

# 硫氰酸盐比色法测定尾矿样品中钼的含量

郭 杨 柯文海 莫振军 程志刚 景 昕(黑龙江多宝山铜业股份有限公司, 黑龙江 嫩江 161499)

**摘要:** 采用碳酸钠-过氧化钠、硝酸-高氯酸分别对尾矿样品进行处理, 硫酸介质中以铜盐作催化剂, 硫脲做还原剂, 硫氰酸盐做显色剂, 显色稳定后, 于460nm处使用紫外可见分光光度计测定尾矿样品钼含量。同时进行加标实验对实验方法的准确性进行验证, 该实验碱熔加标回收率97.5%~100.4%, 酸溶加标回收率97.3%~100.6%, 结果令人满意。

**关键词:** 分光光度法; 钼含量测定; 硫氰酸盐

黑龙江多宝山铜业股份有限公司是紫金矿业集团股份有限公司旗下全资子公司, 主要从事经营铜钼矿开采和选冶, 是黑龙江省重点企业, 黑河市最大的矿业企业。黑龙江多宝山铜业化实验室主要从事原尾矿和精矿的采制样、分析检测工作。主要分析原尾矿中钼、铜、银含量, 精矿中钼、铜、金、银和水分总含量的测定。主要分析仪器有T320IPCS型双光束紫外可见分光光度计和GGX-830、GGX-850、GGX-910型原子吸收分光光度计。原、尾矿中钼主要采用硫氰酸盐光度法进行测定。

由于铜钼原、尾矿中钼的含量低, 原矿通常含量为0.007%~0.040%, 实验样品通常含量为0.030%~3.00%; 尾矿通常含量为0.001%~0.004%之间, 使用硫氰酸盐光度法进行检测。

国标方法《GB/T 14353.9-2010 铜矿石、铅矿石、锌矿石化学分析方法 第9部分: 钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法》中钼的检测范围为: 0.005%~2%, 行标方法《YS/T 1115.11-2016 铜原矿和尾矿化学分析方法 第11部份: 钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法》中钼的检测范围为: 0.003%~0.040%。低品位尾矿样品的准确测定, 对选矿厂生产工艺的监控、金属平衡的计算具有重要意义, 而现有标准方法均未完全覆盖所需的检测范围, 需要进行实验, 拓宽检测方法的下限; 同时针对尾矿样品含量低, 检测结果不稳定, 需要进行实验提高尾矿样品的检测准确度和精密度。

## 1 实验准备

### 1.1 实验目的

针对化验室品位低样品检测结果不稳, 开展了铜钼原尾矿中硫氰酸盐光度法测钼系列比对试验, 查找出具体原因, 并经过改变部分检测条件, 提高检测质量。

### 1.2 试剂和设备

T320IPCS型双光束紫外可见分光光度计, 刚玉坩埚, 高温炉, 分析天平: 三级, 感量0.1mg, 碳酸钠, 过氧化钠, 三氧化二铁, 浓硫酸, 氨水洗液(1+99), 硝酸-高氯酸(2+1), 硫氰酸钾溶液(250g/L)。

硫脲溶液: 50g/L。

硫酸: (1+1)。

酚酞溶液: 1g/L, 氢氧化钠溶液 150g/L。

硫酸-硫酸铜混合溶液(以下简称混合液): 称取

1g五水硫酸铜于1000mL烧杯中, 加入(1+1)硫酸至1000mL, 冷却, 摇匀。

钼标准贮存溶液 [ $\rho(\text{Mo})=100.0\mu\text{g/mL}$ ]: 称取0.1500g三氧化钼(99.99%, 500℃灼烧1h, 冷却备用), 置于100mL烧杯中, 加入10mL氢氧化钠溶液(200g/L)溶解, 用硫酸(1+1)中和, 冷却后用水移入1000mL容量瓶中并稀释至刻度摇匀。

钼标准溶液(25 $\mu\text{g/mL}$ ): 移取25.00mL钼标准贮存溶液于100mL容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。

### 1.3 实验原理

碱熔: 试料经碳酸钠-过氧化钠熔融, 水浸取, 过滤。滤液在6%~10%的硫酸介质中以铜盐催化, 用硫脲将Mo(VI)还原至Mo(V), Mo(V)与硫氰酸盐结合生成可溶性桔红色硫氰酸钼络合物, 在分光光度计上, 于波长460nm处, 测定吸光度, 计算钼量。<sup>[1]</sup>

酸溶: 试料经过硝酸-高氯酸混合酸、硫酸溶解, 在硫酸介质中以铜盐催化, 用硫脲将六价态钼还原至五价态钼, 五价态钼与硫氰酸盐结合成可溶性桔红色硫氰酸钼络合物, 于分光光度计上, 波长460nm处, 测量吸光度, 计算钼量。<sup>[2]</sup>

### 1.4 实验方法

表1 试验量及分取体积

Table 1 Test volume and aliquot volume

$\omega_{\text{Mo}}/\%$	试样量 m/g	分取体积 $V_1/\text{mL}$	定容体积 $V_2/\text{mL}$
< 0.025	2.00	20.00	50.00
$\geq 0.025-0.050$	1.00	20.00	50.00
$\geq 0.050-0.10$	0.50	10.00	50.00

## 2 实验步骤

### 2.1 碱熔实验

按表1称取试料量, 置于预先盛有30mg三氧化二铁的30mL刚玉坩埚中, 加入1.0g碳酸钠, 3g过氧化钠, 用尖头玻璃棒搅匀, 上面覆盖约0.5g过氧化钠, 于电热板上将样品烤干(过氧化钠颜色加深, 或者熔融), 马上置于预先升温至700℃的高温炉中, 在650℃~700℃熔融10min, 使坩埚内熔融物呈透明流体时, 取出, 冷却。将坩埚置于100mL烧杯中, 盖上表面皿, 加入80℃~90℃热水约30mL, 待坩埚内熔融体全部脱落后, 用适

量水冲洗表面皿，洗出坩埚，盖上表面皿，置于小电炉煮沸 2min~3min（如溶液呈绿色应加入数滴无水乙醇使锰的绿色褪去），直至无小气泡产生时取下。以流水冷却，用少量水冲洗表面皿，将体积控制在 30mL~35mL 左右，用中速滤纸过滤入 100mL 容量瓶中，用氨水洗液冲洗烧杯三次，洗涤沉淀 5 次~6 次，此时滤液体积不应超过 57mL。直接向试液中加入 18mL 混合液，流水冷却后，加入 15mL 硫脲溶液，放置 5min，加入 8mL 硫氰酸钾溶液，用水稀释至刻度，摇匀，放置 15min。于分光光度计上，460.0nm 处，用 5cm 比色皿，以试剂空白做参比，测量吸光度。同时进行标准系列的测定，从工作曲线上查的相应的钼的浓度。

## 2.2 酸溶实验

按表 1 称取试样量，置于 250mL 烧杯中，用少许水湿润，加入 20mL 硝酸-高氯酸，1mL 浓硫酸，加热溶解至冒尽三氧化硫白烟，取下冷却，加入 15mL 氢氧化钠溶液，加水冲洗杯壁，加热煮沸，取下冷却。移入 100.00mL 容量瓶中，用水定容稀释至刻度，摇匀干过滤，按表 1 分取干过滤后的溶液，置入 50.00mL 容量瓶中。加入 1 滴酚酞溶液，用硫酸（1+1）溶液中和至无色，加入 8mL 硫酸-硫酸铜混合溶液摇匀，加入 5mL 硫脲溶液，摇匀，放置 5min。加入 5mL 硫氰酸钾溶液，用水稀释至刻度，摇匀，放置 15min。于分光光度计上，460.0nm 处，用 5cm 比色皿，以试剂空白做参比，测量吸光度。同时进行标准系列的测定，从工作曲线上查的相应的钼的浓度。

## 2.3 工作曲线的绘制

移取 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00mL 钼标准溶液分别置于一组 50.00mL 容量瓶中，加入少量水冲洗瓶口，加入 1 滴酚酞溶液，用硫酸（1+1）溶液中和至无色，加入 8mL 硫酸-硫酸铜混合溶液摇匀，加入 5mL 硫脲溶液，摇匀，放置 5min。加入 5mL 硫氰酸钾溶液，用水稀释至刻度，摇匀，放置 15min。于分光光度计上，460.0nm 处，用 5cm 比色皿，以钼的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，测量吸光度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 试样量试验

为了提高低品位样品的检测质量，进行了低品位样品试样量试验、溶样方式比对试验，加标试验。GBW07239 的钼含量为 0.11%，1 号样品、2 号样品为铜钼矿尾矿样品。

表 2 试样量试验——碱熔 (%)

Table 2 Sample size test——alkali fusion (%)

样品	试样量 (g)	1	2	3	4	5	平均值	RSD
1 号样	0.30	0.0010	0.0007	0.0013	0.0012	0.0008	0.0010	25.5
2 号样	0.30	0.0031	0.0033	0.0027	0.0028	0.0033	0.00304	9.19
GBW07239	0.30	0.112	0.113	0.109	0.107	0.112	0.11	2.27

1 号样	0.50	0.0008	0.0011	0.0012	0.0014	0.0012	0.0011	19.2
2 号样	0.50	0.0028	0.0031	0.0031	0.0032	0.0028	0.003	6.24
GBW07239	0.50	0.112	0.114	0.112	0.110	0.111	0.11	1.33
1 号样	1.00	0.0009	0.0009	0.0012	0.0010	0.0011	0.0010	12.78
2 号样	1.00	0.0029	0.0029	0.0032	0.0031	0.0031	0.0030	4.41
GBW07239	1.00	0.114	0.112	0.109	0.110	0.111	0.11	1.73
1 号样	1.50	0.0009	0.0010	0.0012	0.0010	0.0011	0.0010	10.96
2 号样	1.50	0.0029	0.0030	0.0032	0.0031	0.0031	0.0031	3.73
GBW07239	1.50	0.111	0.113	0.109	0.110	0.108	0.11	1.75
1 号样	2.00	0.0010	0.0010	0.0011	0.0010	0.0011	0.0010	5.27
2 号样	2.00	0.0029	0.0029	0.0030	0.0031	0.0031	0.0030	3.33
GBW07239	2.00	0.111	0.112	0.107	0.110	0.112	0.11	1.88
1 号样	2.50	0.0010	0.0009	0.0011	0.0010	0.0011	0.0010	8.20
2 号样	2.50	0.0029	0.0030	0.0031	0.0031	0.0029	0.0030	3.33
GBW07239	2.50	0.113	0.112	0.109	0.114	0.107	0.11	2.63
1 号样	3.00	0.0009	0.0009	0.0011	0.0012	0.0012	0.0011	14.31
2 号样	3.00	0.0029	0.0029	0.0032	0.0031	0.0031	0.0030	4.41
GBW07239	3.00	0.116	0.112	0.109	0.118	0.108	0.11	3.85

从表 2 可以看出，0.001% 左右的 1 号尾矿样品、0.003% 左右的 2 号尾矿样品称取 2.00g 试样进行碱熔，检测结果的准确度和精密度均最佳；0.11% 的国家标准物质称取 0.30g~2.00g 碱熔检测精密度均能够满足检测需要，从检测数据来看，称取 0.50g 的样品进行检测，精密度较好，操作上也更加合理（定容 100mL，移取 10mL~50mL 进行比色）。

表 3 试样量试验——酸溶 (%)

Table 3 Sample size test——acid solubility (%)

样品	试样量 (g)	1	2	3	4	5	平均值	RSD
1 号样	0.30	0.0012	0.0010	0.0014	0.0013	0.0009	0.0012	17.88
2 号样	0.30	0.0033	0.0031	0.0029	0.0034	0.0027	0.0031	9.30
GBW07239	0.30	0.111	0.109	0.108	0.107	0.112	0.11	1.90
1 号样	0.50	0.0009	0.0012	0.0010	0.0013	0.0013	0.0011	15.94
2 号样	0.50	0.0028	0.0032	0.0031	0.0032	0.0029	0.0030	5.98
GBW07239	0.50	0.108	0.111	0.112	0.109	0.110	0.11	1.44
1 号样	1.00	0.0010	0.0009	0.0012	0.0010	0.0011	0.0010	10.96
2 号样	1.00	0.0030	0.0032	0.0032	0.0031	0.0031	0.0031	2.68
GBW07239	1.00	0.111	0.112	0.107	0.109	0.114	0.11	2.44
1 号样	1.50	0.0011	0.0010	0.0012	0.0010	0.0011	0.0011	7.75
2 号样	1.50	0.0029	0.0032	0.0032	0.0031	0.0028	0.0030	5.98

GBW07239	1.50	0.107	0.112	0.109	0.110	0.112	0.110	1.93
1号样	2.00	0.0011	0.0010	0.0011	0.0010	0.0011	0.0011	5.17
2号样	2.00	0.0030	0.0029	0.0031	0.0030	0.0031	0.0030	2.77
GBW07239	2.00	0.110	0.111	0.114	0.109	0.111	0.111	1.69
1号样	2.50	0.0010	0.0011	0.0010	0.0010	0.0009	0.0010	7.07
2号样	2.50	0.0030	0.0030	0.0029	0.0031	0.0029	0.0030	2.81
GBW07239	2.50	0.109	0.113	0.115	0.111	0.108	0.111	2.58
1号样	3.00	0.0009	0.0013	0.0011	0.0010	0.0012	0.0011	14.37
2号样	3.00	0.0028	0.0032	0.0031	0.0032	0.0031	0.0031	5.33
GBW07239	3.00	0.113	0.114	0.109	0.108	0.111	0.111	2.30

从表3可以看出, 0.001%左右的1号尾矿样品、0.003%左右的2号尾矿样品称取2.00g试样进行酸溶, 检测结果的准确度和精密度均最佳; 0.11%的国家标准物质称取0.30g~2.00g碱熔检测精密度均能够满足检测需要, 从检测来看, 称取0.50g的样品进行检测, 精密度较好, 操作上也更加合理(定容100mL, 移取10mL到50mL进行比色)。

### 3.2 精密度试验

1号样品、2号样品称取2.00g, GBW07239国家标准物质称取0.50g, 进行碱熔、酸溶精密度实验。

表4 精密度试验 (%)

Table 4 Precision test (%)

序号	碱熔			酸溶		
	1号 (%)	2号 (%)	GBW07239 (%)	1号 (%)	2号 (%)	GBW07239 (%)
1	0.0010	0.0032	0.111	0.0009	0.0031	0.110
2	0.0009	0.0030	0.109	0.0009	0.0030	0.109
3	0.0010	0.0031	0.109	0.0010	0.0031	0.108
4	0.0011	0.0031	0.112	0.0011	0.0030	0.111
5	0.0011	0.0030	0.112	0.0010	0.0030	0.112
6	0.0010	0.0031	0.113	0.0009	0.0031	0.112
7	0.0010	0.0030	0.111	0.0010	0.0029	0.111
平均值	0.0010	0.0031	0.111	0.0010	0.0030	0.110
RSD	6.80	2.46	1.38	7.78	2.50	1.37

从表4可以看出, 1号样品、2号样品称取2.00g, GBW07239国家标准物质称取0.50g, 进行碱熔, 检测结果的准确度和精密度良好, 能够满足日常检测需要; 1号样品、2号样品称取2.00g, GBW07239国家标准物质称取0.50g, 进行酸溶, 检测结果的准确度和精密度良好, 能够满足日常检测需要。

### 3.3 加标回收试验

从国标、行标方法使用前的方法确认以及方法日常的使用情况来看, 样品品位大于等于0.010%, 均有较好

的准确度和精密度。为了验证方法检测低于标准方法检测下限的低品位尾矿样品的准确性, 进行了加标试验, 加标之后, 样品的含量大于国家标准方法的检测下限。使用1号尾矿样品、2号原矿样品分别进行了碱熔、酸溶加标平行试验, 数据如下。

表5 样品加标回收率

Table 5 The recovery rate of sample spike

序号	碱熔回收率 (%)		酸溶回收率 (%)	
	加入 50ug	加入 100ug	加入 50ug	加入 100ug
1号样-1	97.5	98.3	98.1	98.6
1号样-2	98.2	99.1	97.3	98.8
2号样-1	98.5	99.5	98.8	100.1
2号样-2	99.2	100.4	99.5	100.6

从表5可以看出, 1号样品、2号样品碱熔加标回收率97.5%~100.4%; 1号样品、2号样品酸溶加标回收率97.3%~100.6%, 回收率良好, 说明碱熔、酸溶检测方法的准确性良好。

### 3.4 干扰元素

从文献查得10mg Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cr<sup>6+</sup>等十几种金属离子对硫氰酸盐光度法测定铜钼矿石中的钼均不会产生干扰。<sup>[3]</sup>

钨离子与硫氰酸根反应生成黄色络合物, 干扰实验测定, 可以加入柠檬酸消除干扰。<sup>[4]</sup>

铋离子与硫氰酸根反应生成红褐色络合物, 干扰实验测定, 可以加入还原能力更强的氯化亚锡将其还原为金属铋, 和氢氧化物沉淀一并过滤除去。铜钼矿石中铋含量一般极低, 因此可以不考虑它。<sup>[5]</sup>

铁离子与硫氰酸根反应生成红褐色络合物, 干扰实验测定, 碱性条件, 干过滤, 使用滤液进行检测即可消除干扰。<sup>[6]</sup>

## 4 结语

采用碱熔、酸溶方式溶解样品, 硫氰酸盐比色法测定尾矿样品中的钼含量, 操作简单、检测结果稳定、可靠, 能满足生产检验需要。

### 参考文献:

- [1] 贾永祥. 硫氰酸盐比色法测定钼的方法探索 [J]. 科学与信息化, 2018(32):2.
- [2] 徐志昌, 张萍. 硫氰酸盐比色测定钼的方法研究 [J]. 中国钼业, 2012, 36(4):5.
- [3] 陈忠书, 金绍祥. 硫氰酸盐光度法快速测定铅锌矿中钼 [J]. 矿产与地质, 2007, 21(3):2.
- [4] 唐华应, 方艳. 柠檬酸掩蔽钨硫氰酸盐光度法测定钨铁中钼量 [J]. 云南冶金, 2004.
- [5] 赵琦华, 徐其享, 佟玲. 铋(III)—硫氰酸盐—孔雀绿显色反应研究 [J]. 昆明师专学报, 1989.
- [6] 王昕, 吕明. 铁(III)-硫氰酸钨-茜素红三元络合物分光光度法测定微量铁 [J]. 冶金分析, 2009, 29(3):3.