

ICS 77.120.99

H 14

团 体 标 准

T/HNNMIA 8—2018

氧化钼化学分析方法

钼量的测定

乙酸铅重量法

Method of chemical analysis of Molybdenum oxide —

Determination of molybdenum content

Lead acetate gravimetric method

2018-××-××发布

2018-××-××实施

河南省有色金属行业协会

发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由河南省有色金属行业协会提出并归口。

本标准起草单位：洛阳栾川钼业集团股份有限公司

本标准主要起草人：×××××

氧化钼化学分析方法

钼量的测定

乙酸铅重量法

1 范围

本标准规定了氧化钼中钼含量的测定方法。

本部标准适用于氧化钼中钼含量的测定。测定范围：45.0%~65.0%。

2 方法原理

试样经硝酸-氯酸钾饱和溶液分解，以氨水沉淀杂质，过滤。滤液在乙酸-乙酸铵缓冲介质中，用乙酸铅沉淀溶液中的钼酸根生成钼酸铅，沉淀经过滤灼烧，称至恒量。氨水分离后残渣中的钼用硫氰酸钾吸光光度法测定后予以补正。

3 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和三级水。

警告：本标准规定的一些实验过程可能导致危险情况，使用者有责任采取适当的安全和健康措施。

- 3.1 混合熔剂：称取500g无水碳酸钠，250g氧化锌，混匀磨细，保存于磨口瓶中。
- 3.2 盐酸（ ρ 1.19g/mL）。
- 3.3 硝酸（ ρ 1.42g/mL）。
- 3.4 氨水（ ρ 0.90g/mL）。
- 3.5 乙酸铵。
- 3.5 硝酸-氯酸钾饱和溶液。
- 3.6 盐酸（1+1）。
- 3.7 盐酸洗涤液（1+19）。
- 3.8 硫酸（1+1）。
- 3.9 氨水（1+1）。
- 3.10 乙醇（1+1）。
- 3.11 氨水洗涤液（3+97）。
- 3.12 氢氧化钠溶液（200g/L）。
- 3.13 乙酸-乙酸铵缓冲溶液：称取250g乙酸铵（3.5）于1000mL烧杯中，加入500mL水溶解后，加入150mL乙酸（3.26），过滤后，用水稀释至1000mL，混匀。
- 3.14 三氯化铁溶液（48g/L）：称取48g三氯化铁（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）溶于50mL盐酸（3.2）中，以水稀释至1000mL，混匀。
- 3.15 乙酸铵洗涤液：移取25mL乙酸-乙酸铵缓冲溶液，以水稀释至500mL，混匀。
- 3.16 乙酸铅溶液（18g/L）：称取18g乙酸铅（3.27）于1000mL烧杯中，加入15mL冰乙酸（3.26）、80mL水溶解，过滤后用水稀释至1000mL。
- 3.17 硫氰酸钾溶液（30g/L）。
- 3.18 硫脲溶液（50g/L）。

- 3.19 硫酸-硫酸铜溶液：称取1g硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）于1000mL烧杯中，加入1000mL硫酸（3.9）溶解，混匀。
- 3.20 滤纸浆：将定量滤纸撕成碎片，放入500mL烧杯中，加水煮成糊状。
- 3.21 钼标准贮存溶液（ $100\mu\text{g/mL}$ ）：称取0.1500g三氧化钼（基准试剂，质量分数大于99.99%）于300mL烧杯中，加入2mL氢氧化钠溶液（200g/L）、100mL水，加热溶解，冷却后，移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。
- 3.22 钼标准溶液（ $10\mu\text{g/mL}$ ）：移取10.00mL钼标准贮存溶液（3.21）于100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。
- 3.23 甲基橙指示剂（1g/L）。
- 3.24 单宁溶液（10g/L）。
- 3.25 酚酞指示剂（1g/L）：用乙醇（1+1）（3.11）配制。
- 3.26 乙酸（ $\rho\ 1.05\text{g/mL}$ ）。
- 3.27 乙酸铅。

4 仪器

天平 马弗炉 分光光度计

5 试样

试样应预先脱去油和水，粒度应小于180目筛孔，并在105℃预干燥1h，置于干燥器中，冷却至室温。

6 分析步骤

6.1 试料

称取约0.20g试样，精确至0.0001g。独立进行两次测定，取其平均值。

6.2 空白试验

随同试料做空白试验。

6.3 测定

6.3.1 将试料(5)置于400mL的烧杯中，加入20mL硝酸-氯酸钾饱和溶液(3.5)，盖上表皿，低温加热溶解，蒸至3mL~5mL，补加5mL硝酸-氯酸钾饱和溶液(3.5)，继续蒸至3mL，取下稍冷。加入10mL盐酸(3.2)，继续加热蒸至3~4mL，取下。

6.3.2 沉淀分离杂质

向试液中加入10mL盐酸(3.2)，用水冲洗表皿和杯壁，稀释至约80mL，煮沸，加入少量滤纸浆(3.20)，取下稍冷，在搅拌下徐徐加入氨水(3.4)，使氢氧化物沉淀生成后再过量20mL，煮沸5min，取下，趁热用快速定性滤纸过滤，用热氨水洗涤液(3.11)洗涤沉淀4~5次。加入10mL盐酸(3.2)溶解沉淀于原烧杯中，用热水洗至无黄色，再用水稀释滤液至50mL，加入25mL氨水(3.4)，煮沸5~6min，用原滤纸过滤于第一次滤液中，再用热氨水洗涤液(3.11)洗涤沉淀4~5次，保留残渣用于钼的补正测定。

6.3.3 钼酸铅沉淀，灼烧，称量

滤液用水稀释至约300mL，加入2滴甲基橙指示剂(3.23)，用盐酸(3.6)中和至溶液呈橙红色，再过量10~12滴。加入50mL乙酸-乙酸铵缓冲溶液(3.13)，加热至微沸，取下，在搅拌下用滴定管加入乙酸铅溶液(3.16)，乙酸铅(3.16)以1mL/3s均匀加入，至单宁外指示剂溶液(3.24)不呈黄色反应，再过量2~3mL。加入少量滤纸浆(3.20)，加热微沸后，在温热处静置30分钟。取下，用中速定量滤纸过滤，粘附在烧杯和玻璃棒上沉淀用小片滤纸擦净，用热乙酸铵洗涤液(3.15)洗涤沉淀10~12次。将沉淀和滤纸移入已恒重的瓷坩埚中，烘干，灰化，置于 $600 \pm 20^\circ\text{C}$ 高温炉中灼烧15分钟至恒重（在干燥器中冷却后称重）。

6.3.4 钼的补正

6.3.4.1 将(6.3.2.1)或(6.3.3.1)所得的残渣和滤纸放入30mL瓷坩埚中,灰化完全后加入2~3g混合熔剂,搅匀,表面再覆盖1~2g混合熔剂,置于750±20℃高温炉中烧结30~40分钟,取出冷却。将坩埚及烧结块小心转入300mL烧杯中,用30mL~40mL水洗净坩埚取出,加热煮沸,使可溶性盐类溶解,取下,冷却后移入100mL容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀并过滤。

6.3.4.2 移取20.00mL滤液(6.3.4.1)于50mL容量瓶中,加入1滴酚酞指示剂(3.25),用硫酸(3.8)中和至溶液无色。加入8mL硫酸-硫酸铜溶液(3.19)、5mL硫脲溶液(3.18)混匀。放置5分钟,加入5mL硫氰酸钾溶液(3.17),以水稀释至刻度,混匀。放置30分钟。

6.3.4.3 将部分溶液移入3cm比色皿中,以空白试验溶液为参比,在分光光度计上于波长460nm处测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的钼的质量。

6.3.4.4 工作曲线的绘制

移取0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00mL钼标准溶液(3.21)于一组50mL容量瓶中,加水至20mL。以下操作按(6.3.4.2)进行。将部分溶液移入3cm比色皿中,以试剂空白为参比测量吸光度,以钼的质量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

7 分析结果的计算

按式(1)计算钼的质量分数,数值以%表示:

$$w_B = \left(\frac{m_1 \times 0.2613}{m_0} + \frac{m_2 \times v_1}{m_0 \times v_2} \right) \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——灼烧后钼酸铅的质量,单位为克(g);

m_2 ——分取试液中钼的质量,单位为克(g);

v_1 ——补正试液总体积,单位为毫升(mL);

v_2 ——分取补正试液的体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试样的质量,单位为克(g);

0.2613——钼酸铅换算成钼的系数。

所得结果应表示至小数点后两位。

8 精密度

8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)情况不超过5%。重复性限(r)按以下数据采用线性内插法求得:

表 1

| | | | | |
|-----|-------|-------|-------|-------|
| w/% | 45.75 | 48.65 | 51.98 | 54.79 |
| r/% | 0.44 | 0.47 | 0.51 | 0.54 |

8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过5%,再现性限(R)按表2数据采用线性内插法或外延法求得。

表2 再现性限

| | | | | |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| $w_{\text{Fe}}/\%$ | 45.75 | 48.65 | 51.98 | 54.79 |
| $R/\%$ | 0.070 | 0.068 | 0.070 | 0.069 |

8.3 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表3所列允许差。

表3 允许差

| 钼的质量分数/% | 允许差/% |
|----------|-------|
| 45~50 | 0.40 |
| >50 | 0.45 |

9 质量保证和控制

应用国家级标准样品或行业级标准样品，每周校核一次本分析方法的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误后，重新进行校核。