

硫氰酸盐光度法测定氨浸渣中的钼

孙宝莲^{1,2}, 李波¹, 王国栋^{1,2}, 杨平平¹

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 西部鑫兴铝业, 陕西 商洛 726000)

摘要: 将氨浸渣试样用硝酸-硫酸-磷酸混合酸溶解-氢氧化钠分离, 2 mol/L 的硫酸介质中, 在 Cu^{2+} 催化下, 以硫脲将 Mo(VI) 还原为 Mo(V), 与硫氰酸盐生成琥珀色配合物, 借此进行光度法直接测定。重点研究样品的分解方法、共存元素的干扰以及干扰消除方法等。并采用重量法、全差式光度法和硫氰酸盐直接光度法(本法) 3 种分析方法, 对同一试样分别独立地进行 8 次测定, 将测定结果进行比较。结果表明: 本法操作简便, 分析结果有较高的精密度、准确度, 对氨浸渣中钼的测定达到满意的效果, 优于钼酸铅重量法。

关键词: 光度法; 氨浸渣; 钼

中图分类号: TG146.4⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2253-04

钼酸铵生产中, 钼金属回收率是主要的经济指标, 它不仅反映了企业工艺水平和装备水平, 也直接关系到企业的经济效益。由钼焙砂制钼酸铵的氨浸取渣, 称“钼氨浸渣”。该渣中含钼一般 5%~12% (质量分数), 有时高达 15%, 主要以钼酸铅、钼酸铵、 MoO_2 、 MoS_2 等形式存在^[1,2]。而国内外无论哪一家钼盐生产厂家, 都会产出大量的含钼氨浸渣。因此, 准确测定氨浸渣中的钼含量对钼酸铵生产有重要的指导意义。

目前, 氨浸渣中钼的测定没有相应的国家或行业标准。常见钼的分析方法有重量法、滴定法(整合滴定法, 沉淀滴定法)、全差式光度法、硫氰酸盐光度法^[3-8]、以及原子吸收光谱法等^[9,10]。重量法结果相对准确、可靠, 对于高含量的钼的测定具有不可替代的作用。但是对于氨浸渣中钼的测定, 除了进行钼的沉淀重量法测定外, 还必须对含钼较高的氨不溶残渣进行钼的光度法补正试验, 操作繁琐费时; 滴定法操作条件较为苛刻, 共存元素干扰较多时, 影响结果的准确性; 原子吸收法简便、快速, 但共存元素干扰难以消除。硫氰酸盐光度法经过长期的研究改进, 日益完善, 目前应用较为广泛。本研究在前人工作的基础上, 对试样的分解、共存元素影响及干扰消除等环节进行了改进, 有效地提高分析效率, 减少了测定误差。通过深入研究和大量试验, 建立了快速测定氨浸渣中钼含量的硫氰酸盐直接光度法。对同一氨浸渣试样, 采用本法、全差式光度法和重量法分别进行 8 次测定, 钼的平均值分别为: 9.73%、9.8%、9.69%, RSD 分别为

0.48%、0.78%、0.77%。该法简便、实用, 有较高的准确度和精密度, 已用于氨浸渣日常对内对外分析。

1 实验

1.1 仪器与主要试剂

721 型分光光度计。82B 差式光度计。

硝酸-硫酸-磷酸混酸: 移取 100 mL 硫酸在搅拌下慢慢注入 100 mL 水中, 加入 100 mL 硝酸, 200 mL 磷酸, 混匀。

氢氧化钠溶液, 200 g/L, 100 g/L。

硫酸铜-硫酸溶液, 1 g/L: 称取 1 g 硫酸铜, 溶于 1 L 硫酸溶液 (1+1) 中。

硫脲溶液, 80 g/L; 硫氰酸钾溶液, 300 g/L; 酚酞指示剂, 1 g/L。

钼标准溶液, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$: 称取 0.1500 g 基准三氧化钼 ($\geq 99.99\%$) 置于 200 mL 烧杯中, 加入 2 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 mL 含 100 μg 钼。

1.2 实验方法

取 2.0 mL 钼标准溶液 (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 置于 50 mL 比色管中, 加入一滴酚酞指示剂, 滴加硫酸 (1+1) 至红色刚消失, 加入 10 mL 硫酸铜-硫酸溶液 (1 g/L) 与 5 mL 硫脲溶液 (80 g/L), 放置 10 min, 加入 5 mL 硫氰酸钾溶液 (300 g/L), 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

收到初稿日期: 2009-06-02; 收到修改稿日期: 2009-07-27

作者简介: 孙宝莲, 女, 1967 年生, 高级工程师, 西北有色金属研究院材料分析中心, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86262499

测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 试样的分解

2.1.1 碱熔法与酸溶法的比较

称取 0.1000 g 同一氨浸渣试样 (080626-50), 分别采用碱熔 (过氧化钠) 和酸溶法 (硫酸+磷酸+硝酸) 溶解后, 按试验方法同时进行测定。结果表明: 两种方法所得钼的分析结果基本一致, 酸溶法为 15.8%, 碱熔法为 15.6%, 即两种方法均能将试样分解完全。酸溶法结果略高于碱熔法的主要原因是, 碱熔法采用过氧化钠强氧化熔剂, 在铁坩锅中熔样, 虽然保证了试样的完全溶解, 但熔融过程中坩锅本身部分融解引入大量的铁、镍、铬等其他杂质, 同时用水浸取、洗涤坩锅过程中, 坩锅壁上的试样不易清洗干净, 容易造成钼的测定结果偏低。为此, 针对氨浸渣试样, 选用酸溶法溶样。

2.1.2 溶样酸的选择

选用 4 种溶样酸体系: a 饱和氯酸钾的硝酸+盐酸+硫酸, b 硝酸+盐酸+硫酸+磷酸, c 硝酸+硫酸+磷酸, d 硝酸+盐酸+硫酸。分别对同一氨浸渣试样进行溶解处理, 并按试验方法进行钼的测定。结果表明: 采用这 4 种混酸体系溶解试样, 所得钼的测定结果基本一致, 即均能达到较好的使钼完全溶解的目的, 但溶解过程有较大差别。a、b、d 均为分步溶解法, 几种溶样酸是分步加入的, 即每加入一种酸后, 需溶解并蒸至小体积后, 再加入另一种酸, 所以这几种方法溶解过程中, 有崩溅现象, 需要特别小心操作, 而且溶样时间较长, 易造成测定结果偏低; 而 c 所用混酸为一次性加入, 溶样及硫酸冒烟过程既快速又安全, 生成的钼的沉淀直接溶于硫酸成钼阳离子, 避免了崩溅。而且溶剂使用量少, 易操作。故选择混酸 (硝酸+硫酸+磷酸) 体系直接溶解。

2.1.3 混酸用量的选择

实验结果表明, 对于 0.1~0.2 g 氨浸渣试样, 10 mL 的硝酸-硫酸-磷酸混酸能够保证试样的完全溶解, 本法选加 10 mL 的硝酸-硫酸-磷酸混酸溶样。

2.2 显色条件试验

钼的硫氰酸盐直接光度法是在硫酸介质中, 用还原剂将 Mo(VI) 还原为 Mo(V), Mo(V) 与硫氰酸盐生成琥珀色配合物, 借此进行光度法直接测定。一般常用的还原剂是抗坏血酸、氯化亚锡和硫脲。本法选择硫脲为还原剂。

2.2.1 酸度的影响

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。实验表明: 在 1.5~2.5 mol/L 的硫酸范围内显色效果好。酸度过小, 显色较慢; 酸度过大, 络合物消光值很不稳定, 随着时间的增加消光值显著下降。这是由于生成钼的硫酸络合物所致。本实验选用硫酸酸度为 2 mol/L。

2.2.2 KSCN 用量的影响

实验表明, 300 g/L KSCN 用量在 3~7 mL 时吸光度最大且基本保持不变。当 KSCN 用量较大时, 空白颜色加深, 致使络合物吸光度下降; 用量太小, 络合物的吸光度很小。本实验选用 5.0 mL。

2.2.3 Cu^{2+} 的影响

硫脲是一种弱的还原剂, 是还原钼的比较理想的还原剂, 但对钼的还原过程较慢。 Cu^{2+} 具有加速硫脲还原钼的作用。实验证明, 1 g/L 的硫酸铜溶液用量在 5~20 mL 时, 硫氰酸钼络合物的吸光度基本恒定, 故选用 10 mL。

2.2.4 硫脲用量影响

硫脲在本体系中的作用: 一是使 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ , 降低了空白值, 提高反应的灵敏度; 二是消除铁等金属离子的干扰。实验表明, 当硫脲 (80 g/L) 用量在 5 mL 以上时, 溶液的吸光度值达到最大且基本稳定, 本法选 10 mL。

2.2.5 显色时间

实验表明, 本体系在 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, 本实验选用 30 min。

2.3 工作曲线

移取 0~4.0 mL 钼标准溶液 (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 于一组 50 mL 容量瓶中, 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 $\mu\text{g}/50\text{ mL}$ 范围内符合比尔定律。

2.4 共存元素的干扰

氨浸渣中与钼共存的元素主要有大量的 Si (10% 左右)、Fe (3%~10%)、Pb (5%~20%), 中量的 S、Cu、Ni、Ca、K 及少量的 W、Co 等。试样经混酸 (硝酸+硫酸+磷酸) 溶解后, Si 主要以 SiO_2 的形式存在, 其它元素均以离子状态存在于试液中。干扰硫脲-硫氰酸盐光度法测定钼的主要元素有 W、Cu、V 和 Fe。其中 V 量小, 可不予考虑, W、Cu 和 Fe 是主要的干扰元素, 其他元素在本方法中均不干扰钼的测定。

于数个 50 mL 容量瓶中, 各加入试剂空白 5 mL 和 0.2 mg Mo 标准溶液, 然后分批加入不同量的共存元素 Fe、Pb、Cu、W 等标准溶液后, 按实验方法进行显色测定。结果表明: 在含有 0.2 mg Mo 的 50 mL 显色液中, 1 mg 的 Pb、W, 0.2 mg 的 Cu、Fe 不干扰

钼的测定。当 Fe 量 > 0.25 mg 时, 即试样中 Fe 量达 10% 时, 吸光度值增高。主要原因是 Fe(III) 可与硫氰酸盐形成血红色络合物, 虽然硫脲是一种弱的还原剂, 能将 Fe(III) 还原为 Fe(II), 但它对铁的还原速度较慢。

为此, 本实验考虑采用碱分离法, 消除铁的干扰。即将氨浸渣试样酸溶后, 用氢氧化钠溶液中和到碱性, 使大部分铁及其他金属元素呈氢氧化物形式沉淀, 而钼以钼酸钠的形式进入溶液, 达到待测元素 Mo 与 Fe、Pb 等大部分杂质元素分离的目的。

3 样品分析

3.1 分析步骤

称取 0.1000 g 已处理好的氨浸渣试样于 200 mL 烧杯中, 加入 10 mL 硝酸-硫酸-磷酸混合酸, 盖上表皿, 置于电热板上加热溶解, 并蒸至冒硫酸白烟 3~5

min, 取下, 冷却, 用水吹洗表皿及杯壁, 微热使可溶性盐溶解。冷却后用氢氧化钠溶液 (200 g/L) 调至有氢氧化铁沉淀出现, 补加 5 mL 该氢氧化钠溶液, 流水冷却, 移入 200 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。干过滤。

分取 5.0 mL 滤液于 50 mL 比色管中, 以下按实验方法进行显色测定。

3.2 分析结果的准确度与精密度

用拟定的方法测定了氨浸渣试样中的钼, 独立地进行 8 次测定, 并与全差式光度法及钼酸铅重量法做了对照比较, 结果列于表 1。将所得数据进行数理统计处理, 3 种方法结果无显著差异。对于编号为 080626-50 的氨浸渣样品, 本法相对标准偏差 RSD 为 0.48%, 精密度高于全差式光度法 (0.78%) 和重量法 (0.77%)。

表 1 实验结果对照
Table 1 Comparison of experiment results

| Sample | Methods | Content of Mo, $\omega/\%$ | Mean value, $\omega/\%$ | RSD/% |
|-----------------|------------------------------------|--|-------------------------|-------|
| ALR (080626-50) | Spectrophotometry with thiocyanate | 9.68, 9.78, 9.75, 9.67, 9.74 \times 2, 9.80, 9.70 | 9.73 | 0.48 |
| ALR (080626-50) | Full-differential photometry | 9.8 \times 4, 9.7 \times 3, 9.9 | 9.8 | 0.78 |
| ALR (080626-50) | Gravimetric method | 9.75 \times 2, 9.61, 9.78, 9.64 \times 2, 9.70, 9.60 | 9.69 | 0.77 |

Note: ALR stands for ammonia leaching residue

4 结 论

用混酸溶解-碱分离-硫氰酸盐光度法测定氨浸渣中钼量的方法具有简便实用、结果准确、精密度高等特点, 还可用于相关酸洗液、酸沉母液等样品中钼的测定。

参考文献 References

[1] Wang Zhicheng(王志成) et al. *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2003, 27(2): 32
 [2] Shi Xingyuan(史兴元). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 1998, 22(4): 91
 [3] YB/T5039-93[S]. 1993
 [4] YS/T555.1-2007[S]. 2007

[5] Wang Xianke(王献科), Wang Deyong(王德勇). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 1998, 22(4): 80
 [6] Li Guangji(李广济). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2006, 30(5): 31
 [7] Jia Lijuan(贾丽娟), Zhong Hong(钟宏), Fu Jiangang(符剑刚). *Rare Metal and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2007, 35(3): 34
 [8] GB/T14352.2-93[S]. 1993
 [9] Li Meimei(李枚枚), Wan Guifu(万桂馥), Zhao Yufen(赵玉芬). *PTCA(Part: Chemical Testing)*(理化检验(化学分册))[J], 1999, 35(2): 57
 [10] Chen Xinmin(陈新民). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2006, 30(1): 29

Spectrophotometric Determination of Molybdenum in the Ammonia Leaching Residue Using Thiocyanate

Sun Baolian^{1,2}, Li Bo¹, Wang Guodong^{1,2}, Yang Pingping¹

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. Western XinXing Molybdenum Co. Ltd., Shangluo 726000, China)

Abstract: The ammonia leaching residue sample was dissolved by HNO₃-H₂SO₄-H₃PO₄ mixed acid and separated by NaOH. With Cu²⁺ and 2 mol/L H₂SO₄, Mo(VI) was reduced to Mo(V) by thiourea, then reacted with thiocyanate to form amber complexes which was used for the determination of Mo by spectrophotometric method. The sample digestion method, co-existence elements interference and their elimination were studied. The 8-time experimental results of the same samples by the proposed method were compared with that of gravimetric method and full-differential spectrophotometric method. The results indicate that the proposed method is simple, accurate and high-precision, and fit to the determination of Mo in ammonia leaching residue with satisfactory effects, prior to gravimetric method.

Key words: spectrophotometric method; ammonia leaching residue; molybdenum

Biography: Sun Baolian, Senior Engineer, Analytical Center of Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86262499