DOI:10.3969/j.issn.2095-1035.2011.04.0011

硫氰酸盐光度法测定加压氧化钼精矿萃取液中的钼

朱 丽[1]　孙宝莲[1]　李海燕[2]　李 波[1]

(1 西北有色金属研究院材料分析中心；2 西部金属材料有限公司 陕西 西安 710016)

摘　要　采用硝酸-硫酸-磷酸混合酸溶解试样，建立了硫氰酸盐法测定钼精矿加压氧化萃取液中钼含量的测定方法。对试样的分解方法进行了研究，并通过还原剂选择、酸度的影响及显色条件等一系列条件试验，确定了最佳试验方法。对试液进行多次测定，相对标准偏差 *RSD* 小于 1%。试验结果表明，方法有较高的精密度，测定结果准确可靠，现已成功应用于实际生产检测中。

关键词　硫氰酸盐；光度法；钼精矿；加压氧化萃取液；钼

中图分类号：O657.32；TH744.12^{+}2　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：2095-1035(2011)04-0047-03

Determination of Molybdenum in the Extraction Liquid for Pressurized Molybdenum Oxide Concentrate by Spectrophotometry with Thiocyanate

ZHU Li[1], SUN Baolian[1], LI Haiyan[2], LI Bo[1]

(1. *Northwest Institute for Nonferrous Metal Research*;
2. *Western Metal Material Co. LTD, Xi'an, Shanxi* 710016, *China*)

Abstract　A new sample digestion method using a mixture of HNO_3, H_2SO_4 and H_3PO_4 as dissolution solvent was developed and used to determine molybdenum in the extraction liquid for pressurized molybdenum oxide concentrate by spectrophotometry with thiocyanate. The testing conditions including reducing agent, acidity and color condition were optimized. The liquid samples were tested for several times and the relative standard deviations was less than 1%. The results indicated that the proposed method was simple, accurate, highly precise and has been successfully applied in the real production inspection process.

Keywords　thiocyanate; spectrophotometric; molybdenum concentrates; pressurized oxidation extracted liquid; molybdenum

1　引言

钼的用途广泛，近年来钼酸铵等钼化工产品的市场前景颇好。传统钼酸铵生产原料为钼精矿，在生产钼酸铵前，需先将钼精矿经氧化焙烧脱硫生成工业三氧化钼。氧化焙烧过程中，会产生大量有毒、有害的 SO_2、SO_3 气体，对环境污染十分严重。近年来，氧压煮法、硝酸分解法及电氧化法等湿法工艺发展迅速，针对“湿法氧化钼精矿新工艺”课题研究，需制定相应的分析方法对研究过程中产生的有机萃取液中的钼量进行准确测定。钼精矿的主要成分为 MoS_2、SiO_2 及其他金属硫化物、氧化物等，在加压氧化分解过程中，MoS_2 与水、氧气反应生成钼酸及硫酸，溶液中含有一定量的可溶性的钼酸、硫酸及铜、铁、铅等金属杂质离子等。需选择适当的有机溶剂对溶液中的钼加以回收，并采用适当的分析方法对有机萃取液中的钼量进行准确测定[1]。

收稿日期 2011-07-07　　**修回日期**：2011-10-10

作者简介：朱丽，女，硕士，从事有色金属分析研究。E-mail：zhuli56@126.com

经文献查新，钼精矿加压氧化萃取液中钼含量的测定没有相应的国家或行业标准方法。钼的测定方法主要有分光光度法、重量法、滴定法、催化极谱法、原子吸收光谱法及等离子体发射光谱法等[2-10]。重量法和滴定法测定结果准确，主要用于高含量钼的测定，且操作繁琐、费时；原子吸收光谱法操作简便、快速，但共存元素产生干扰，且需要使用危险的笑气-乙炔火焰测定钼，目前较少使用；硫氰酸盐光度法具有灵敏度高、线性范围广、操作简便等优点，特别适用于微量钼的测定。通过大量试验，建立了快速测定钼精矿加压氧化萃取液中钼含量的硫氰酸盐光度法。对同一钼精矿萃取液独立地进行 6 次测定，钼含量的平均值为 14.33 mg/mL，相对标准偏差 *RSD* 为 0.86%。

2 实验部分

2.1 仪器与主要试剂

721 型分光光度计（上海光学仪器厂）。

硫酸（1+1）；硫酸（5+95）；高氯酸（1+5）；硫氰酸钾溶液（100 g/L）；

混酸：移取 100 mL 硫酸在搅拌下徐徐注入 100 mL 水中，加入 100 mL 硝酸，200 mL 磷酸，混匀；

氯化亚锡（100 g/L）：称取 10 g 氯化亚锡，置于 250 mL 烧杯中，加入 10.00 mL 盐酸，加热溶解并煮沸，冷却，用水稀释至 100 mL，混匀，用前配制；

钼标准溶液（100 μg/mL）：称取 0.1500 g 基准三氧化钼（≥99.99%）于 200 mL 烧杯中，加入 2.00 mL 氢氧化钠溶液（200 g/L），100 mL 水，加热溶解，冷却后移入 1000 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，此溶液 1.00 mL 含 100 μg 钼。

2.2 实验方法

移取 10.00 mL 钼精矿加压氧化萃取液样品置于 150 mL 烧杯中置于电热板上低温加热蒸干。加入 10 mL 硝酸，2 mL 高氯酸，盖上表面皿，加热至高氯酸白烟冒尽。取下，加入 10 mL 混酸，继续加热并蒸至冒硫酸白烟 2～3 min，取下，冷却，用水吹洗表皿及杯壁，微热使可溶性盐溶解。取下冷却后，移入 200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

分取 10.00 mL 溶液于 100 mL 容量瓶中，加入 4 mL 硫酸（1+1）、10 mL 高氯酸（1+5），混匀。加入 5 mL 硫氰酸钾溶液（100 g/L），充分混匀后，边摇边加入 10 mL 氯化亚锡溶液（100 g/L），用硫酸（5+95）稀释至刻度，混匀。室温下放置 30 min 后，用 1 cm 比色皿，以试剂空白为参比，于 460 nm 波长处测定吸光度。

2.3 工作曲线

移取 0～4.0 mL 钼标准溶液（100 μg/mL）于一组 100 mL 比色管中，按实验方法进行，并绘制成工作曲线。实验结果表明，钼量在 0～400 μg/100mL 范围内符合比尔定律，线性相关系数为 0.9991。

3 结果与讨论

3.1 试样分解方法

为了提高钼在加压氧化萃取过程的回收率，体系中会引入煤油、四氯化碳等有机溶剂，为了避免实验中发生爆炸，在试样分解过程中必须先将有机物分解成碳化物。分取 10.00 mL 试液于 150 mL 烧杯中，置于电热板上低温加热蒸干，加入 10 mL 硝酸，2 mL 高氯酸，加热至高氯酸白烟冒尽，使试液中的碳化物分解完全。由于硫氰酸盐分光光度法测定钼需在硫-磷酸介质中进行，实验中加入 10 mL 混酸，蒸至冒硫酸白烟 2～3 min。

3.2 显色条件试验

3.2.1 还原剂种类及用量的选择

钼的硫氰酸盐光度法是在酸性溶液中，硫氰酸盐可与 Mo(Ⅵ)在有还原剂的条件下形成橙色络合物进而比色测定。一般常用的还原剂是抗坏血酸、氯化亚锡和硫脲。选择氯化亚锡为还原剂，试验表明，当氯化亚锡（100 g/L）用量在 10 mL 以上时，溶液的吸光度值达到最大且基本稳定，如图 1 所示，故还原剂用量选 10 mL。

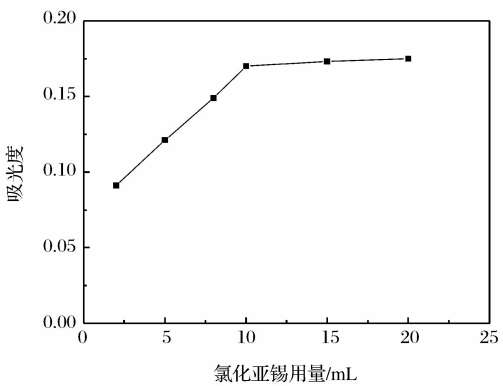

图 1 氯化亚锡用量对吸光度的影响

Figure 1. Effect of tin dichloride concentrations on absorbance.

3.2.2 酸度的选择

硫氰酸钼络合物在硫酸介质中比较稳定，但酸度应控制适当。酸度过小，显色较慢；酸度过大，硫氰酸钼络合物吸光度值不稳定。

3.2.3　硫氰酸盐用量的选择

当硫氰酸盐用量较大时,空白颜色加深,致使络合物吸光度值下降;用量太小,络合物的吸光度很小。试验表明,当 100 g/L 硫氰酸盐用量为 5 mL 时吸光度最大,如图 2 所示。

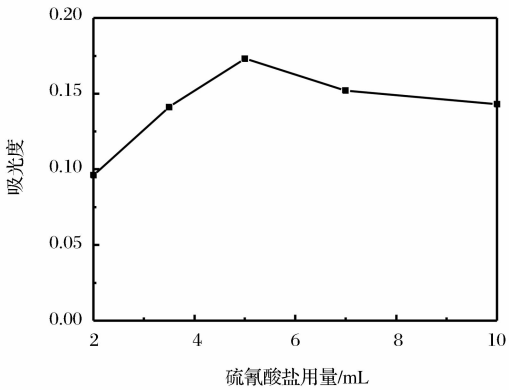

图 2　硫氰酸盐用量对吸光度的影响

Figure 2. Effect of thiocyanate concentrations on absorbance.

3.2.4　显色时间

实验表明,硫氰酸钼络合物在 20 min 以上显色完全,而且显色液的吸光度值可以稳定 2 h 以上,基本不变,如图 3 所示,故实验选用显色时间为 30 min。

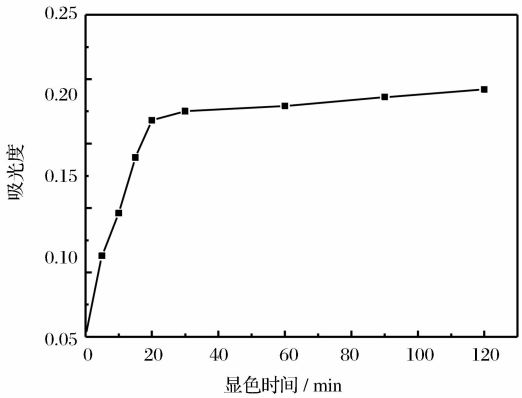

图 3　显色时间对吸光度的影响

Figure 3. Effect of coloration times on absorbance.

3.3　精密度实验

按实验方法操作,测定钼精矿加压氧化萃取液中的钼,独立进行 6 次测定,方法的 *RSD* 小于 1%,结果列于表 1。

3.4　准确度实验

按照拟定的分析方法,在已知钼含量的试液样中加入一定量的钼标准,测得钼的回收率在 97.9%～99.3%之间,结果列于表 2。

表 1　精密度实验

Table 1　Precision of the tests(n=6)　　mg/mL

测定元素	测定结果		平均值	*RSD*/%
Mo	14.29	14.23	14.33	0.86
	14.36	14.31		
	14.41	14.35		

表 2　加标回收实验

Table 2　Determination of recovery　　mg/mL

样号	标准加入量	测定值	回收率/%
1	2.00	1.96	98.2
2	4.00	3.91	97.9
3	6.00	5.95	99.3
4	10.00	9.86	98.6

4　结语

采用硝酸-硫酸-磷酸混酸溶解试样,建立了测定钼精矿加压氧化萃取液中钼量的方法。方法操作简单、快速,结果重现性好,能够满足实际生产需要。

参考文献

[1] 王志成,等.利用氨浸渣生产工业钼酸钠[J].中国钼业,2003,27(2):32-34.

[2] 孙宝莲,李海燕,李波,等.硫氰酸盐光度法测定氨浸渣中的钼[J].稀有金属材料科学与工程,2010,23(6):22-24.

[3] 周媛,杜芳艳.低合金钢中钼的快速分析[J].理化检验:化学分册,2000,36(7):329-330.

[4] 李广济.沉淀滴定法快速测定钼酸铵中钼量[J].中国钼业,2006,30(5):31-32.

[5] 马艳芳,池泉,韩红印,等.富氧空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定地质样品中的微量钼[J].光谱实验室,2001,18(5):633-636.

[6] 陈新民.火焰原子吸收法测定钼[J].中国钼业,2006,30(1):29-30.

[7] 张敏.溶剂萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中痕量钼[J].理化检验:化学分册,2000,36(1):10-12.

[8] 秦樊鑫,傅文军,张松,等.超声波溶样、APDC-MIBK 萃取石墨炉原子吸收法测定土壤中有效钼的研究[J].土壤通报,2006,37(2):343-345.

[9] 何美容,罗喜清,陈君.钼铁中钼的快速分析方法[J].中国无机分析化学,2011,1(3):53-54.

[10] 王夕云,陈志霞,范世华.顺序注射催化光度法测定环境水样中痕量钼[J].中国无机分析化学,2011,1(3):27-31.