

文章编号: 0254 - 5357(2011)01 - 0040 - 03

钼矿石物相的快速分析方法

郑民奇¹, 于淑霞², 程秀花¹

- (1. 西安地质矿产研究所实验测试中心, 陕西 西安 710054;
2. 国土资源部郑州矿产资源监督检测中心, 河南 郑州 450012)

摘要: 钼矿石的主要矿物有辉钼矿, 其次是钼钨钙矿、铁钼华矿、钼华矿和钼酸铅矿。样品经碱熔融分解, 硫氰酸盐比色法测定总钼; 利用电感耦合等离子体质谱法测定氢氧化铵溶解钼华中的钼; 酒石酸溶解钼钨钙矿中的钼; 碳酸钠溶解钼酸铅矿中的钼; 盐酸溶解铁钼华矿中的钼。方法对不同钼矿石样品进行了5种钼矿石物相分析, 结果与实际地质成矿组分符合。

关键词: 钼; 钼矿石; 物相分析; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O614.612; O657.63 **文献标识码:** B

A Rapid Phase Analysis Method for Molybdenum Ores

ZHENG Min-qi¹, YU Shu-xia², CHENG Xiu-hua¹

- (1. Test Center of Xi'an Institute of Geology and Mineral Resources, Xi'an 710054, China;
2. Zhengzhou Quality Supervision and Testing Center for Mineral Resources, The Ministry of Land and Resources, Zhengzhou 450012, China)

Abstract: The main minerals in molybdenum ores are molybdenite (MoS_2), powellite [$\text{Ca}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$], ferrimolybdate ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), molybdate (MoO_3) and wulfenite (PbMoO_4). Samples were fused by alkali mixture and the total molybdenum in the sample was determined by sulfocyanide colorimetry. Molybdenum in mineral phases of molybdenite, powellite, wulfenite and ferrimolybdate was extracted by ammonium hydroxide, tartaric acid, sodium carbonate and hydrochloric acid, respectively and then determined by ICP-MS. Five molybdenum mineral phases in six kinds of molybdenum ores were analyzed and the results were in accordance with the geological facts.

Key words: molybdenum; molybdenum ores; phase analysis; inductively coupled plasma-mass spectrometry

自然界中钼不以天然元素状态出现, 总是与其他元素结合在一起, 多数呈硫化物形态存在。钼的主要矿物是辉钼矿(MoS_2), 其次是钼华矿(MoO_3), 此外还有钼酸铅矿(PbMoO_4)、钼钨钙矿 [$\text{Ca}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$] 和铁钼华矿($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)等^[1]。钼矿石的物相分析对钼矿物在自然界的赋存状态、地质科研、矿床评价、矿产资源的综合利用和选冶工艺极为重要。

钼矿石的物相测试方法以往多采用比色法^[1], 分离后的溶液要进行再处理, 分析手续冗长繁琐。

本文在前人研究成果^[1-3]的基础上, 建立了一套基于电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)^[4-11]测定钼矿石物相的快速分析新方法。以往钼矿石物相分析只分析4种矿物^[12](辉钼矿、钼钨钙矿、钼华矿、钼酸铅矿), 而分析钼矿石5种矿物的分析方法未见报道。样品用过氧化钠熔融, 硫酸酸化, 硫脲还原, 硫氰酸盐比色法测定总钼量(A); 样品用氢氧化铵在沸水浴中溶解, ICP-MS测定滤液中的钼量(B); 残渣用酒石酸在水浴(50~60℃)中溶解, ICP-MS测定滤液中的

收稿日期: 2010-04-07; 修订日期: 2010-08-30

作者简介: 郑民奇(1960-), 男, 广东龙川县人, 教授级高级工程师, 主要从事岩石矿物分析和质量管理工作。

E-mail: zminqi2003@163.com。

钼量(C);残渣用 Na_2CO_3 在沸水浴中溶解,ICP-MS测定滤液中的钼量(D);残渣用 HCl 在沸水浴中溶解,ICP-MS测定滤液中的钼量(E)。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

UV-160A 双光束紫外可见分光光度计(日本岛津公司)。

X Series II 电感耦合等离子体质谱仪(美国Thermo公司)。仪器工作参数见表1。

表1 仪器工作参数

Table 1 Operating conditions of ICP-MS instrument

工作参数	设定值	工作参数	设定值
入射功率	1300 W	扫描方式	跳峰
雾化气流量	0.80~0.90 L/min	积分时间	0.5 s
冷却气流量	14 L/min	分辨率	100
辅助气流量	1.5 L/min	进样时间	30 s
真空度	1×10^{-6} Pa	采样锥孔径	1.0 mm
进样泵速	30 r/min	截取锥孔径	0.7 mm

1.2 标准溶液和主要试剂

钼标准溶液(100 mg/L):按常规方法配制。

Na_2O_2 、 SnCl_2 溶液、 KSCN 溶液、酒石酸溶液、 Na_2CO_3 溶液、 HNO_3 、 HCl 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯。

实验用水为去离子水。

1.3 实验方法

1.3.1 总钼量(A)

准确称取粒径为 0.074 mm 的试样 0.2000 g 于银坩埚中,加 3 g Na_2O_2 拌匀,在 700 °C 高温炉中熔融。取出银坩埚冷却,放入 150 mL 烧杯中,加 50 mL 热水、0.5 mL 酒精,加热浸取,洗出银坩埚,冲入 100 mL 容量瓶中,水稀释至刻度,摇匀,放置过夜。取 5 mL 清液于 25 mL 比色管中,加 1 滴 10 g/L 酚酞,用 8 mol/L HNO_3 中和至无色,过量 2 mL,加 1 mL 300 g/L KSCN 溶液,水稀释至 20 mL,摇匀。加 2 mL 100 g/L SnCl_2 溶液,水稀释至刻度摇匀,在波长 560 nm 处测定吸光度。

标准系列:取 0、25、50、100、200、300、500 μg 钼标准溶液于 25 mL 比色管中,加 2 mL 8 mol/L HNO_3 。以下操作同上,计算总钼量(A)。

1.3.2 钼华矿中的钼量(B)

取 0.2000 g 的试样于 200 mL 塑料烧杯中,加 20 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,在沸水浴上加热浸取 4 h(经常搅拌)。补加 50 mL 水,用致密滤纸过滤,用 0.7 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 洗涤沉淀 6 次,水洗涤 5 次。滤液放入 200 mL 容量瓶中,用 HNO_3 中和,水稀释至刻度,摇匀。

标准系列:取 0、0.5、5.0、25、50 μg 钼标准溶液于 50 mL 容量瓶中,加 2 mL 8 mol/L HNO_3 ,水稀释至刻度,摇匀。用 ICP-MS 测定,计算钼量(B)。

1.3.3 钼钨钙矿中的钼量(C)

将 1.3.2 节过滤后的残渣放入 150 mL 烧杯中,加入 25 mL 40 g/L 酒石酸溶液,在 50~60 °C 水浴上加热浸取 1.5 h(经常搅拌)。补加 50 mL 水,用致密滤纸过滤,用热水洗涤,滤液放入 200 mL 容量瓶中,加 2 mL 8 mol/L HNO_3 。以下操作同 1.3.2 节,计算钼量(C)。

1.3.4 钼酸铅矿中的钼量(D)

将 1.3.3 节过滤的残渣放入 150 mL 烧杯中,加入 10 mL 150 g/L Na_2CO_3 溶液,在沸水浴上加热浸取 1 h(经常搅拌)。补加 50 mL 水,用致密滤纸过滤,热水洗涤,滤液放入 200 mL 容量瓶中,用 HNO_3 中和,水稀释至刻度,摇匀。以下操作同 1.3.2 节,计算钼量(D)。

1.3.5 铁钼华矿中的钼量(E)

将 1.3.4 节过滤的残渣放入 150 mL 烧杯中,加入 20 mL 6 mol/L HCl ,在沸水浴上加热浸取 15 min(经常搅拌)。补加 50 mL 水,用致密滤纸过滤,热水洗涤,滤液放入 200 mL 容量瓶中,水稀释至刻度,摇匀。以下操作同 1.3.2 节,计算钼量(E)。

1.3.6 分析流程

钼矿石物相分析流程图 1。

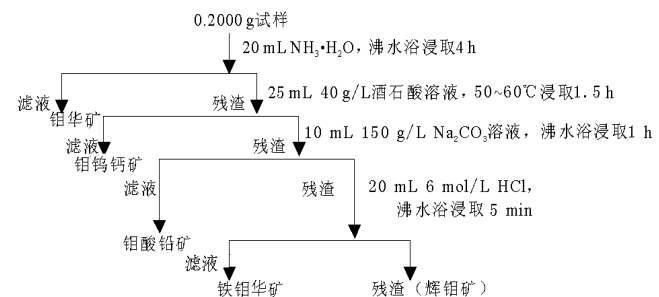


图1 钼矿石物相分析流程

Fig. 1 Phase analysis procedure for molybdenum ores

1.3.7 各钼矿石物相表示

$$w(\text{辉钼矿中钼})/\% = A - B - C - D - E;$$

$$w(\text{钼华矿中钼})/\% = B;$$

$$w(\text{钼钨钙矿中钼})/\% = C;$$

$$w(\text{钼酸铅矿中钼})/\% = D;$$

$$w(\text{铁钼华矿中钼})/\% = E.$$

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择

钼矿石是比较难分解的矿石,通常采用碱熔和熔

融法分解试样。

辉钼矿(MoS_2)用 Na_2O_2 熔融。 NaOH 或 KOH 都能熔融, HNO_3 能增加溶解率。

钼华矿(MoO_3)用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,在沸水浴上加热浸取溶解。 HCl 、 HNO_3 、 Na_2CO_3 、 NaOH 、 KOH 和酒石酸溶液在沸水浴中使之溶解。

钼钨钙矿 $[\text{Ca}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4]$ 用40 g/L酒石酸溶液,在50~60℃水浴上加热浸取溶解。 HCl 、柠檬酸溶液在沸水浴中使之溶解。

钼酸铅矿(PbMoO_4)用150 g/L Na_2CO_3 溶液,在沸水浴上加热浸取溶解。 HCl 、 HNO_3 、 NaOH 、 KOH 溶液在沸水浴中使之溶解。

铁钼华矿($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)用6 mol/L HCl ,在沸水浴上加热浸取溶解。 HCl 使辉钼矿的溶失率增加。

2.2 内标的选择

文献[13]阐述了ICP-MS分析中内标的重要作用,如果样品中含有内标元素,会干扰内标对分析结果的校正;若为抵消干扰而提高内标元素的浓度,则由于内标信号值过高而失去对低信号值的校正作用。 Re 和 Rh 在一般地质勘查样品中的含量极低;但是 ^{187}Re 的灵敏度太高且其质量数偏大。通过试验,本研究工作选择 ^{103}Rh 作单一内标,确定以10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 Rh 溶液为内标时效果较好。

2.3 分析结果对照

用比色法(COL)验证本方法,分析结果对照见表2。

表2 分析结果对照

Table 2 Comparison of analytical results of Mo

样品编号	方法	$w(\text{Mo})/\%$				
		辉钼矿	钼华矿	钼钨钙矿	钼酸铅矿	铁钼华矿
09C-13	本法	0.122	0.015	0.006	0.006	0.007
	COL法	0.129	0.012	0.005	0.007	0.008
09C-16	本法	0.211	0.019	0.013	0.008	0.012
	COL法	0.207	0.020	0.015	0.006	0.013

3 实际样品物相分析

应用本方法对钼矿石5种主要矿物进行物相分析,结果(见表3)与实际地质成矿组分符合。

4 结语

(1)采用ICP-MS法测定钼矿石物相,取样量少,钼矿物溶解完全,分解时间缩短,能快速、准确地测定钼矿石物相及钼矿物在自然界的赋存状态。

表3 实际样品分析

Table 3 Analytical results of Mo in practical samples

样品编号	$w(\text{Mo})/\%$				
	辉钼矿	钼华矿	钼钨钙矿	钼酸铅矿	铁钼华矿
09C-11	0.069	0.008	0.008	0.005	<0.001
09C-12	0.087	0.009	0.007	0.004	<0.001
09C-13	0.122	0.015	0.006	0.006	0.007
09C-14	0.151	0.018	0.009	0.004	0.006
09C-15	0.162	0.015	0.008	0.004	0.008
09C-16	0.211	0.019	0.013	0.008	0.012

(2)溶解铁钼华矿时,要严格控制在沸水浴上加热浸取时间,否则辉钼矿溶失率增加。

5 参考文献

- [1] 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,1991:597-599.
- [2] 龚美菱. 相态分析与地质找矿[M]. 北京:地质出版社,2007:65-66.
- [3] 赵德平,吴继华. 钼钨石中钼的化学物相分析[J]. 云南冶金,2000,29(5):48-50.
- [4] 孙朝阳,贺颖婷,王雯妮. 端视电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中有效钼[J]. 岩矿测试,2010,29(3):267-270.
- [5] GB/T 12690.13-2003, 稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法;钼、钨量的测定;电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法[S].
- [6] Barling J, Arnold G L, Anbar A D. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 193: 447-457.
- [7] Christopher S, James M, Angela B, Rebecca P, William M B. Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006,241:723-733.
- [8] 张羽旭,温汉捷,樊海峰. 地质样品中Mo同位素测定的前处理方法研究[J]. 分析化学,2009,37(2):216-220.
- [9] 张世涛,徐艳秋,王宇. ICP-AES同时测定钼矿石中多种元素[J]. 光谱实验室,2006,23(5):1043-1045.
- [10] 尹明. 我国地质分析测试技术发展现状及趋势[J]. 岩矿测试,2009,28(1):37-53.
- [11] 孙伟,王小治,盛海君. 钼的测定方法研究进展[J]. 安徽农业科学,2007,35(31):9845-9846.
- [12] 施小英. 电感耦合等离子体发射光谱法应用于钼矿石物相分析[J]. 理化检验:化学分册,2010,46(1):79-80,83.
- [13] 曹军骥,张小曳,王丹. ICP-MS测试中内标强度波动对元素测试值的影响[J]. 西安工程学院学报,2001,23(1):25-27.