

# 国家标准钼精矿中钼的测定方法探讨

巩卫东<sup>①</sup> 宋顺茂 宁水平 齐国亮<sup>a</sup>

(洛阳出入境检验检疫局 河南省洛阳市南昌路洛阳口岸基地 471003)

<sup>a</sup>(洛阳百合轻工业公司 河南省洛阳市嵩县车村镇 471421)

**摘要** 对国家标准 GB/T 15079.1-1994 钼精矿化学分析方法钼的测定, 确定了干扰元素钨、钒、铬等的消除方法; 并将不溶残渣的处理由混合溶剂烧结改为氢氧化钠熔融, 从而提高了方法准确度, 扩大了使用范围。

**关键词** 国家标准, 钼精矿, 钼, 干扰元素。

中图分类号: O655.1; O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2008)05-0861-04

## 1 前言

钼精矿中钼的测定, 原冶金工业部标准(YB 735-77)<sup>[1]</sup>由辽宁冶金研究所和杨家仗子矿物局起草, 采用钼酸铅重量法, 其原理为用硝酸溶解试样, 加盐酸蒸发, 用氨水沉淀铁等杂质, 于乙酸-乙酸缓冲溶液中加入乙酸铅与钼酸盐生成钼酸铅沉淀, 过滤、洗涤, 灼烧至恒量, 称重, 氢氧化物沉淀中吸附的钼用抗坏血酸还原硫氰酸盐光度法予以补正。该标准后来由中国有色金属工业总公司提出、金堆城钼业公司负责起草, 钼量的测定仍由杨家仗子矿物局起草, 方法基本不变, 仅将光度法改为硫尿还原, 混合溶剂中不加硝酸钾, 标准号为 GB/T 15079.1-1994<sup>[2]</sup>。

我室多年来在测定已焙烧的钼精矿中钼量时, 一直使用标准方法, 该方法为经典方法, 准确度高, 易掌握, 尽管周期较长, 但目前仍没有好的方法替代, 由于来样含钨量较低, 采用含钨量小于 0.25% 的分析步骤。2007 年 12 月洛阳某单位生产的钼精矿, 因工艺、原料变更, 其产品含钼量大于 60%, 且含钨量大于 0.25%, 并且含少量钒, 为保证出口产品质量, 提高我室信誉, 对钨的干扰及消除进行了实验。

## 2 实验部分

### 2.1 主要仪器及试剂

BP211D 电子天平(德国赛多利斯股份公司);

UV-160 紫外/可见分光光度计(日本岛津制作所);

SRJX-4-13 箱式电阻炉(沈阳市长城电炉厂);

实验用水为去离子水; 试剂为分析纯;

配制方法按 GB/T 15079.1-1994 中 4.1—4.26 其中 4.6 改为氢氧化钠。

① 联系人, 电话: (0379) 64332056; 手机: (0) 13838822699; E-mail: ciqgd@126.com

作者简介: 巩卫东(1962—), 男, 河南省洛阳市人, 工程师, 主要从事进出口化矿、农产品检验工作。

收稿日期: 2008-06-19; 接受日期: 2008-07-07

## 2.2 干扰物质及其消除

### 2.2.1 干扰物质

钼酸铅重量法测定钼的主要干扰元素有钨、钒、铬等,在乙酸-乙酸铵缓冲溶液中可与乙酸铅作用生成不溶物与钼酸铅一同析出使结果偏高。实验时称取0.24000g 三氧化钼(纯度不小于99.9%)置于250mL 烧杯中,加入5mL 氨水( $\rho$ 0.90g/mL)微热使其溶解,加入不同量干扰元素,再加入10mL 盐酸( $\rho$ 1.19g/mL),蒸发至3—5mL,以下按 GB/T 15079.1-1994 分析步骤 6.2.1.2 至 6.2.1.4 中方法进行。

结果见表1。

表 1 干扰元素测定数据

三氧化钼量(g)	换算成钼量 <sup>①</sup> (%)	干扰元素(%)	钼酸铅量(g)	测得钼量(%)	绝对误差(%)	注 <sup>①</sup>
0.24004	64.01	0	0.61363	64.14	+ 013	
0.24008	64.02	W 0.5	0.61626	64.41	+ 039	
0.24011	64.03	1.0	0.61892	64.69	+ 066	
0.24016	64.04	2.0	0.62391	65.21	+ 117	
0.24040	64.11	V 0.5	0.61521	64.30	+ 019	
0.24013	64.03	1.0	0.62674	65.51	+ 148	
0.24020	64.05	0.5	0.61220	63.99	- 0.60	钼酸铅沉淀
0.24060	64.16	Cr 1.0	0.61332	64.10	- 0.06	为金黄色

注:① 三氧化钼换算成钼量计算公式:  $Mo(\%) = \frac{MoO_3 \text{ 量} / 1.5}{0.25} C \times 100$

表1 结果说明,钨、钒为正干扰,铬虽然不影响结果,但钼酸铅沉淀为金黄色,因此必须消除其干扰。

### 2.2.2 干扰元素的消除

GB/T 15079.1-1994 中钨的干扰采用pH8—9 在硝酸铵存在下,用氨水使氢氧化铁共沉淀钨与钼分离的方法,因产品标准不要求钒、铬,未考虑消除方法。黑色冶金行业标准 氧化钼块化学分析方法 钼酸铅重量法测定钼(GB/T 5039-93)<sup>[3]</sup>,除试样用过氧化钠和氢氧化钠熔融外,其它步骤与 GB/T 15079.1-1994 基本相同,而含钨、钒、铬的试样,则采用氨水分离后,在酒石酸存在下,用硫化钠将钼沉淀成三硫化钼与干扰分离,此操作较难掌握,常因三硫化钼沉淀不完全使结果严重偏低。根据氢氧化铁能共沉淀钒、铬的理论,本实验采用 GB/T 15079.1-1994 中含钨量大于 0.25%—2% 的分析步骤,按 2.2.1 实验方法进行,结果见表2。

表 2 干扰元素测定数据

三氧化钼量(g)	换算成钼量(%)	干扰元素(%)	测得钼量(%)			绝对误差
			重量法	光度法	总量	
0.24046	64.12	0	63.07	0.94	64.01	- 0.11
0.23960	63.89	1.0	63.01	0.92	63.93	+ 004
0.24044	64.12	2.0	61.77	2.24	64.01	- 0.11
0.24014	64.04	W 2.0	61.55	2.46	63.96	- 0.08
0.24081	64.22	2.0	63.43	0.85	64.28	+ 006
0.24042	64.11	2.0	63.47	0.76	64.23	+ 012
0.25058	66.82	1.0	66.30	0.42	66.72	- 0.10
0.25088	66.90	1.0	66.73	0.31	67.04	+ 014
0.23909	63.76	V 1.0	63.13	0.61	63.74	- 0.02
0.23920	63.79	Cr 1.0	62.85	0.92	63.77	- 0.02
0.23956	63.88	V Cr 各 1.0	63.09	0.81	63.90	+ 002
0.24014	64.04	W 2.0 V Cr 各 1.0	63.74	0.39	64.13	+ 009

表 2 结果说明, 按上述分析步骤进行, 不仅能消除 2% 钨的干扰, 同时还能消除 1% 钒、铬的干扰。

### 2.3 钼的补正

关于钼的补正我室曾先后于 2002 年及 2006 年分别按照 YB 735-77 及 GB/T 15079.1-1994 的方法做过实验, 结论为: (1) 按方法中用混合溶剂烧结处理氢氧化物沉淀, 所测结果明显偏低, 约为实际含量的 1/3, 因此改用氢氧化钠熔融<sup>[4]</sup>, 将 GB/T 15079.1-1994 分析步骤改为:

(1) 6.2.3 钼的补正。

(2) 6.2.3.1 将(6.2.1.2)或(6.2.2.2)所得的残渣连同滤纸放入铁坩埚中, 低温灰化再于 600℃灼烧除炭, 加入 4g 氢氧化钠, 混匀, 于电炉加热上除去水分, 再于 600℃高温炉中熔融成均匀的流体(3—5min), 取出冷却, 以水洗涤铁坩埚外壁, 放入 250mL 烧杯中, 以 50mL 热水浸取, 取出铁坩埚, 煮沸使可溶盐溶解。冷却, 移入 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 干过滤, 移取溶液(钼含量小于 0.50% 为 20.00mL、> 0.50%—2.00% 为 5.00mL、> 2.00%—5.00% 为 2.00mL)置于 50mL 容量瓶中, 加水至约 20mL, 加 1 滴酚酞指示剂(1g/L 乙醇溶液), 用硫酸(1+1)中和至无色。

(3) 6.2.3.2 同标准方法分析步骤, 但用 1cm 比色皿。

(4) 6.2.3.3 校准曲线的绘制 移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 钼标准溶液(50μg/mL)置于一组 50mL 容量瓶中, 加水至 20mL, 以下按 6.2.3.2 进行, 以钼量为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

(5) 所测补正的钼量均小于 0.50%, 大部分在 0.30% 左右。

### 2.4 样品测定

称取 0.2500g 试样按照 GB/T 15079.1-1994 分析步骤 6.2.2 及改正后 6.2.3 测定样品, 结果见表 3。

表 3 样品测定结果

样品号	测得钼量(%)			原结果 <sup>①</sup>	绝对误差	注 <sup>①</sup>
	重量法	光度法	总量			
管理样 0#	49.52	1.04	50.56	50.41	+ 0.15	
	50.26	1.14	51.40		- 0.46	
管理样 1#	50.27	1.34	51.61	51.86	- 0.25	
	50.04	1.29	51.33		- 0.53	
管理样 2#	53.57	0.89	54.46	54.47	- 0.01	加 1% W 加 2% W 1% V Cr
	53.11	1.46	54.57		+ 0.10	
	53.77	0.74	54.51		+ 0.04	
	53.63	1.02	54.65		+ 0.18	
07230-001	61.51	1.18	62.69	63.38	- 0.69	加 1% V、Cr
	61.77	1.08	62.85		- 0.53	
	61.97	0.82	62.79		- 0.59	
	61.64	1.34	62.98		- 0.40	
07230-002	62.40	0.56	62.96	64.14	- 0.42	
	61.43	2.24	63.67		- 0.47	
07230-003	60.08	3.76	63.84	63.57	- 0.30	
	61.30	1.29	62.59		- 0.98	
07230-004	59.66	3.24	62.90	64.73	- 0.67	
	62.40	1.34	63.74		- 0.99	
08230-001	62.70	1.26	63.96	62.97	- 0.77	
	59.83	2.40	62.23		- 0.74	
	58.72	3.52	62.24		- 0.73	

注: ① 原结果系按 GB/T 15079.1-1994 分析步骤 6.2.1 进行, 未做钼得补正, 其中管理样 0#、1#、2# 分别为 12 个、12 个、46 个数据的平均值, 其它样品为平行样的平均值。

表3 结果说明,钼精矿样品中若含钨量大于0.25%,必须按照GB/T 15079.1-1994 分析步骤6.2.2及6.2.3 进行,否则结果偏高;同一样品测得钼量的极差值为0.31%,不超过方法中规定的实验室之间允许差0.4%的80%,方法准确度高。

### 3 结论

(1) 按照GB/T 15079.1-1994 分析步骤6.2.2 进行,可以消除5mg 钨、2.5mg 钒、铬的干扰。

(2) GB/T 15079.1-1994 分析步骤6.2.3 钼的补正中残渣及氢氧化物的处理方法,应使用氢氧化钠熔融。

(3) 钼精矿技术条件(GB3200-1989)中仅有2个牌号规定三氧化钨含量不大于0.30%,日常分析中又不做钨的检测,因此很难确定样品中钨的含量多少,为保证检测结果的准确性,最好按照GB/T 15079.1-1994 分析步骤6.2.2 钨含量> 0.25%—2%时钼得测定及6.2.3 钼的补正进行。

### 参考文献

- [1] 中华人民共和国冶金工业部 部标准. 钼精矿化学分析[S]. YB735-77. 北京: 技术标准出版社, 1978. 5.
- [2] 中华人民共和国国家标准. 钼精矿化学分析方法 钼量的测定[S]. GB/T 15079.1-1994. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- [3] 中华人民共和国冶金工业部 部标准. 氧化钼块化学分析方法 钨酸铅重量法测定钼量[S], YB/T 5039.1-1993. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [4] 上海进出口商品检验局编. 进出口商品检验方法 矿产品、铁类金属、有色金属及其合金分册[M]. 1991. 171.

## Study on the Determination Method of Molybdenum Quantity in National Standards Molybdenum Ore Concentrate

GONG Wei-Dong SONG Shun-Mao NING Shui-Ping QI Guo-Liang<sup>a</sup>  
 (Luoyang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Luoyang, Henan 471003, P. R. China)  
<sup>a</sup>(Lily of Light Industry Companies in Luoyang, Luoyang, Henan 471421, P. R. China)

**Abstract** The determination of molybdenum in national standards GB/T 15079.1-1994 molybdenum concentrates shows the interferences of element tungsten, the vanadium, the chromium and so on, as well as the insoluble residue from the handling of mixed solvents sintering sodium hydroxide to melt, The study established an elimination method for the interferential elements and insoluble residue to enhance the accuracy of the method, expanding the scope of use.

**Key words** National Standards, Molybdenum Ore Concentrate, Molybdenum, Method for Elimination Interference.

### 本刊可上网查阅

由于本刊在2001—2009年被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录,全文上网,因此,读者、作者均可直接上网查阅。网址:

<http://www.periodicals.net.cn>

<http://www.wanfangdata.com.cn>

<http://gpsys.periodicals.net.cn>

<http://gps.chinajournal.net.cn>