Sn, <sup>113</sup>Cd, <sup>183</sup>W, <sup>199</sup>Hg 和 <sup>205</sup>Tl 等。

Hastings 等<sup>[6]</sup>在水溶液中 pH 为 1.5 至 8 之间时, 采用 <sup>183</sup>W, <sup>17</sup>O 和 <sup>1</sup>H NMR 研究了水溶液中钨酸离子形态的存在形式及其相互转化关系。研究表明, 在酸化过程

中,首先形成的聚阴离子是仲钨酸 A 和仲钨酸 B,仲钨酸 B 的质子化形式是通过一个十分缓慢的质子交换过程进而被分成至少两个异构体。进一步酸化的过程中发现,仲钨酸 B 失去了一个钨原子,产生一个不对称的阴离子,形成了  $\gamma$ -偏钨酸。在较低 pH 值下,观察到 6 种具有 Keggin 结构的钨形态,其中 5 种是亚稳态的阴离子,缓慢地转化为  $\alpha$ -[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>6-</sup>。每种情况下,水溶液中的离子形态均与相应的离子结构对应,详细的形态转化见图 2。Smith 等<sup>[27]</sup>使用 <sup>183</sup>W 核磁共振波谱法和重量分析法研究了 Na<sub>6</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>](0.25 mol/L)在溶液 pH 为 4.5~10 内的形态转化与平衡规律。研究发现 Na<sub>6</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]遵循经典的钨酸平衡曲线,进一步证明了水溶液中稳定存在的钨酸形态为 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, W<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>, H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub><sup>10-</sup>和 H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>6-</sup>,表明此前报道的其它形态可能为中间过渡态或仅存在于低浓度的水溶液中。

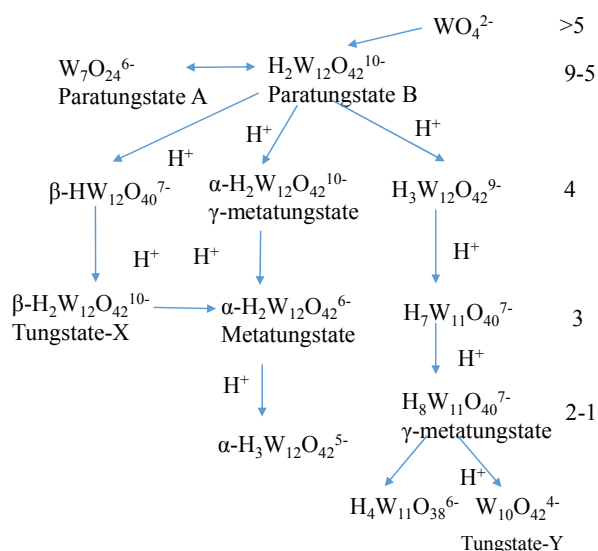


图 2 水溶液中钨离子形态转化示意图

Fig.2 Schematic diagram of transformation of tungsten speciation in solution

固相-<sup>31</sup>P NMR 可直接用于测量土壤样品的无机物,且不需要进行萃取和预处理。这种方法不仅被用于研究环境样品中的无机磷,还被用于研究不同环境条件下磷酸吸附在氢氧化铝上的作用机理。该方法在测量土壤中磷含量时主要受以下因素限制:(1) 土壤中磷的含量很低;(2) 光谱的分辨率较差。Dougherty 等<sup>[37]</sup>通过研究发现,除了以上 2 种因素外,顺磁离子的干扰同样会阻碍固相-<sup>31</sup>P NMR 对土壤中磷的定量分析。Li 等<sup>[38]</sup>对切萨皮克湾的沉积磷形态进行了检测,采用固相-<sup>31</sup>P NMR,通过不同的化学位移分辨与钙结合的磷形态及与铝结合的磷形态,并用 X 射线吸收近边缘结构光谱(XANES)对测定结果进行补充,很好地限定了磷离子形态的分析

结果。液相-<sup>31</sup>P NMR 可定量分析土壤中的有机磷形态,而且液态-<sup>31</sup>P NMR 比固相-<sup>31</sup>P NMR 的分辨率更高,光谱特征更明显,可用于多种含磷复合物(如正磷酸盐、聚磷酸盐、磷酸、磷酸酯等)的识别与分析测定。液相-<sup>31</sup>P NMR 适用于土壤中含磷量高的情况,尽管一般的前处理都是在碱性环境中进行,可能导致样品发生变化,但液相-<sup>31</sup>P NMR 已被用来表征各种各样环境样品中的磷形态,且研究者们经常将磷形态与生物利用度相关联,此方法已成为一个识别和量化含磷复合物的工具并用来处理磷变换的相关问题。

NMR 既可用于生物、环境、石油样品中总硅含量测定,也可用于鉴定分子结构。<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR 和 <sup>29</sup>Si NMR 三种核磁方法被广泛用于硅树脂和有机硅材料中硅含量的测定。Varaprath 等<sup>[39]</sup>综述了许多使用 NMR 测定环境和生物样品中硅的工作。但 <sup>29</sup>Si NMR 不能用于检测浓度低于 50 mg/kg 的样品。

### 3.3 质谱法

质谱法是用电场和磁场将运动的离子(带电荷的原子、分子或分子碎片,同位素离子、碎片离子、多电荷离子、亚稳离子、离子-分子相互作用产生的离子等)按质荷比分离后进行检测的方法。通过分析这些离子,可获得化合物的分子量、化学结构、裂解规律和分子、离子间存在的相互关系等信息。质谱法的快速发展使其对离子形态分析产生重要影响,一般使用质谱法分析物种形态时,只能进行定性分析而达不到定量分析,电喷雾质谱法广泛应用于水溶液中金属络合物的鉴定。

Deery 等<sup>[20]</sup>首次用 ESI-MS 对水溶液(10<sup>-3</sup> mol/L)中的多钨酸盐、过氧钨酸盐、杂多钨酸盐和杂多钼酸盐形态进行监测,进一步确定了双氧水与钨粉反应的产物并跟踪了双氧水对仲钨酸 B 的攻击过程,得到以下结论:(1) ESI 电离源不会导致大的碎片,碰撞诱导解离过程只在锥电压很高(>100 V)的情况下发生且不是主要过程,因而可认为在汽化过程中出现的 W<sub>n</sub> 形态同样存在于初始水溶液中;(2) 气化过程中,一些小的物种形态会倾向于质子化,因而水溶液中 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子总是以 HWO<sub>4</sub>形式出现在气相中;(3) H<sub>2</sub>O 可能从离子形态中剥离。尽管 ESI-MS 不能检测到质子化或水溶液的初始形态,但可监测并确定水溶液中的离子形态并跟踪动力学过程,这为以后在水溶液中离子形态监测方面的应用奠定了基础。Truebenbach 等<sup>[16]</sup>同样证实了 ESI-TOF-MS 在测定水溶液中钨酸盐、钼酸盐和铈酸盐的可行性,并阐明了多金属含氧酸根在酸性溶液中会发生聚合。Truong 等<sup>[40]</sup>用 ESI-QIT-MS 对(NH<sub>4</sub>)<sub>11</sub>[Ce(III)(PMo<sub>11</sub>O<sub>39</sub>)<sub>2</sub>]在水溶液的行为变化进行研究,发现在 11 Mm, pH=4.3 时,



$\text{H}_2\text{Ce(III)P}_2\text{Mo}_{22}\text{O}_{75}^{3-}$ 和  $\text{Ce(III)PMo}_{11}\text{O}_{38}^{2-}$  是主要的离子形态; 7 Mm, pH=3.6 时, 溶液中主要离子形态变为  $\text{Ce(III)PMo}_{10}\text{O}_{35}^{2-}$ , 而  $\text{Ce(III)PMo}_{11}\text{O}_{38}^{2-}$  含量急剧下降,  $\text{H}_2\text{Ce(III)P}_2\text{Mo}_{22}\text{O}_{75}^{3-}$  完全消失, 结合  $^{31}\text{P}$  NMR 发现离子形态与溶液浓度密切相关, 而非溶液 pH。Walanda 等<sup>[17]</sup> 用 ESI-MS 在水溶液中研究了钨酸和钼酸体系( $10^{-3}$  mol/L), 总结了不同体系下离子形态的化学式: 阴离子模式下, 多氧钼酸铵体系中的离子形态主要为  $[\text{HMo}_m\text{O}_{3m+1}]^-$ ,  $[\text{Mo}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$ ,  $[\text{Mo}_m\text{O}_{3m+2}]^{4-}$  和  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ ; 多氧钨酸铵体系可观察到  $[\text{HW}_m\text{O}_{3m+1}]^-$ ,  $[\text{W}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$  和  $[\text{HW}_m\text{O}_{3m+2}]^{3-}$  三种离子形态; 多氧钼酸碱金属体系中则可监测到  $[\text{Mo}_m\text{O}_{3m+1}\text{A}]^-$  和  $[\text{Mo}_m\text{O}_{4m}\text{A}_{2m-2}]^{2-}$  ( $\text{A}=\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  或  $\text{K}^+$ ), 而多氧钨酸碱金属体系中的离子形态主要为  $[\text{W}_m\text{O}_{3m+1}\text{A}]^-$  和  $[\text{W}_m\text{O}_{4m}\text{A}_{2m-2}]^{2-}$  ( $\text{A}=\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  或  $\text{K}^+$ ); 在阳离子模式下, 钼酸盐水溶液中主要的离子形态为  $[\text{Mo}_m\text{O}_{4m}\text{A}_{2m+1}]^+$ ,  $[\text{Mo}_m\text{O}_{4m}\text{A}_{2m+2}]^{2+}$ ,  $[\text{W}_m\text{O}_{4m}\text{A}_{2m+1}]^+$  和  $[\text{W}_m\text{O}_{4m}\text{A}_{2m+2}]^{2+}$ , 以上研究结果为今后的相关研究提供了理论基础。质谱法不仅可监测水溶液中物质的离子形态及转化, 也可研究多金属氧酸盐(POMs)。Long 等<sup>[18]</sup> 利用电喷雾质谱法, 可控制杂多酸的质子化过程, 使之成为簇内含杂阴离子数量的函数。ESI-MS 可利用有机物将体系转移至有机溶剂中来探测多金属氧化物的形态, 且在合适的标准下, 可直接将传递离子的强度与溶液中母体物质的浓度联系起来, 证明高分辨的 ESI-MS 可准确揭示水溶液中 POMs 团簇的性质, 为其在 POMs 领域中的应用奠定了基础。

Zhao 等<sup>[41]</sup> 用 ESI-MS 研究了低浓度混凝剂的铝形态, 并与  $^{27}\text{Al}$  NMR 和 Ferron 比色法测定混凝剂中的铝形态进行了比较, 结果表明, ESI-MS 可检测出其它方法无法识别的水解铝形态; 低浓度条件下, 水解铝的种类分布主要取决于溶液 pH 值; 在高 pH 值条件下, 老化时间可能影响铝的水解。ESI-MS 对铝形态的研究拓宽了其在阳离子形态监测方面的应用。Wen 等<sup>[32]</sup> 用 ESI-TOF-MS 监测了高纯钒回收过程中钒形态变化及其对回收产品形貌的影响, 发现在萃取过程中宏观的萃取反应和微观的离子平衡反应同时进行;  $\text{V}_{10}$  和  $\text{V}_4$  在萃取过程中作为优势形态存在;  $\text{V}_1$  不参与萃取反应, 但影响离子平衡反应; 萃取过程中不同的钒形态导致不同的产品形貌。ESI-MS 虽然价格昂贵, 操作复杂, 但灵敏度高, 可检测到中间态, 因而越来越受研究者的青睐。

### 3.4 电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)自 20 世纪 80 年代出现以后, 主要用于测定水溶液中超痕量元素和同位素比值, 目前已发展成为最通用的、特定的元素检测技

术。与此同时, 由于元素形态的快速发展, ICP-MS 的应用理念发生了重大变化: 最初用于检测液相样品中痕量金属的总定量, 现在通过与色谱检测器联用, 可通过特征元素的含量测定所有化合物。同时, ICP-MS 对可检测元素的标记方法也引起了广泛关注, 可使那些原本不包含可检测元素标记的分子被 ICP-MS 检测出, 在生命科学领域应用广泛。用 ICP-MS 检测镧系元素的过程中, 具有背景可忽略、对检测元素无干扰等优点, 因而被广泛使用。ICP-MS 作为定量分析的检测仪器具有诸多优点, 如灵敏度高( $\text{ng/L}$ ), 动态线性检测范围广, 特异性检测并量化金属、非金属及卤素, 能快速测定同位素比值, 基体效应小, 可同时测定多种元素等。

样品进入等离子体之前, ICP-MS 可通过耦合电热蒸汽(ETV)的化学改性和汽化电池的升温去除大部分溶剂和母液复合物, ETV-ICP-MS 的检出限比 ICP-MS 低一个数量级。在物种离子形态分析过程中, 常常将 ICP-MS 与液相色谱联用, 色谱柱的应用不仅可分离被分析物的种类, 还可将其与基质成分区分, 显著减少干扰离子, 剩余的光谱干扰可通过动态/碰撞单元(DCR)来消除。ICP-MS 在钒的测定方面比电热原子吸收光谱法(ETAAS)具有更高的灵敏度, 但在  $m/z=51$  处, 双原子离子  $[\text{Cl}_{35}\text{O}_{16}]^+$  和  $[\text{S}_{34}\text{O}_{16}\text{H}]^+$  的杂质峰对钒的同位素峰会造成潜在干扰, 此外, 有机成分含量过高, 可能导致锥孔堵塞和碳沉积。氯离子可以氯化氢的形式去除<sup>[42]</sup>。Schramel 等<sup>[25]</sup> 用 ICP-MS 测定了尿液中的 W, Pb, Cd, Hg, Sn, Te 等元素含量, 为环境及人为造成的金属排放检测提供了新方法。

### 3.5 拉曼光谱法

拉曼光谱(Raman spectra)是一种散射光谱, 应用于研究分子结构。拉曼峰的位移反映了物质的组成和分子结构, 强度则反映了物质的浓度和总量。因而, 拉曼光谱的峰位和峰强为样品的定性和定量检测提供了依据。因为荧光的干扰, 大多数拉曼光谱测试通常用纯矿物系统或模型系统, 只有少数使用实际样品。此方法的优点在于样品制备简单, 样品用量少, 数据结果需二次处理, 但分析液体时则要求溶剂不能有很强的拉曼散射。

在磷研究中, 拉曼光谱主要用于理解化学键的性质和重要性。Rudolph<sup>[43]</sup> 用拉曼光谱研究了稀磷酸水溶液在  $5\sim 301^\circ\text{C}$  的解离常数。Bergwerff 等<sup>[44]</sup> 用拉曼光谱和紫外-分光光度联合法对载体催化剂制备过程中的物理化学过程( $\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}^{5-}$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的解体与形成)进行了监测。Sipos 等<sup>[45]</sup> 用拉曼光谱定量测定了碱性  $[\text{M}'\text{OH}, \text{M}''=\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+ \text{ 和 } (\text{CH}_3)_4\text{N}^+]$  铝酸盐溶液中的  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  二聚体。Redkin 等<sup>[7]</sup> 用拉曼光谱对淬火溶液中的钨形态

进行了监测, 目的在于确定高浓度钨溶液弱酸性溶液中除 W(VI)外其它价态钨的贡献, 结果表明, 在 25~50℃下, W(VI)的形态分布发生重要变化, 并得到了其它价态钨的存在条件。

3.6 其它技术

衰减全反射红外光谱(ATR-IR)可检测土壤样品中的磷形态。当磷与有机物或土壤中其它物质结合时可用近红外光谱(NIRS)定量测定, 由于 P-O 的偶极矩很小, 磷酸不能直接用近红外光谱检测; 中红外光谱(MIRS)对磷形态的分析比近红外光谱更精确。总之, NIRS 和 MIRS 已被成功应用于环境样品中不同磷形态的鉴定, 只是目前尚不清楚基于红外光谱对 P 键形成的评估是否在中红外光谱和近红外光谱中也有特定的振动结果。

色谱技术主要用气相色谱(GC)和液相色谱(LC)分离硅形态, 且 GC 比 LC 具有更高的分辨率和更低的检测限。GC-MS 是环境、生物和工业样品中硅形态分析最常用的联用技术, 灵敏度高, 检出限通常为 1~100 µg/kg。相较于液相色谱, 高效液相色谱(HPLC)常用于低分子量硅化合物形态检测。凝胶渗透色谱法(SEC)用于高分子量硅化合物形态检测, 与质谱耦合后可鉴定含硅聚合物。此外, 有研究者用 RP-HPLC 耦合原子探测器电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)和 ICP-MS 测定环境和生物样品中的硅分子, 其中, ICP-MS 原子探测器可用于较低浓度的检测, 而 ICP-OES 原子探测器可消除质谱  $m/z=28$  时的元素干扰问题<sup>[46]</sup>。

催化阴极剥离伏安法(CCSV)对天然水样中 Cr(VI)的测定十分有效, 最低检测限可达纳摩尔级。伏安法具有灵敏度高、反应特异性强等优点。Boussemart 等<sup>[47]</sup>用此方法测定海水中的铬形态, 包括船上反应性 Cr(VI)和 Cr(III)、实验室中 Cr(VI)和总铬含量。

液相色谱(LC)可检测、分离单一钒形态, 而毛细管电泳法(CE)由于其高效性和快速分离等特点在分离钒物种方面可作为液相色谱的替代方法。这种方法尽管在简便性和选择性上优于 LC, 但同时也存在一些劣势, 如络不完全及实际样品的处理时间长。此外, 在分离过程中, 不太稳定的 V(V)在毛细管中会发生部分分解。用光谱法对钒形态进行分析测定时, 也包括一些灵敏度高的方法, 如中子活化分析法、电热原子吸收光谱法(ETAAS)等测量技术。ETAAS 可用于痕量钒的检测, 但测量过程中会出现一些问题, 如对吸收信号的跟踪不灵敏、易形成碳化物且酸对测试造成干扰。无机酸可提高钒的信号分布曲线, 平滑拖尾效应, 且盐酸相对于硝酸, 可明显增加信号强度<sup>[42]</sup>。

对上述方法进行总结, 见表 4。通过对比各个方法的适用范围与优缺点, 可知核磁共振波谱法会导致无序的结晶, 且对测定多核钨(钼)酸盐配合物的灵敏度较低; 拉曼光谱和分光光度法在区分相似阴离子上具有局限性; 用 ICP-MS 测定前, 必须进行复杂的分离或预浓缩步骤。与其它分析方法相比, ESI-MS 具有更高的灵敏度及独特的优势: (1) 可解决结构缺陷和质子化问题; (2) 反应过程实时监控, 易捕获中间体; (3) 分子式和电

表 4 检测技术的使用范围及优缺点汇总

Table 4 Summary of range of application of monitoring techniques and their advantages and disadvantages			
No.	Technique	Performance	Advantage & disadvantage
1	Potentiometry	Phase diagram for speciation in the same ionic strength.	Suitable for specific pH values and common model cited thousands of times
2	Thermodynamics	Behaviors of vanadium/tungsten/molybdenum-water and other systems in the form of potential-pH and activity-pH diagrams	Need less time and chemicals, but only rely on standard Gibbs free energy data and have limitations in predicting the distribution and transformation of metal ions or complexes
3	Spectrophotometry	Application for transition metals especially for Cr	Realize both qualitative and quantitative analysis, but has a low sensitivity in the measurement of compounds with concentrations below millimol
4	Nuclear magnetic resonance (NMR)	Full speciation over the whole pH range in the same ionic strength.	Suitable for diamagnetic samples ( <sup>27</sup> Al, <sup>29</sup> Si, <sup>31</sup> P, <sup>51</sup> V, <sup>195</sup> Pt, <sup>119</sup> Sn, <sup>113</sup> Cd, <sup>183</sup> W, <sup>199</sup> Hg, <sup>205</sup> Tl), but the concentration may be higher than 50 Mm
5	High performance liquid chromatography- Electrospray ionization mass spectrometry (HPLC-ICP- MS)	Most on multielement speciation analysis	High sensitivity (ng/L), wide range of dynamic linear detection, small matrix effect, and simultaneous determination of multiple elements, but only for element, not for chemical speciation at the same valence
6	Raman	Use pure mineral systems or model systems because of fluorescence interference	Quickly and easily, but only know the main species and no strong Raman scattering in solvents of liquid samples
7	Electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS)	Effectively and successfully used in the monitoring of the dynamic speciation changes in the reaction mixtures consisting of polyoxometalates (POMs)	Quickly and easily, solving structural defects and protonation problems, real-time monitoring of the reaction process, easy to capture the intermediate, molecular formula and charge state can be determined simultaneously

荷状态可同时确定。因此, ESI-MS 不但是一种深入研究水溶液中钨、钼离子形态的有效分析方法, 且可用来监测萃取过程中钨钼离子形态转化路径。ESI-MS 在探究钨钼分离机理及回收路径等湿法冶金领域具有潜在的应用前景, 可建立一个宏观工业生产与微观粒子形态的桥梁。

## 4 结语与展望

传统的钨钼分离方法主要有沉淀法、液膜分离法、吸附法、离子交换法和溶剂萃取法等, 由于钨钼在水溶液中离子形态复杂且不同钨钼资源中钨钼的含量差距非常大, 导致了传统的钨钼分离方法普适性差且难深度分离钨钼。拉曼光谱法、质谱法、分光光度法、电感耦合等离子体质谱法和核磁共振波谱法等方法被广泛应用于水溶液中含氧酸根形态检测和分析, 确定水溶液中含氧酸根的形态及相互转变规律。ESI-MS 具有灵敏度高、易捕获中间体等优势, 因此用 ESI-MS 对水溶液中钨钼离子形态转化规律及优势形态进行分析, 可从微观层面揭示钨钼分离机理, 控制溶液中钨钼的离子形态转化, 使水溶液中钨钼的离子形态定向转变, 达到钨钼分离的目的。通过微观在线检测与宏观分离相结合, 对水溶液中钨钼的离子形态进行定向转变, 确定优势形态, 然后进行宏观分离, 实现钨钼的深度分离, 将是未来钨钼分离的一个新发展方向。

### 参考文献

- [1] Senthilnathan N, Raja Annamalai A, Venkatachalam G. Sintering of tungsten and tungsten heavy alloys of W-Ni-Fe and W-Ni-Cu: a review [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2016, 70(5): 1161-1176.
- [2] Leal-Ayala D R, Allwood J M, Petavratzi E, et al. Mapping the global flow of tungsten to identify key material efficiency and supply security opportunities [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2015, 103: 19-28.
- [3] Hayes S M, McCullough E A. Critical minerals: a review of elemental trends in comprehensive criticality studies [J]. Resources Policy, 2018, 59: 192-199.
- [4] Ning P G, Cao H B, Zhang Y. Selective extraction and deep removal of tungsten from sodium molybdate solution by primary amine N1923 [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 70(1): 27-33.
- [5] Wen J W, Liu F, Cao H B, et al. Insights into the extraction of various vanadium species by primary amine [J]. Hydrometallurgy, 2017, 173: 57-62.
- [6] Hastings J J, Howarth O W. A  $^{183}\text{W}$ ,  $^1\text{H}$  and  $^{17}\text{O}$  nuclear magnetic resonance study of aqueous isopolytungstates [J]. Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 1992, (2): 209-215.
- [7] Redkin A F, Bondarenko G V. Raman spectra of tungsten-bearing solutions [J]. Journal of Solution Chemistry, 2010, 39(10): 1549-1561.
- [8] Zhan J L, Hu J T, Zhang L F. Raman studies on species in single and mixed solutions of molybdate and vanadate [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2016, 29(4): 425-429.
- [9] Aureliano M, Ohlin C A, Vieira M O, et al. Characterization of decavanadate and decaniobate solutions by Raman spectroscopy [J]. Dalton Transactions, 2016, 45(17): 7391-7399.
- [10] Nguyen T H, Lee M S. A review on the separation of molybdenum, tungsten, and vanadium from leach liquors of diverse resources by solvent extraction [J]. Geosystem Engineering, 2016, 19(5): 247-259.
- [11] Xu W F, Ning P G, Cao H B, et al. Thermodynamic model for tungstic acid extraction from sodium tungstate in sulfuric acid medium by primary amine N1923 diluted in toluene [J]. Hydrometallurgy, 2014, 147: 170-177.
- [12] Zhang X Y, Ning P G, Cao H B, et al. Measurement and modeling for molybdenum extraction from the  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system by primary amine N1923 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(5): 1427-1438.
- [13] Zhang X Y, Ning P G, Xu W F, et al. Modeling for tungstic precipitation and extraction based on pitzer equation [J]. Science China Chemistry, 2016, 59(4): 497-504.
- [14] Nekovar P, Schrotterova D. Extraction of V(V), Mo(VI) and W(VI) polynuclear species by primene JMT [J]. Chemical Engineering Journal, 2000, 79(3): 229-233.
- [15] 张勇. 钨钼分离技术的最新研究进展 [J]. 湖南有色金属, 2016, 32(6): 21-25.  
Zhang Y. Latest research development of tungsten and molybdenum separation technology [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2016, 32(6): 21-25.
- [16] Truebenbach C S, Houalla M, Hercules D M. Characterization of isopoly metal oxanions using electrospray time-of-flight mass spectrometry [J]. Journal of Mass Spectrometry, 2000, 35: 1121-1127.
- [17] Walanda D K, Burns R C, Lawrance G A, et al. Electrospray mass spectrometry of aqueous solutions of isopolyoxotungstates [J]. Journal of Cluster Science, 2000, 11: 5-28.
- [18] Long D L, Streb C, Song Y F, et al. Unravelling the complexities of polyoxometalates in solution using mass spectrometry: protonation versus heteroatom inclusion [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130: 1830-1832.
- [19] Jia Q D, Zhang Y, Cao J. Characterization of polyoxometalates by electrospray ionization mass spectrometry [J]. Science China Chemistry, 2015, 58(7): 1206-1210.
- [20] Deery M J, Howarth O W, Jennings K R. Application of electrospray ionisation mass spectrometry to the study of dilute aqueous oligomeric anions and their reactions [J]. Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 1997, (24): 4783-4788.
- [21] Themelis D G, Kika F S, Economou A. Flow injection direct spectrophotometric assay for the speciation of trace chromium(III) and chromium(VI) using chromotropic acid as chromogenic reagent [J]. Talanta, 2006, 69(3): 615-620.
- [22] Jade Mohajerin T, Helz G R, White C D, et al. Tungsten speciation in sulfidic waters: determination of thiotungstate formation constants and modeling their distribution in natural waters [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 144: 157-172.
- [23] Bednar A J, Mirecki J E, Inouye L S, et al. The determination of tungsten, molybdenum, and phosphorus oxyanions by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma



- mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2007, 72(5): 1828–1832.
- [24] Scancar J, Berlinger B, Thomassen Y, et al. Simultaneous speciation analysis of chromate, molybdate, tungstate and vanadate in welding fume alkaline extracts by HPLC-ICP-MS [J]. *Talanta*, 2015, 142: 164–169.
- [25] Schramel P, Wendler I, Angerer J. The determination of metals (antimony, bismuth, lead, cadmium, mercury, palladium, platinum, tellurium, thallium, tin and tungsten) in urine samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 1997, 69: 219–223.
- [26] Fedotov M A, Maksimovskaya R I. NMR structural aspects of the chemistry of V, Mo, W polyoxometalates [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2006, 47(5): 952–978.
- [27] Smith B J, Patrick V A. Quantitative determination of sodium metatungstate speciation by  $^{183}\text{W}$  NMR spectroscopy [J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2000, 53: 965–970.
- [28] Robards K, McKelvie I D, Benson R L, et al. Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1994, 287(3): 147–190.
- [29] Nagypal I, Beck M T. Principles of concentration distributions in multicomponent equilibrium systems [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 1982, 43: 233–250.
- [30] Kiss T, Enyedy É A, Jakusch T. Development of the application of speciation in chemistry [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 352: 401–423.
- [31] Schwarzenbach G, Anderegg G. Die verwendung der quecksilberelektrode zur bestimmung der atabilitatskonstanten von metallkomplexen [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 1957, 40(6): 1773–1792.
- [32] Wen J W, Ning P G, Cao H B, et al. Recovery of high-purity vanadium from aqueous solutions by reusable primary amines N1923 associated with semiquantitative understanding of vanadium species [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6: 7619–7626.
- [33] Noroozifar M, Khorasani-Motlagh M. Specific extraction of chromium as tetrabutylammonium-chromate and spectrophotometric determination by diphenylcarbazide: speciation of chromium in effluent streams [J]. *Analytical Sciences*, 2003, 19: 705–708.
- [34] Pobozy E, Wojasinska E, Trojanowicz M. Ion chromatographic speciation of chromium with diphenylcarbazide-based spectrophotometric detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 1996, 736: 141–150.
- [35] Gift A D, Stewart M S, Bokashanga P K. Experimental determination of  $\text{pK}_a$  values by use of NMR chemical shifts revisited [J]. *Journal of Chemical Education*, 2012, 89: 1458–1460.
- [36] Peters S J, Stevenson C D. The complexation of the  $\text{Na}^+$  by 18-crown-6 studied via nuclear magnetic resonance [J]. *Journal of Chemical Education*, 2004, 81(5): 715–717.
- [37] Dougherty W J, Smernik R J, Chittleborough D J. Application of spin counting to the solid-state  $^{31}\text{P}$  NMR analysis of pasture soils with varying phosphorus content [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2005, 69(6): 2058–2070.
- [38] Li W, Joshi S R, Hou G, et al. Characterizing phosphorus speciation of chesapeake bay sediments using chemical extraction,  $^{31}\text{P}$  NMR, and X-ray absorption fine structure spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(1): 203–211.
- [39] Varaprath S, Stutts D H, Kozerski G E. A primer on the analytical aspects of silicones at trace levels—challenges and artifacts—a review [J]. *Silicon Chemistry*, 2006, 3: 79–102.
- [40] Truong H T, Nguyen T H, Lee M S. Separation of molybdenum(VI), rhenium(VII), tungsten(VI), and vanadium(V) by solvent extraction [J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 171: 298–305.
- [41] Zhao H, Liu H J, Qu J H. Aluminum speciation of coagulants with low concentration: analysis by electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 379(1/2/3): 43–50.
- [42] Pyrzynska K, Wierzbicki T. Determination of vanadium species in environmental samples [J]. *Talanta*, 2004, 64(4): 823–829.
- [43] Rudolph W W. Raman-spectroscopic measurements of the first dissociation constant of aqueous phosphoric acid solution from 5 to 301 °C [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 2012, 41(4): 630–645.
- [44] Bergwerff J A, Visser T, Weckhuysen B M. On the interaction between Co- and Mo-complexes in impregnation solutions used for the preparation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -supported HDS catalysts: a combined Raman/UV-vis-NIR spectroscopy study [J]. *Catalysis Today*, 2008, 130(1): 117–125.
- [45] Sipos P, May P M, Hefter G. Quantitative determination of an aluminate dimer in concentrated alkaline aluminate solutions by Raman spectroscopy [J]. *Dalton Transactions*, 2006, (2): 368–375.
- [46] Chainet F, Lienemann C P, Courtiade M, et al. Silicon speciation by hyphenated techniques for environmental, biological and industrial issues: a review [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(1): 30–51.
- [47] Boussemart M, Van Den Berg C M G, Ghaddaf M. The determination of the chromium speciation in sea-water using catalytic cathodic stripping voltammetry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1992, 262(1): 103–115.