

文章编号: 0254-5357(2010)01-0083-03

硫氰酸钾分光光度法有效提高铀矿石中钼的测定精度

王 頔, 张建梅, 汪 君, 赵建新

(核工业二一六大队理化测试中心, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要: 在国标 GB/T 14353.9—1993 基础上, 以氯化亚锡为还原剂, 硫氰酸钾为络合剂, 用国家一级合成硅酸盐光谱分析标准物质验证, 对比不同熔矿方法和不同酸性介质对钼最低检出范围的影响, 优化了用硫氰酸钾比色法有效检测铀矿石中含量 $\geq 10.0 \mu\text{g/g}$ 钼的实验方法。数据结果稳定可靠, 步骤简单, 测得钼的最低检出限可降低至 $10.0 \mu\text{g/g}$ 。方法的测定值与等离子体发射光谱的分析结果相符, 可满足实验室内铀矿石批量检测的要求。

关键词: 钼; 硫氰酸钾; 分光光度法; 铀矿石

中图分类号: O657.3; P619.14 文献标识码: B

Improvement of Precision for Molybdenum Determination in Uranium Ores by Potassium Thiocyanate Spectrophotometric Method

WANG Di, ZHANG Jian-mei, WANG Jun, ZHAO Jian-xin

(Nuclear Industry Xinjiang Testing Centre for Physical and Chemical Analysis, Urumqi 830011, China)

Abstract: Based on the national standard analytical method for determination of molybdenum in uranium ores (GB/T 14353.9—1993) and using stannous chloride as reducing agent, potassium thiocyanate as a complexing agent and synthesized national grade I spectral silicate reference material as standard sample, the effects of different sample digestion methods and acid media on detection limit of molybdenum were studied. The determination parameters of molybdenum in uranium ores by thiocyanate spectrophotometry were further optimized. The detection limit of the method for Mo was as low as $10.0 \mu\text{g/g}$ with the advantages of high reliability and simple operation. The method has been applied to the determination of Mo in uranium ores and the results are in agreement with those by ICP-AES.

Key words: molybdenum; potassium thiocyanate; spectrophotometry; uranium ore

在我国, 铀钼矿是比较常见的一种铀伴生矿资源, 从铀矿石中提取钼对钼的综合回收以及资源合理化利用有着重要的意义^[1-4]。因此, 如何有效测定铀矿石中钼的含量是当今的研究热点。目前分析铀矿石中钼^[5]含量的方法有极谱法^[6-8]、原子吸收光谱法^[9-12]、X 射线荧光光谱法^[4,13]、原子发射光谱法^[14-15]、分光光度法^[16-18]和滴定法^[19-20], 其中尤以分光光度法为多。然而由于生成的钼络合物不稳定和其检出限的限制, 越来越多的分析工作者希望加入表面活性剂^[16-18]以得到相对稳定的结果, 但仍然没有得到广泛的应用。本文在国标 GB/T 14353.9—1993^[21]的基础上, 以氯化亚锡为还原剂, 硫氰酸钾为络合剂, 通过对比不同熔矿方法和不同酸性介质对钼最低检出范围的影响, 优化了有效检测铀矿石中含量 $\geq 10.0 \mu\text{g/g}$ 钼的实验方法。方法简便, 结果重现性好, 稳定可靠, 可满足实验室内铀矿批量检测的要求。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

722 型光栅分光光度计(上海第三分析仪器厂), 平板电热炉(北京市光明医疗仪器厂), 马弗炉(上海实验电炉厂), Sartorius 210S 分析天平(北京赛多利斯天平有限公司)。

钼标准储备溶液: 称取 1.5000 g 三氧化钼(预先在 550°C 灼烧 20 min), 置于 100 mL 烧杯中, 加入 5 mL 200 g/L NaOH 溶液, 用 $\varphi = 50\%$ (体积分数, 下同)的 H_2SO_4 中和至微酸性, 并过量 20 mL , 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 $\rho(\text{Mo}) = 100 \mu\text{g/mL}$ 。

钼标准溶液: 移取 50.00 mL 钼标准储备溶液置于 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 $\rho(\text{Mo}) = 10 \mu\text{g/mL}$ 。

Na_2O_2 , 500 g/L 硫氰酸钾(KSCN)溶液, 200 g/L SnCl_2 溶液, 20 g/L CuSO_4 溶液, 100 g/L 硫脲溶液, 200 g/L NaOH 溶液, 王水, 酚酞。

收稿日期: 2009-04-22; 修订日期: 2009-07-29

作者简介: 王頔(1982-), 女, 陕西汉中市中人, 硕士研究生, 从事岩矿石的分析检测工作。E-mail: wangdi0323@yahoo.com.cn。

H₂SO₄、HNO₃、氨水均为分析纯。

实验所用水均为蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 王水熔矿

称取0.5000 g矿样于100 mL烧杯,加入30 mL王水,盖上表面皿,放在平板电热炉上低温加热蒸发至溶液体积约1 mL取下,稍冷后加入2 mL 50%的H₂SO₄,加热蒸发至冒白烟,热水洗涤杯壁及未溶物,转入100 mL容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀,待用。

1.2.2 过氧化钠熔矿

称取0.5000 g矿样于刚玉坩埚中,加入6~8倍样品量的Na₂O₂,搅匀,表面再覆盖一薄层,放入预先已升温至720℃的马弗炉中熔融20 min,取出冷却,放入150 mL烧杯中,加入30 mL沸水提取,盖上表面皿,加热煮沸3~5 min,取下冷却,用热水洗出坩埚,将溶液和沉淀一起转入100 mL容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀,待用。

1.3 样品分析

1.3.1 硝酸介质分析

移取20 mL Na₂O₂熔矿后的样品溶液(上层清液)于50 mL容量瓶中,加入两滴酚酞,用50%的氨水和50%的HNO₃调至溶液无色后加入此HNO₃ 6.0 mL、500 g/L KSCN溶液2.5 mL、200 g/L SnCl₂溶液5.0 mL,用水稀释至刻度,摇匀,放置10 min,然后用3 cm比色皿,在波长460 nm处,以试剂空白作参比,测量吸光度。

1.3.2 硫酸介质分析

移取20 mL Na₂O₂熔矿后的样品溶液(上层清液)于50 mL容量瓶中,加入两滴酚酞,用200 g/L NaOH溶液和50%的H₂SO₄调至溶液无色后加入此H₂SO₄ 9.0 mL,流水冷却后,加入2.0 mL 20 g/L CuSO₄溶液、6.0 mL 100 g/L 硫脲溶液,放置5 min,再加入2.5 mL 500 g/L KSCN溶液,用水稀释至刻度,摇匀,放置10 min,然后用3 cm比色皿,在波长460 nm处,以试剂空白作参比,测量吸光度。

1.4 分析结果的表述

按下式计算样品中钼的含量:

$$w(\text{Mo}) = \frac{\rho_0 \times V_{50} \times V_{100}}{m \times V_{20}} \times 10^{-6} \times 100\%$$

式中, $w(\text{Mo})$ —样品中钼的含量($\mu\text{g/g}$); ρ_0 —从标准曲线上查得的钼量($\mu\text{g/mL}$); V_{50} —定量移取样品溶液的定容体积(mL); m —称样质量(g); V_{100} —样品溶液定容体积(mL); V_{20} —定量移取溶液体积(mL)。

2 结果与讨论

2.1 熔矿方法对比

在HNO₃介质下,分别用两种熔矿方法分析多个岩石样品。实验发现,用王水熔矿,样品中钒、三价铁、锆、二氧化硅、铜、磷酸根、氟、铬等会在加入还原剂后出现与硫氰酸钼络合物橙红色颜色相近的红色,干扰测定使结果偏高;用

Na₂O₂熔矿,可避免上述问题。由此说明,王水熔矿不太适合复杂样品的分析,实验选择Na₂O₂熔矿。

2.2 硝酸介质下的样品分析

2.2.1 硝酸介质下的标准曲线

分别移取0.0、1.0、2.0、5.0、7.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0、60.0、80.0、100.0 μg 钼于50 mL容量瓶中,用水稀释至约15 mL,实验方法同1.3.1,绘制标准曲线,其线性方程为: $y = 0.0073x + 0.0036$,相关系数 $R^2 = 0.9999$ 。

2.2.2 样品分析

在HNO₃介质下,对5个不同含量的国家一级合成硅酸盐光谱分析标准物质进行重复测定,结果见表1。

表1 HNO₃介质下国家标准物质的测定^①

Table 1 Determination of Mo in National Reference Materials in nitric acid medium

标准物质 编号	$w(\text{Mo})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$						RSD/ %	相对 误差/%	$\Delta \ln C$	
	标准值	本法分次测定值								
GBW 07705	5.0±0.2	2.0	3.3	2.0	4.7	3.3	3.1	36.3	-60.0~-6.0	-0.48
GBW 07706	10.0±1.0	10.2	8.8	10.2	8.8	10.2	9.6	8.0	-12.0~-2.0	-0.04
GBW 07707	20.0±1.0	18.4	17.0	19.7	17.0	19.7	18.4	7.3	-15.0~-1.5	-0.08
GBW 07708	50.0±2.0	52.6	49.9	51.2	49.9	51.2	51.0	2.2	-0.2~+5.2	+0.02
GBW 07709	100.0±4.0	95.0	99.1	97.7	99.1	97.9	97.8	1.7	-5.0~-0.9	-0.02

① 据EJ/T 751—93《放射性矿产地质分析测试实验室质量保证》铀矿床伴生组分分析,允许偶然误差 $w(\text{Mo})$ 为0.05%~0.01%时,相对误差 $\leq 30\%$ 。

利用国标GB/T 14353.9—1993分析国家一级标准物质GBW 07708和GBW 07709,结果见表2。应用国标法只能检测钼含量在50 $\mu\text{g/g}$ 以上的样品,而本法可使检出限降低至10 $\mu\text{g/g}$,且数据稳定可靠,在误差范围之内。

表2 国标法分析国家标准物质

Table 2 Analytical results of Mo in National Reference Materials with national standard method

标准物质 编号	$w(\text{Mo})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$						RSD/ %	相对 误差/%	$\Delta \ln C$	
	标准值	国标法分次测定值								
GBW 07708	50.0±2.0	58.8	52.0	54.2	58.8	54.2	55.6	5.5	+4.0~+17.6	+0.11
GBW 07709	100.0±4.0	106.5	114.8	106.5	108.4	114.8	110.2	3.9	+6.5~+14.8	+0.10

2.3 硫酸介质下的样品分析

2.3.1 硫酸介质下的标准曲线

分别移取0.0、1.0、2.0、5.0、7.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0、60.0、80.0、100.0 μg 钼于50 mL容量瓶中,用水稀释至约15 mL,实验方法同1.3.2,绘制标准曲线,其线性方程为: $y = 0.0077x - 0.0011$,相关系数 $R^2 = 0.9999$ 。

2.3.2 样品分析

在H₂SO₄介质下,对以上5个不同含量的国家一级标准物质进行重复测定,结果见表3。此分析结果与表1结果比较,此法对Mo标准值为5.0 $\mu\text{g/g}$ 的GBW 07705无法精确检测;对Mo标准值为10 $\mu\text{g/g}$ 的GBW 07706,所得数据相对误差较大。

表 3 H₂SO₄ 介质下国家标准物质的测定

Table 3 Determination of National Mo in Reference Materials in sulfuric acid medium

标准物质 编号	w(Mo)/(μg·g ⁻¹)							RSD/ %	相对误 差/%	ΔlnC
	标准值	本法分次测定值								
GBW 07705	5.0±0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GBW 07706	10.0±1.0	9.3	6.7	6.7	8.0	9.3	8.0	16.30-33.0	-7.0	-0.22
GBW 07707	20.0±1.0	18.3	17.0	18.3	19.6	18.3	18.3	5.03-15.0	-2.0	-0.09
GBW 07708	50.0±2.0	50.7	49.4	50.7	49.4	52.0	50.4	2.16-1.2	+4.0	+0.008
GBW 07709	100.0±4.0	94.7	94.7	96.0	96.0	97.3	95.7	1.14-5.3	-2.7	-0.04

2.4 硝酸和硫酸介质下的样品分析对比

比较表 1 和表 3 分析结果可以看出,两种方法均可用于铈矿石中钼的测定。在 HNO₃ 介质下,可稳定测定钼含量在 10 μg/g 的样品,方法简单易行、可控制;而在 H₂SO₄ 介质下,由于加入 50% 的 H₂SO₄ 后易形成浑浊,影响分析结果,致使此方法只能检测钼含量 ≥ 20 μg/g 的样品。综合评价,采用 Na₂O₂ 熔矿,以 HNO₃ 为酸性介质。

3 实验验证

用本法和中国科学院新疆分析测试研究所电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[22],测定 3 个未知样品,编号分别为 1、2、3,平行测定 3 次。由表 4 结果可见,本法测定值与 ICP-AES 结果相符。

表 4 化学法与 ICP-AES 法分析结果对比

Table 4 Comparison of analytical results of Mo in samples with chemical method and ICP-AES

样品 编号	w(Mo)/(μg·g ⁻¹)					RSD/%
	平均值	本法分次测定值			ICP-AES 法	
1	500.7	499.0	504.0	499.0	508.7	0.58
2	535.1	526.5	538.4	540.3	528.4	1.40
3	554.2	558.5	550.0	554.0	547.8	0.77

4 结语

(1) 由于王水熔矿干扰离子较多,使得测定结果偏高,并且步骤复杂,因此选用 Na₂O₂ 熔矿较好。

(2) 以 Na₂O₂ 熔矿,比较硝酸介质和硫酸介质对钼最低检出范围的影响发现,两种方法用于铈矿石中钼的测定,测定数据均稳定可靠;但以硝酸为介质,不但使得整个分析流程简单方便,而且可使钼的最低检出限下降至 10 μg/g。

(3) 以 Na₂O₂ 熔矿,在硝酸介质下,氯化亚锡为还原剂,硫氰酸钾为络合剂,用分光光度法测定铈矿石中含量 ≥ 10.0 μg/g 的钼,对实验室内铈矿石批量检测是切实可行的。

5 参考文献

- [1] 孟晋,王洪明,陈儒庆,王平,王凯,叶连升,黄崇元.用离子交换法从某钼矿浸出液中回收与分离钼钼的研究[J].铈矿冶,2008,27(4):173-177.
- [2] 黄宝茅.钼钼共生矿的综合回收[J].铈矿冶,1995,14(3):178-187.
- [3] 孙南华.应用离子交换法从堆浸液中分离回收钼钼[J].铈矿冶,1999,18(2):134-138.
- [4] 田文辉,王中岐,张敏.能量色散 X 射线荧光光谱法测定钼矿石中钼钼铁铜[J].岩矿测试,2008,27(3):235-236.
- [5] 岩石矿物分析编写组.岩石矿物分析(第一分册)[M].3 版.北京:地质出版社,1991:540-547.
- [6] EJ/T 752—1993,含铈岩石中微量钼、钨的示波极谱同时测定[S].
- [7] 岳明新,赵恩好,王娜,毛朝霞,刘琦,崔健.催化极谱法连续测定火探样品中的钼、钼[J].辽宁化工,2008,37(5):358-340.
- [8] 许庆福,王卿.催化极谱法测定土壤中有效钼方法的改进[J].理化检验:化学分册,2004,40(3):173,175.
- [9] 张颖,王艳红.矿物中微量钼钼连续测定的研究[J].有色矿冶,2006,22(4):68-70.
- [10] 黄天璧.原子吸收法测定矿石中的钼[J].云南冶金,2008,37(1):53-56.
- [11] 陈秀枝.火焰原子吸收法测定矿石中的低含量钼[J].光谱实验室,1998,15(3):43-44.
- [12] 李枚枚,万桂馥,赵玉芬.三乙醇胺存在下火焰原子吸收法测定钼[J].理化检验:化学分册,2009,35(2):57.
- [13] 刘树文,文玲,严方.X 荧光光谱法测定催化剂中的镍和钼[J].分析科学学报,2003,19(5):466-467.
- [14] 张雪梅,张勤.发射光谱法测定勘查地球化学样品中银硼锡钼钼[J].岩矿测试,2006,25(4):323-326.
- [15] 林守麟,徐志方,郑曙.在线液-液萃取微型万用分相器的设计及应用Ⅲ.流动注射液-液萃取-电耦合等离子体原子发射光谱法测定矿石中钼和钨[J].岩矿测试,1998,17(2):147-151.
- [16] 蒋碧仙,周正.硫氰酸钾-十二烷基磺酸钠分光光度法测定矿石中钼[J].岩矿测试,2007,26(6):500-502.
- [17] 樊海燕,敖登高娃.4-甲氧基苯基荧光酮吸光光度法测定合金钢中钼[J].理化检验:化学分册,2004,40(11):667-668.
- [18] 张立方,曹伟,傅艳静,张思宝,秦承兵.5-硝基水杨基荧光酮分光光度法测定钼[J].理化检验:化学分册,2007,43(9):751-752.
- [19] 北京矿冶研究总院分析室.矿石及有色金属分析手册[M].北京:冶金工业出版社,1990:82-84.
- [20] 肖承坤.硫酸胂还原-钼钼铵滴定法测定尾矿中钼[J].岩矿测试,2007,26(3):243-244.
- [21] GB/T 14353.9—1993,铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法钼的测定[S].
- [22] EJ/T 1168—2004,天然四氟化铈中钼、钨、钼、钒、钽的测定;ICP-AES 法[S].