

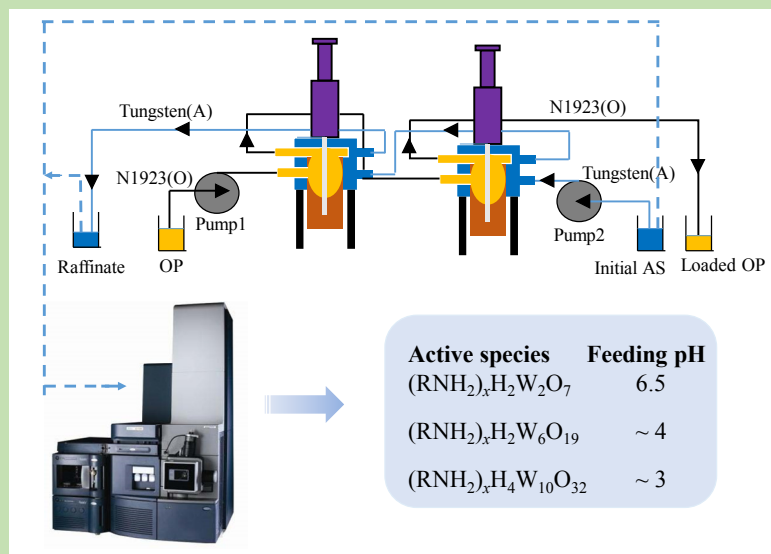


Tracking transformation pathway of tungsten recovery process by electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry

Shujie LIN^{1,2}, Jiawei WEN¹, Hongbin CAO¹, Pengge NING^{1*}, Yi ZHANG¹

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 is an important rare metal, which is widely used in the fields of national defense, chemical industry, electronics and metallurgy. Solvent extraction has been widely used for tungsten recovery because of its simple operation, good continuity and high recovery rate. Previous researches have always focused on the development of new extractants while ignoring the role of tungsten ion morphology in the extraction process. In fact, ion morphology will affect the way of combining with the extractant and the extraction process. Therefore, in-depth study of ion morphology in the extraction process can



better understand the extraction mechanism of tungsten, and thus provide a basis for the separation of tungsten and molybdenum. In this study, annular centrifugal contactors (ACCs) were combined with electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry (ESI-TOF-MS) to study the transformation pathway of tungsten species in the recovery process by online monitoring method. It was found that the extraction of tungsten by primary amine N1923 was very fast and effective. Within 144 s, more than 98% of the tungsten could be extracted into the organic phase. At the same time, $n(\text{H})/n(\text{W})$ was a key variable. When the acid ratio was 2.4, the whole tungsten recovery rate exceeded 93%. Finally, the extraction mechanism based on tungsten morphology monitoring was obtained. The macroscopic extraction reaction and the micro-ion exchange reaction occurred simultaneously and complemented each other. As the initial pH decreased, W_2 , W_6 and W_{10} became active forms in sequence and were preferentially extracted into the organic phase, respectively. In addition, W_{10} was more active than any other species during the whole process. W_1 was an inactive substance that only participated in the tungsten ion balance reaction to adjust the tungsten form and pH. As a result, reducing W_1 and increasing W_{10} as much as possible would be conducive to improve tungsten extraction efficiency in solution.

Key words: tungsten; primary amine N1923; transformation pathways; ESI-TOF-MS

收稿: 2019-03-18, 修回: 2019-04-07, 网络首发: 2019-04-24, Received: 2019-03-18, Revised: 2019-04-07, Published online: 2019-04-24
基金项目: 国家科技部重点专项(编号: 2017YFB0403300; 2017YFB043305); 国家自然科学基金资助项目(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, 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, 温嘉玮, 曹宏斌, 等. 电喷雾质谱法示踪钨回收过程离子的转化路径. 过程工程学报, 2019, 19(6): 1135-1142.
Lin S J, Wen J W, Cao H B, et al. Tracking transformation pathway of tungsten recovery process by electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(6): 1135-1142, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219158.

电喷雾质谱法示踪钨回收过程离子的转化路径

蔺淑洁^{1,2}, 温嘉玮¹, 曹宏斌¹, 宁朋歌^{1*}, 张懿¹

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: 将环隙式离心萃取器(ACCs)与电喷雾飞行时间质谱(ESI-TOF-MS)相结合, 在线监测了回收过程中的钨萃取行为(宏观)和钨形态的转化路径(微观), 发现宏观萃取反应和微观离子形态转化同时发生并相互补充。伯胺 N1923 萃取钨在 144 s 内即可达到萃取平衡, 萃取率高达 98%以上, 同时, 酸钨比 $n(\text{H})/n(\text{W})$ 是一个关键变量, 当酸钨比 $n(\text{H})/n(\text{W})=2.4$ 时, 全流程钨回收率超过 93%。最后, 得到了基于钨形态监测的萃取机理, 同时, 减少原料液中 W_1 含量, 增加 W_{10} 含量, 可有效提高钨回收效率。

关键词: 钨; 伯胺 N1923; 转化路径; 电喷雾飞行时间质谱仪

中图分类号: TQ136.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2019)06-1135-08

1 前言

钨是一种重要的战略金属, 被广泛应用于化学冶炼、航空航天、电子和催化等领域^[1]。目前, 工业上分离、回收钨的主要方法有沉淀法^[2]、离子交换法^[3,4]和溶剂萃取法^[5-7]等。其中, 溶剂萃取法作为一种清洁有效的技术, 具有操作简单、回收率高、产品纯度高优点, 已被广泛用于工业生产。

目前用溶剂萃取法从浸出液中分离和回收钨早已工业化, 但依然存在一些问题, 如钨的转化规律、钨与萃取剂的结合形式不明等, 主要是因为水溶液中钨的离子形态十分复杂。在中性和碱性溶液中, W(VI) 分布简单, 主要存在形态为 H_2WO_4 , HWO_4^- 和 WO_4^{2-} ^[8]。但在酸性溶液中, W(VI) 易与氢原子、氧原子、有机配体或其它过渡金属反应形成聚阴离子或杂多阴离子等复杂的离子形态^[1,9-13]。萃取行为和回收过程在极大程度上取决于水溶液中钨的离子形态。不同的钨形态与萃取剂的结合过程和萃取过程均不同, 因此深入了解水溶液中钨的形态可以为钨的回收过程提供指导。前人已经通过斜率法^[7]或热力学方法^[14]预测钨的萃取行为。Ning 等^[7]采用斜率法分别预测了 W(VI) 和 Mo(VI) 与伯胺的结合方式, 以便从钼溶液中选择性提取钨。Zhang 等^[15]根据不同 pH 值、钨浓度和钼浓度下形态的分布, 绘制了 $\text{W-H}_2\text{O}$, $\text{Mo-H}_2\text{O}$ 和 $\text{W-Mo-H}_2\text{O}$ 体系的热力学平衡图, 为钨与钼的分离提供了理论指导。但以上方法具有局限性, 不够准确, 因此, 选择一种在线监测萃取过程中 W(VI) 离子形态变化的仪器分析方法具有重要意义。

各种分析技术已被广泛应用于监测水溶液中的多钨酸根阴离子, 如核磁共振(NMR)^[10,16]、拉曼光谱^[8,17]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[18,19], 分光光度法^[20]

和电喷雾质谱法(ESI-MS)^[21,22]等。这些分析方法主要应用于环境和生物领域的痕量检测和鉴定, 其中, ESI-MS 具有更高的灵敏度和独特的优势: (1) 可解决结构缺陷和质子化问题; (2) 实现反应过程的实时监测并易捕获中间体; (3) 分子式和电荷状态可同时测定。因此, ESI-MS 不仅是研究水溶液中钨形态的有效方法, 还可用于监测回收过程中钨形态的转化途径。

ACCs 可使两相的分离又快又好^[23], 且它也有利于产生中间体。ESI-TOF-MS 具有软电离源, 可尽可能地保持粒子的初始形状。在本工作之前, 人们只是能够基于 E-pH 图推测萃取机理, 本工作通过环隙式离心萃取器(ACCs)与电喷雾电离飞行时间质谱仪 (ESI-TOF-MS) 耦合, 在线监测了钨在回收过程中的转化途径及不同 pH 下钨的萃取历程, 研究了 ACCs 中的钨萃取行为, 通过离子形态监测直观地诠释了钨的萃取机理, 为钨的高效萃取提供了一种方法。

2 实验

2.1 材料与试剂

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99\%$, 上海阿拉丁实业公司), H_2SO_4 (纯度 95%~98%, 国药集团化学试剂有限公司), 超纯水由 Milli-Q Direct 8 型纯水/超纯水一体机(默克密理博公司)制备, 伯胺(N1923, 纯度 $\geq 98\%$, 成都爱科化学试剂有限公司), 磺化煤油(中国汇红有色金属公司), 氮气(纯度 $>99.99\%$, 厂家)。

2.2 实验设备与分析仪器

环隙式离心萃取器(ACCs, 清华大学核能与新能源技术研究院), FE-20 型 pH 计(梅特勒-托利多公司), 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 美国热电公司), Xevo G2-XS 型电喷雾飞行时间质谱仪(ESI-TOF-MS, 英

国沃特斯公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 实验过程

将一定质量的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于水并用 H_2SO_4 溶液(2 mol/L)调节 pH 值, 用被煤油稀释的伯胺 N1923 (15vol%)作萃取剂, 萃取过程在二级串联的环隙式离心萃取器(ACCs)中进行, 控制蠕动泵的转速使水相/有机相保持 1:1。溶液中钨浓度通过 ICP-OES 测定。用 ESI-

TOF-MS 测定萃取过程中的钨形态: 注射流速为 5 $\mu\text{L}/\text{min}$, 样品在全扫描质谱($m/z=50\sim1000$)下以负离子模式操作, 毛细管电压设定为 2.5 kV, 去溶剂化温度设定为 150 $^{\circ}\text{C}$, 用 800 L/h 氮气作去溶剂化气体, 优化的源温度和锥电压分别为 60 $^{\circ}\text{C}$ 和 20 V。

用二级串联的环隙式离心萃取器萃取钨, 并对不同反应时间的萃取液进行质谱分析, 如图 1 所示。

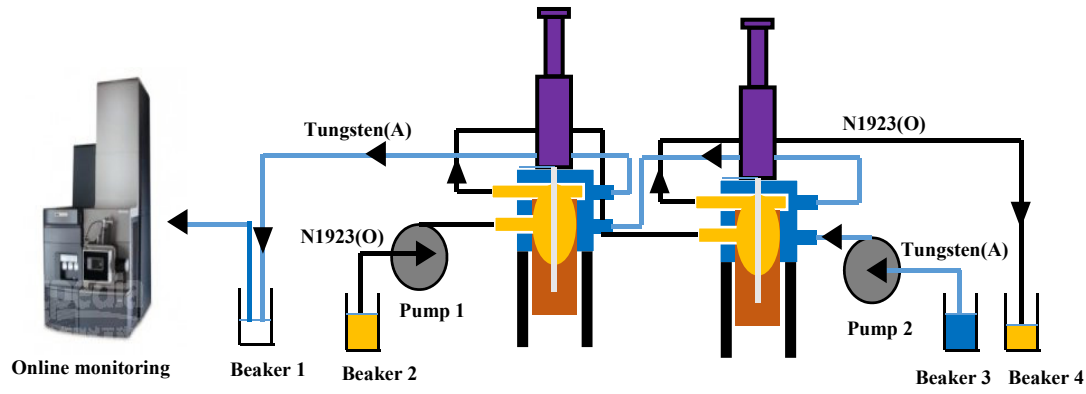


图 1 实验装置示意图
Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

2.3.2 数据处理方法

钨萃取率通过下式计算:

$$E_w = \frac{m_i v_i - m_e v_e}{m_i v_i} \quad (1)$$

式中, E_w 为钨的萃取率(%), m_i 和 m_e 分别为 Na_2WO_4 初始溶液和平衡水溶液中钨的浓度(mol/L), v_i 和 v_e 分别为 Na_2WO_4 初始溶液体积和平衡水溶液的体积(L)。

ESI-TOF-MS 检测过程中钨形态的计算方法如式(2)所示, 该公式已用于钒分析^[24]和铝分析^[25]。由于光谱中每个峰的强度与水溶液中特定钨形态的浓度有关, 因此认为峰强度的相对比率代表相对浓度。计算之前, 通过 Masslynx 软件、质荷比(m/z)、同位素峰和 2 个相邻峰间的宽度区分特定的钨酸盐物种, 并参考先前文献^[26-28], 检测到的钨形态列于表 1。

表 1 萃取过程中在负离子模式下检测到的钨种类

Table 1 Detected tungsten species under negative-ion mode during extraction process

No.	Tungsten atom number	Molecular formula	Ionic formula	Exact parent peak (mass/charge)	Ref.
1	1	HWO_3	WO_3^-	231.9357	[27]
2	1	H_2WO_4	HWO_4^-	248.9384	[26]
3	1	H_2WO_4	NaWO_4^-	270.9204	[27]
4	2	$\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$	$\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$	238.9334	[27]
5	2	$\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$	HW_2O_7^-	480.8745	[26]
6	2	$\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$	NaW_2O_7^-	502.8565	[27]
7	3	$\text{H}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$	$\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$	355.9013	[27]
8	3	$\text{H}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$	$\text{HW}_3\text{O}_{10}^-$	712.8105	[27]
9	3	$\text{H}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$	$\text{NaW}_3\text{O}_{10}^-$	734.7925	This work
10	4	$\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$	$\text{W}_4\text{O}_{13}^{2-}$	471.8693	[27]
11	4	$\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$	$\text{HW}_4\text{O}_{13}^-$	944.7465	[27]
12	4	$\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$	$\text{NaW}_4\text{O}_{13}^-$	966.7285	This work
13	5	$\text{H}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$	$\text{W}_5\text{O}_{16}^{2-}$	587.8373	[27]
14	6	$\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$	$\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$	703.8054	[27]
15	7	$\text{H}_2\text{W}_7\text{O}_{22}$	$\text{W}_7\text{O}_{22}^{2-}$	819.7734	[27]
16	8	$\text{H}_2\text{W}_8\text{O}_{25}$	$\text{W}_8\text{O}_{25}^{2-}$	935.7414	[27]
17	10	$\text{H}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$	$\text{HW}_{10}\text{O}_{32}^{3-}$	783.4515	[28]
18	10	$\text{H}_6\text{W}_{10}\text{O}_{32}$	$\text{H}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{2-}$	1176.6890	[28]
19	10	$\text{H}_9\text{W}_{10}\text{O}_{33}$	$\text{H}_7\text{W}_{10}\text{O}_{33}^{2-}$	1186.1982	This work

$$c_i = \frac{E_i}{\sum_{j=1}^n E_j} \times 100\% \quad (2)$$

式中, E_i 代表特定峰的强度, $\sum_{j=1}^n E_j$ 为所选峰的总和, c_i 为特征峰 i 的相对摩尔强度。

3 结果与讨论

3.1 反应时间和钨的萃取过程

选择合适的反应时间对 ACCs 中液-液萃取(LLE)很重要。在钨浓度为 0.02 mol/L、水相/有机相比为 1:1、室温、不同酸钨比 $n(\text{H})/n(\text{W})$ 条件下, 反应时间对钨萃取率的影响如图 2 所示。可以看出, 144 s 后, 不同酸钨比下的钨萃取率和平衡 pH 值(表 2)变化不大, 表明萃取反应在 144 s 内基本达平衡。36 s 时, 钨萃取率可达萃取平衡时钨萃取率的 80% 以上, 因此用伯胺 N1923 可有效快速地萃取钨。

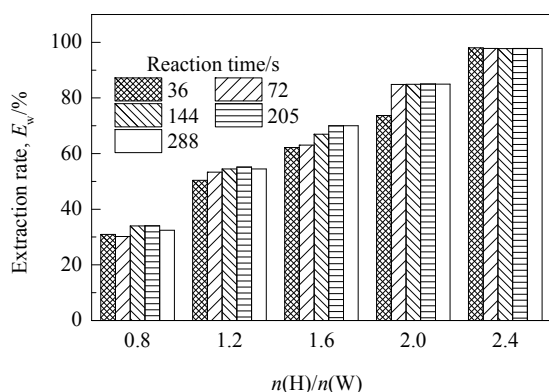


图 2 反应时间(36~288 s)对钨萃取率的影响

Fig.2 Effect of reaction time (36~288 s) on the extraction rate

为更好地理解液-液萃取的过程和机理, 实验条件控制如下: 初始钨浓度 0.01~0.06 mol/L、用碘化煤油将伯胺 N1923 稀释至 15vol%。144 s 时不同 $n(\text{H})/n(\text{W})$ 对整个过程中钨萃取率的影响如图 3 所示, 初始 pH 值(萃取前)和平衡 pH 值(pHe, 萃取后)见表 3。当溶液初始 pH 值为 2~7 时, 平衡 pH 值为 6.5~8, 初始 pH 值主要与 $n(\text{H})/n(\text{W})$ 有关, 当 $n(\text{H})/n(\text{W})$ 为 1.2~2.0 时, 初始 pH 值急剧下降, 表明该酸钨比范围内化学反应非常活跃。从图 3 中可以看出, 钨萃取率随 $n(\text{H})/n(\text{W})$ 增加而增加, 因为加入的酸量增加, 加速了多钨酸分子的形成, 从而促进钨的萃取。本实验条件下, 无论初始钨浓度多大, $n(\text{H})/n(\text{W})$ 越大, 钨萃取率越高, 因此, $n(\text{H})/n(\text{W})$ 是萃取过程中的关键因素。当 $n(\text{H})/n(\text{W})$ 超过 2.4 时, 钨萃取率基本保持不变, 表明此时加入的酸量已足量, 钨萃取

率可达 98% 以上。

表 2 不同反应时间的平衡 pH

Table 2 Equilibrium pH at different reaction times

Reaction time/s	$n(\text{H})/n(\text{W})$				
	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4
0	6.49	5.98	3.93	2.89	2.2
36	6.86	6.68	6.15	5.95	6.23
72	7.03	6.73	6.49	6.69	6.44
144	7.78	7.60	7.89	7.60	6.62
205	7.93	7.64	7.92	7.61	6.64
288	7.99	7.62	7.99	7.56	6.66

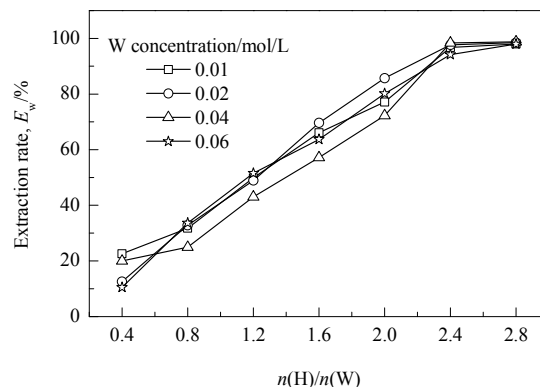


图 3 反应时间 144 s 时不同钨浓度(0.01~0.06 mol/L)下酸钨比对钨萃取率的影响

Fig.3 Effect of tungsten concentration (0.01~0.06 mol/L) on the tungsten extraction rate at 144 s

表 3 不同初始钨浓度下的初始和平衡 pH

Table 3 Initial and equilibrium pH with different initial W concentrations

$n(\text{H})/n(\text{W})$	W concentration/(mol/L)							
	0.01		0.02		0.04		0.06	
	pH ₀	pHe	pH ₀	pHe	pH ₀	pHe	pH ₀	pHe
0.4	6.43	7.42	6.69	7.68	6.81	7.93	7.19	7.97
0.8	6.27	7.31	6.6	7.27	6.55	7.56	6.79	7.86
1.2	5.94	7.19	5.95	7.23	5.96	7.41	6.28	7.6
1.6	5.21	7.06	4.48	7.19	4.32	7.46	4.80	7.52
2.0	3.03	6.89	2.75	7.13	2.57	7.17	2.50	7.44
2.4	2.55	6.62	2.24	6.63	2.13	6.99	2.07	7.21
2.8	2.37	6.44	2.04	6.55	1.94	6.66	1.87	6.91

Note: pH₀ represents for the pH value of initial concentration, pHe stands for the equilibrium pH value of solution after extraction.

3.2 萃取过程中钨的转化

$n(\text{H})/n(\text{W})$ 会影响钨在水溶液中的形态分布, 从而影响着钨的萃取率。深入研究钨离子形态变化有助于更好地了解整个萃取过程。增加溶液中 H^+ 量可促进多钨酸分子形成, 一定程度上影响了钨的分布。W_n 代表含 n 个钨原子的一类钨形态总称。当 $n(\text{H})/n(\text{W})$ 分别为 0, 0.8, 1.6 和 2.0 时[见图 4(a), (c), (e)和(g)], 通过 ESI-TOF-MS 监测萃取过程中的钨形态, 不同 $n(\text{H})/n(\text{W})$ 下 pH 值和萃取率随时间的变化[见图 4(b), (d), (f)和(h)]可知, 反应超过 72 s 后溶液中几乎只能检测到 W₁。萃取时间为 72 s

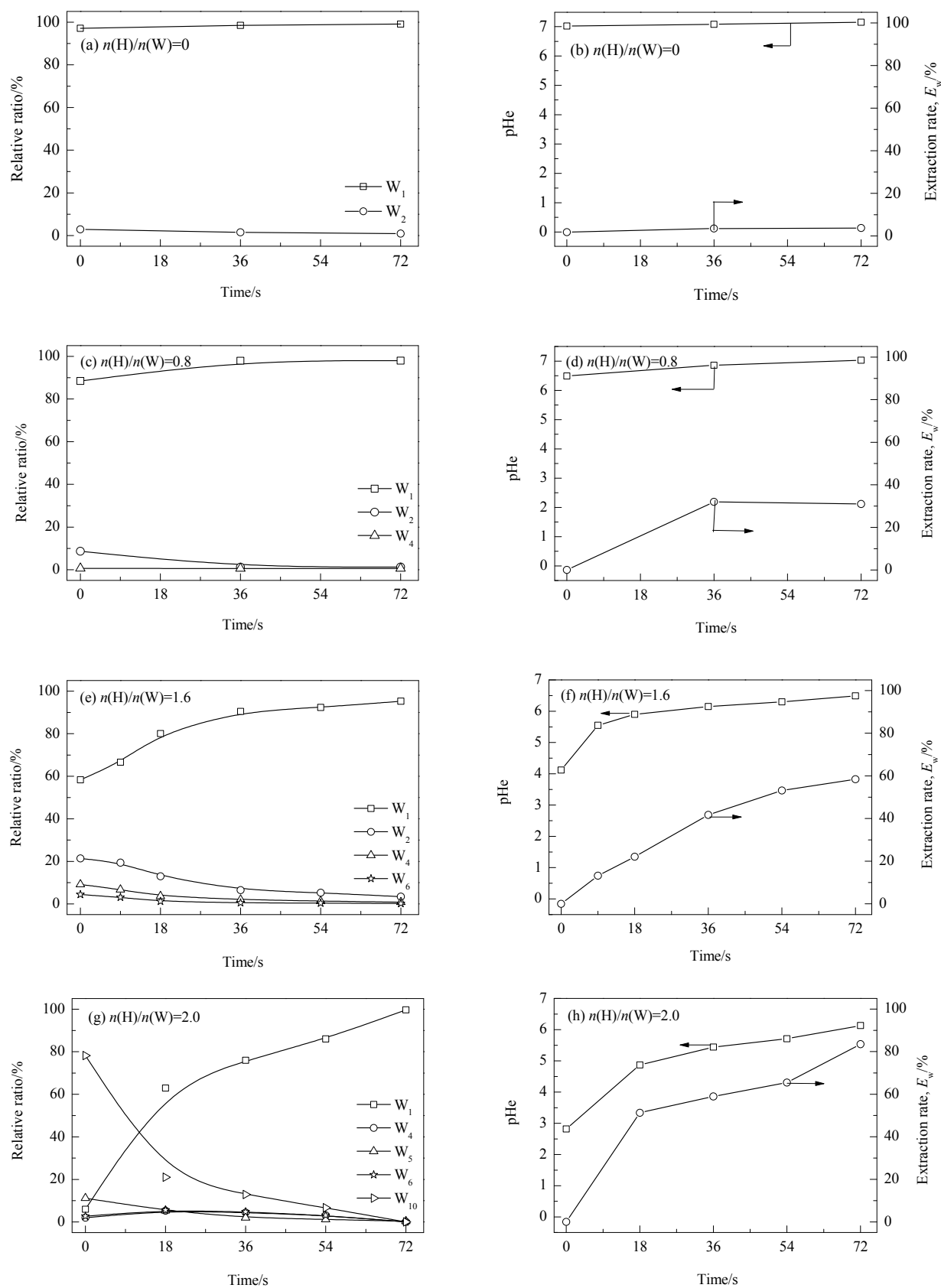
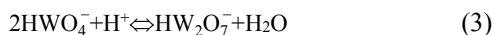


图 4 不同酸钨比下各种钨种类的相对含量及平衡 pH 和钨萃取率随时间的变化

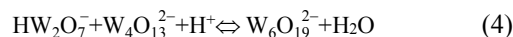
Fig.4 The relative ratio of tungsten species, pH and tungsten extraction rate at different $n(H)/n(W)$ with time

内、 $n(\text{H})/n(\text{W})$ 为0时,初始溶液中95%以上是 W_1 ,还有少量 W_2 ,反应结束后钨萃取率低于0.5%,表明 W_1 属于非活性形态,基本上不被萃取。当 $n(\text{H})/n(\text{W})$ 为0.8时,初始溶液中pH值约为6.5, W_1 相对含量约为90%,是主要形态,同时共存约10%的 W_2 和极少量 W_4 ,加入伯胺N1923混合后,反应前36 s内,钨萃取率迅速升高,溶液pH升高,但 W_2 相对含量降低, W_1 相对含量增加,此时,萃取反应起主导作用, W_2 优先被萃取至有机相。初始溶液中 W_2 相对含量小于10%,而最终钨萃取率却达约30%,表明存在 W_1 向 W_2 的转化,见反应(3)。这个过程中 W_4 似乎并不活跃,可能是因为 W_4 含量很低且稳定存在。

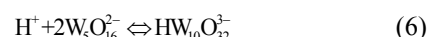


当 $n(\text{H})/n(\text{W})$ 增至1.6时,初始pH值约降至4.0,溶液中出现 W_6 ,且 W_2 相对含量是 W_4 的两倍,与萃取剂混合后, H^+ 、 W_2 、 W_4 和 W_6 浓度随时间增加而降低,钨萃取率不断增加。通常酸性溶液中钨反应趋势由低聚状态向高聚状态转变,所以溶液中可能的反应是 W_2 和 W_4 聚集成 W_6 ,见反应(4)。萃取过程中, W_6 优先被萃取至有机相中, W_2 和 W_4 加速聚合形成 W_6 ,消耗了大量的 H^+ ,导致pH不断升高。反应54 s后,pH值增加至约6.5, W_4 和 W_6 基本上全部被萃取到有机相中,此时,溶液中剩余的 W_2 代替 W_6 成为优势形态,继续被萃取至有机相中,与 $n(\text{H})/n(\text{W})=0.8$ 过程类似。随 W_2 、 W_4

和 W_6 种类的减少直至完全消失, W_1 的相对含量逐渐增加,因此在萃取过程结束时只能检测到 W_1 。



当 $n(\text{H})/n(\text{W})=2.0$ 时,溶液初始pH值降至3.0,溶液中的钨形态变得更复杂, W_{10} 取代了 W_1 成为主要形态,表明过量的酸会促进钨从低聚状态向高聚状态转变。加入伯胺N1923后,溶液pH增加, W_{10} 浓度急剧下降,萃取反应迅速进行,表明萃取过程中 W_{10} 比 W_2 和 W_6 更加活跃。随 W_{10} 大量消耗, W_4 、 W_5 和 W_6 将转变为 W_{10} ,见反应(5)和(6),从而使溶液pH值不断上升。



整个萃取过程中, HWO_4^- 形态在萃取反应中无活性,但它参与离子平衡反应。无论 $n(\text{H})/n(\text{W})$ 如何变化, W_1 的相对含量先随钨萃取率增加而增加,后保持不变。因此,降低溶液中 W_1 的相对含量或将 W_1 转变为其它高聚态的钨酸根离子,即可实现钨的高效萃取,为今后钨、钼的有效分离提供参考。

3.3 回收过程中钨的转变规律

通过以上分析,得到萃取过程中钨的转化途径,如图5所示。 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于水首先形成 HWO_4^- ,随溶液pH降低,将会形成多钨酸盐,见反应(3)、(4)和(5)。

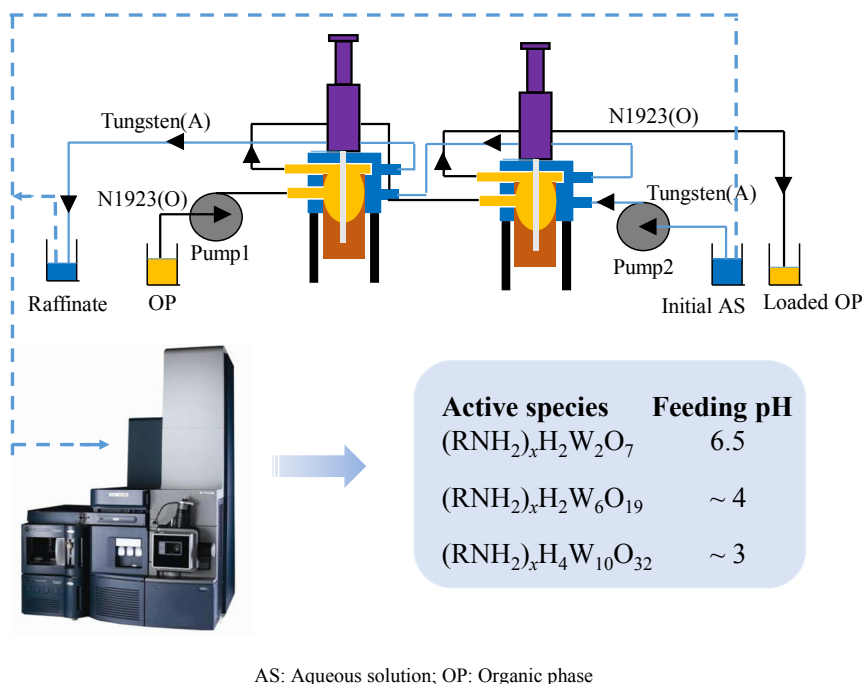


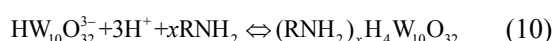
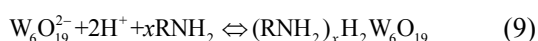
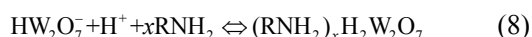
图5 萃取过程中钨的转变路径

Fig.5 Transformation pathways of tungsten species during the extraction process

表 4 含钨负载相的三级反萃率
Table 4 Three-stage tungsten stripping efficiency

Stripping stage	Total tungsten-loaded in aqueous, $m_{aq}/(\text{mg/L})$	Recovery rate/%
One	10.46	23.16
Two	24.13	53.42
Three	42.91	94.97

加入伯胺 N1923 后, 不同 pH 值下的活跃形态以 $(\text{RNH}_2)_x\text{-W}_i$ 形式被优先萃取到有机相中, 见反应 (7)~(10)。在室温及水相/有机相比 1:1 的条件下, 5 mol/L 氨水溶液对负载有机相进行三级反萃后, 钨反萃率可达 94.97%, 全流程中钨回收率可达 93% 以上(见表 4)。整个回收过程中, $n(\text{H})/n(\text{W})$ 对钨萃取率影响很大。通过研究钨的离子形态在回收过程中的转化途径, 可实现钨萃取过程中的定向调节, 从而为钨钼分离提供新思路。



4 结 论

首次通过 ESI-TOF-MS 在线监测了回收过程中钨形态的转化途径, 研究了萃取过程中钨形态的微观行为, 得出以下结论:

(1) 伯胺 N1923 是一种高效萃取剂, 反应 36 s 内钨的萃取效率可达平衡萃取率的 80% 以上, 反应 144 s 内超过 98% 的钨被萃取到有机相中。 $n(\text{H})/n(\text{W})$ 对钨的萃取率影响很大, 酸钨比为 2.4 时, 全流程钨的回收率可达 93% 以上。

(2) 通过 ESI-TOF-MS 在线监测萃取过程中钨的形态变化, 揭示了基于钨形态的萃取机理。初始溶液 pH=6.5 时, W_2 作为活性形态优先萃取到有机相中; pH 值约降至 4 时, W_6 取代 W_2 成为活性形态; pH≈3 时, W_{10} 比其它钨形态更易萃取到有机相中。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Zhao Z W, Cao C F, Chen X Y. Separation of macro amounts of tungsten and molybdenum by precipitation with ferrous salt [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(12): 2758–2763.
- [3] Nguyen T H, Lee M S. Separation of molybdenum (VI) and tungsten

- (VI) from sulfuric acid solution by ion exchange with TEVA resin [J]. Separation Science and Technology, 2015, 50(13): 2060–2065.
- [4] Zhao Z W, Zhang J L, Chen X Y, et al. Separation of tungsten and molybdenum using macroporous resin: equilibrium adsorption for single and binary systems [J]. Hydrometallurgy, 2013, 140: 120–127.
- [5] Wang L P, Zhang G Q, Guan W J, et al. Complete removal of trace vanadium from ammonium tungstate solutions by solvent extraction [J]. Hydrometallurgy, 2018, 179: 268–273.
- [6] Liao Y L, Zhao Z W. Comparison of 2-octanol and tributyl phosphate in recovery of tungsten from sulfuric-phosphoric acid leach solution of scheelite [J]. JOM, 2018, 70(4): 581–586.
- [7] 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.
- [8] Redkin A F, Bondarenko G V. Raman spectra of tungsten-bearing solutions [J]. Journal of Solution Chemistry, 2010, 39(10): 1549–1561.
- [9] Himeno S, Kitazumi I. Capillary electrophoretic study on the formation and transformation of isopolyoxotungstates in aqueous and aqueous- CH_3CN media [J]. Inorganica Chimica Acta, 2003, 355: 81–86.
- [10] Hastings J J, Howarth O W. A ^{183}W , ^1H and ^{17}O nuclear magnetic resonance study of aqueous isopolytungstates [J]. Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 1992, (2): 209–215.
- [11] 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.
- [12] 张喻升, 李长明, 曾红, 等. 钒钨钛/堇青石基烟气脱硝催化陶瓷滤芯的研制 [J]. 过程工程学报, 2017, 17(6): 1249–1256.
- Zhang Y S, Li C M, Zeng H, et al. Preparation of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2/\text{cordierite}$ based catalytic filter for removal of NO_x from flue gas [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(6): 1249–1256.
- [13] 周秋生, 李栋, 朱志成, 等. 钨酸铵-硝酸铵溶液体系结晶制备仲钨酸铵过程中钠/钾的析出行为 [J]. 过程工程学报, 2018, 18(1): 118–125.
- Zhou Q S, Li D, Zhu Z C, et al. Sodium/potassium precipitation behavior during evaporative crystallization of ammonium paratungstate from ammonium tungstate/nitrate solution [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(1): 118–125.
- [14] Xu W, 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, 147/148: 170–177.
- [15] 张家靓, 赵中伟, 陈星宇, 等. W-Mo-H₂O 体系钨钼分离的热力学分析 [J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5): 1463–1470.
- Zhang J J, Zhao Z W, Chen X Y, et al. Thermodynamic analysis for separation of tungsten and molybdenum in W-Mo-H₂O system [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1463–1470.
- [16] Zhang C, Howell R C, Scotland K B, et al. Aqueous speciation studies of europium(III) phosphotungstate [J]. Inorganic Chemistry, 2004, 43: 7691–7701.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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(3): 219–223.
- [20] Mohajerin T J, 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.
- [21] 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(6): 1830–1832.
- [22] Jia Q D, Cao J, Duan Y P, et al. The solution chemistry and reactivity of lacunary Keggin silicotungstates monitored in real-time by a combination of mass spectrometry and electrochemistry [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(2): 553–559.
- [23] Jing X H, Ning P G, Cao H B, et al. Separation of V(V) and Cr(VI) in leaching solution using annular centrifugal contactors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 373–381.
- [24] 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(6): 7619–7626.
- [25] 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.
- [26] Truebenbach C S, Houalla M, Hercules D M. Characterization of isopoly metal oxyanions using electrospray time-of-flight mass spectrometry [J]. *Journal of the Mass Spectrom*, 2000, 35(9): 1121–1127.
- [27] Walanda D A, 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.
- [28] 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.