



中华人民共和国国家标准

GB/T 14353.9—2010
代替 GB/T 14353.9—1993

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 第 9 部分：钼量测定

Methods for chemical analysis of copper ores, lead ores and zinc ores—
Part 9: Determination of molybdenum content

2010-11-10 发布

2011-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 14353《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法》分为 18 个部分：

- 第 1 部分：铜量测定；
- 第 2 部分：铅量测定；
- 第 3 部分：锌量测定；
- 第 4 部分：镉量测定；
- 第 5 部分：镍量测定；
- 第 6 部分：钴量测定；
- 第 7 部分：砷量测定；
- 第 8 部分：铋量测定；
- 第 9 部分：钼量测定；
- 第 10 部分：钨量测定；
- 第 11 部分：银量测定；
- 第 12 部分：硫量测定；
- 第 13 部分：镓量、铟量和铊量测定；
- 第 14 部分：锗量测定；
- 第 15 部分：硒量测定；
- 第 16 部分：碲量测定；
- 第 17 部分：铈量测定；
- 第 18 部分：铜量、铅量、锌量、钴量和镍量测定。

本部分为 GB/T 14353 的第 9 部分。

本部分代替 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》。

本部分与 GB/T 14353.9—1993 相比，主要变化如下：

- 增加了警示、警告内容；
- 修改了试样干燥温度；
- 删除原附录 B(补充件)醋酸丁酯萃取——硫氰酸盐光度法测定钼。

本部分附录 A 为资料性附录。

本部分由中华人民共和国国土资源部提出。

本部分由全国国土资源标准化技术委员会归口。

本部分起草单位：陕西省地质矿产实验研究所。

本部分主要起草人：罗振岐、胡建平、牟乃仓。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 14353.9—1993。

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法

第9部分：钼量测定

警示：使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

GB/T 14353 的本部分规定了铜矿石、铅矿石、锌矿石中钼量的测定方法。

本部分适用于铜矿石、铅矿石、锌矿石中钼量的测定。

测定范围：极谱法 $0.5 \mu\text{g/g} \sim 10 \mu\text{g/g}$ 的钼；硫氰酸盐光度法 $0.005\% \sim 2\%$ 的钼。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本部分的引用而成为本部分的条款，凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本部分，然而，鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本部分。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定

3 硫酸-苯羟乙酸-辛可宁-氯酸钾体系极谱法

3.1 原理

试料经碱熔分解，热水提取。铁、钛、钴、镍等元素呈氢氧化物沉淀与钼分离，在硫酸-苯羟乙酸-辛可宁-氯酸钾体系中，钼产生灵敏的极谱催化波。在极谱仪上，起始电位为 -0.02 V （饱和甘汞电极为参比），峰电位为 -0.28 V 处，用极谱仪导数部分测量峰电流值，计算钼量。

3.2 试剂

本部分除非另有说明，在分析中均使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 的分析实验室用水。

3.2.1 过氧化钠。

3.2.2 氢氧化钠。

3.2.3 无水乙醇。

3.2.4 硫酸(1+1)，警告：不当的稀释会发生危险！

3.2.5 苯羟乙酸溶液(100 g/L)：

称取 10 g 苯羟乙酸，加入 50 mL 水，微热助溶（如有混浊须过滤入 100 mL 容量瓶中，并用水洗涤滤纸），稀释至刻度，摇匀。

3.2.6 辛可宁溶液(4 g/L)：

称取 0.4 g 辛可宁，加入 4 滴硫酸(3.2.4)，加水溶解后，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

3.2.7 氯酸钾溶液(60 g/L)：

称取 30 g 氯酸钾，加入 400 mL 水，加热溶解，冷却后稀释至 500 mL，搅匀。

3.2.8 钼标准溶液配制：

- 钼标准储备溶液 $[\rho(\text{Mo}) = 100.0 \mu\text{g/mL}]$ ：称取 0.150 0 g 三氧化钼(99.99%) (500 °C 灼烧 1 h，冷却备用)，置于 100 mL 烧杯中，加入 10 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L)溶解，用硫酸(3.2.4)

中和,冷却后用水移入 1 000 mL 容量瓶中并稀释至刻度,摇匀;

- b) 钼标准溶液 $[\rho(\text{Mo})=10.0 \mu\text{g/mL}]$:移取 50.00 mL 钼标准储备溶液[3.2.8a)],置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀;
- c) 钼标准溶液 $[\rho(\text{Mo})=1.0 \mu\text{g/mL}]$:移取 50.00 mL 钼标准溶液[3.2.8b)],置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀;
- d) 钼标准溶液 $[\rho(\text{Mo})=0.1 \mu\text{g/mL}]$:移取 50.00 mL 钼标准溶液[3.2.8c)],置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,用时现配。

3.2.9 甲基橙溶液(1 g/L)。

3.3 仪器和设备

3.3.1 示波极谱仪。

3.3.2 参比电极:饱和甘汞电极。

3.3.3 石墨坩埚或优质高铝坩埚、银坩埚。

3.3.4 分析天平:三级,感量 0.1 mg。

3.4 试样

3.4.1 按照 GB/T 14505 的相关要求,加工试样的粒径应小于 $97 \mu\text{m}$ 。

3.4.2 试样在 $60^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 2 h~4 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

3.5 分析步骤

3.5.1 试料

称取 0.5 g 试料,精确至 0.1 mg。

3.5.2 空白试验

随同试料进行空白试验,所用试剂取自同一试剂瓶,加入同等的量。将空白试验溶液合并,定容至 100 mL,供配制标准系列用。

3.5.3 验证试验

随同试料分析同矿种、含量相近的标准物质。

3.5.4 试料分解

3.5.4.1 将试料(3.5.1)置于石墨坩埚(或优质刚玉坩埚或银坩埚)中,加入 3 g 过氧化钠(3.2.1),搅匀,再覆盖一层(约 1 g)或加入 3 g 氢氧化钠(3.2.2)和 1 g 过氧化钠(3.2.1),置于高温炉中,升温至 700°C ,熔融 10 min,取出冷却。

注 1:采用银坩埚熔解试料,高温炉经过严格校验。

注 2:试料中含硫量高时,先在高温炉中逐步升温至 500°C ,再灼烧 1 h。

3.5.4.2 将坩埚置于 250 mL 烧杯中,加入 70 mL 沸水及几滴无水乙醇(3.2.3),立即盖上表面皿,置于高温电热板上煮沸 5 min~10 min,取下冷却。用适量水洗去表面皿,洗出坩埚,用水移入 100 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀。放置澄清(或干过滤)。

注:试料经过氧化钠熔融分解,用热水提取,Fe、Ti、Mn、Cu、Ni、Co 等呈氢氧化物沉淀而与 Mo 分离。与 Mo 共同进入溶液的有 Cr、V、Al、Si、Pb、Zn 等。

3.5.4.3 分取 10.00 mL 上层清液或干过滤溶液,置于 25 mL 容量瓶中,加入 1 滴甲基橙溶液(3.2.9),用硫酸(3.2.4)中和至变色并过量 1 mL,冷却。加入 0.5 mL 苯羟乙酸溶液(3.2.5)和 0.5 mL 辛可宁溶液(3.2.6),摇匀;再加入 10 mL 氯酸钾溶液(3.2.7),用水稀释至刻度,摇匀。放置 30 min,在 2 h 之内完成测量。

3.5.5 校准溶液系列配制

移取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 钼标准溶液[3.2.8d)],分别置于一组 25 mL 容量瓶中,加入 5 mL 空白试验溶液(3.5.2),以下同分析步骤(3.5.4.3)。

3.5.6 测定

警告：因汞极易挥发，其蒸汽剧毒！进入极谱测定间，应先打开通风设备（排风口应在房间的下部），保持室内空气流通，并小心操作！汞中毒的预防和对滴落汞的处理参见附录 A。

分取部分试料溶液（3.5.4.3）于电解池中，选择适当的电流倍率，用示波极谱仪导数部分进行测定，起始电位为-0.02 V（饱和甘汞电极为参比），测量峰电流值，同时进行校准系列溶液、空白试验溶液和验证试验溶液的测定。

注：示波极谱仪在测定结束后，取出测定液器皿，放下汞杯，以防止毛细管汞倒吸。

3.5.7 校准曲线绘制

以钼量为横坐标，峰电流为纵坐标，绘制校准曲线，从校准曲线上得到相应的钼量。

3.6 结果计算

钼量以质量分数 $w(\text{Mo})$ 计，数值用 $\mu\text{g/g}$ 表示。按式（1）计算：

$$w(\text{Mo}) = \frac{(m_1 - m_0)V}{mV_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- m_1 ——从校准曲线上得到分取试料溶液中的钼量，单位为微克(μg)；
- m_0 ——从校准曲线上得到空白试验溶液中的钼量，单位为微克(μg)；
- V ——试料溶液总体积，单位为毫升(mL)；
- m ——试料量，单位为克(g)；
- V_1 ——分取试料溶液体积，单位为毫升(mL)。

计算结果表示到小数点后两位。

3.7 精密度

极谱法测定钼量的精密度见表 1。

表 1 极谱法测定钼量的精密度 单位为微克每克

元 素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Mo	0.4~2.72	$r=0.141\ 4+0.052\ 2m$	$R=0.313\ 9+0.165\ 4m$
注：精密度数据由 4 个实验室对 4 个水平的试样进行试验后确定。			

4 硫氰酸盐光度法

4.1 原理

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 460 nm 处，测定吸光度，计算钼量。

4.2 试剂

本部分除非另有说明，在分析中均使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 的分析实验室用水。

- 4.2.1 碳酸钠。
- 4.2.2 过氧化钠。
- 4.2.3 三氧化二铁。
- 4.2.4 氨水(1+99)。
- 4.2.5 硫酸-硫酸铜溶液：

称取 4.0 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，加入 500 mL 水，搅拌溶解后，加入 500 mL 硫酸($\rho 1.84\ \text{g/mL}$)，搅匀，冷却，用水稀释至 1 000 mL，摇匀。

- 4.2.6 硫脲溶液(60 g/L)。

4.2.7 硫氰酸钾溶液(250 g/L)。

4.2.8 钼标准溶液[$\rho(\text{Mo})=100.0\text{ }\mu\text{g/mL}$]：

称取 0.150 0 g 三氧化钼(99.99%)(500 ℃灼烧 1 h,冷却备用),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L)溶解,用硫酸(3.2.4)中和,冷却后用水移入 1 000 mL 容量瓶中并稀释至刻度摇匀。

4.3 仪器和设备

4.3.1 分光光度计。

4.3.2 刚玉坩埚。

4.3.3 高温炉。

4.3.4 分析天平:三级,感量 0.1 mg。

4.4 试样

4.4.1 按照 GB/T 14505 的相关要求,加工试样的粒径应小于 97 μm 。

4.4.2 试样在 60 ℃~80 ℃烘箱中干燥 2 h~4 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料

根据试样中钼量,按表 2 称取试料量,精确至 0.1 mg。

表 2 试料量

钼量/%	试料量/g	试液总体积/mL	分取试液体积/mL
0.005~0.010	0.3	—	—
0.01~0.1	0.2	—	—
0.1~1	0.1	100	25.00
1~2	0.1	100	10.00

4.5.2 空白试验

随同试料进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶,加入同等的量。

4.5.3 验证试验

随同试料分析同矿种、含量相近的标准物质。

4.5.4 试料分解

4.5.4.1 称取试料(4.5.1),置于预先盛有 30 mg 三氧化二铁(4.2.3)的 10 mL 刚玉坩埚中,加入 0.5 g 碳酸钠(4.2.1),2 g 过氧化钠(4.2.2),用尖头玻璃棒搅匀,上面覆盖约 0.5 g 过氧化钠(4.2.2),置于预先升温至 700 ℃的高温炉中,在 650 ℃~700 ℃熔融 10 min,使坩埚内熔融物呈透明流体时,取出,冷却。

注 1: 使用银坩埚熔融分解试料时,高温炉经严格校验。

注 2: 试料中含硫量高时,先在高温炉中逐步升高温度至 500 ℃灼烧 1 h。

4.5.4.2 将坩埚置于 100 mL 烧杯中,盖上表面皿,加入 80 ℃~90 ℃热水约 30 mL,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 2 min~3 min(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 30 mL~35 mL 左右,用中速滤纸过滤入 100 mL 容量瓶中,用氨水(4.2.4)冲洗烧杯两次,洗涤沉淀 5 次~6 次,此时滤液体积不应超过 57 mL。

注: 试料经过氧化钠熔融分解,用热水提取,Fe、Ti、Mn、Cu、Ni、Co 等呈氢氧化物沉淀而与 Mo 分离。与 Mo 共同进入溶液的有 Cr、V、Al、Si、Pb、Zn 等。

4.5.4.3 钼含量大于 0.1%时,应先往试液(4.5.4.2)中加入 20 mL 硫酸-硫酸铜溶液(4.2.5),流水冷却并稀释至刻度,摇匀,按照表 2 分取试液,置于 100 mL 容量瓶中。

4.5.4.4 钼含量小于 0.1%时,直接向试液(4.5.4.2)中加入 18 mL 混合液(4.2.5),流水冷却后,加入

15 mL 硫脲溶液(4.2.6),放置 5 min,加入 8 mL 硫氰酸钾溶液(4.2.7),用水稀释至刻度,摇匀,放置 15 min。

4.5.5 校准溶液系列配制

移取 0.00 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL 钼标准溶液(4.2.8),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 50 mL,加入 18 mL 混合液(4.2.5),流水冷却,以下按照分析步骤(4.5.4.4)进行操作。

4.5.6 测定

选择波长 460 nm,用 3 cm 比色皿,以试剂空白为参比,用分光光度计分别测量校准系列溶液和试料液的吸光度值,同时进行验证试验溶液和空白试验溶液的测定。

注:室温 15℃~20℃时,硫氰酸钼络合物在 5 min 内显色完全,2 h 内稳定。如室温高于 30℃,将会加速硫氰酸盐的聚合,使分析结果偏低,因此在 1 h 内完成测量。

4.5.7 校准曲线绘制

以钼量为横坐标,吸光度值为纵坐标,绘制校准曲线,从校准曲线上得到相应的钼量。

4.6 结果计算

钼的含量以质量分数 $w(\text{Mo})$ 计,数值用 % 表示。按式(2)计算:

$$w(\text{Mo}) = \frac{(m_1 - m_0)V \times 10^{-6}}{mV_1} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- m_1 ——从校准曲线上得到分取试料溶液中的钼量,单位为微克(μg);
- m_0 ——从校准曲线上得到空白试验溶液中的钼量,单位为微克(μg);
- V ——试料溶液总体积,单位为毫升(mL);
- m ——试料量,单位为克(g);
- V_1 ——分取试料溶液体积,单位为毫升(mL)。

计算结果表示为:0.00××、0.×××、×.××。

4.7 精密度

硫氰酸盐光度法测定钼量的精密度见表 3。

表 3 硫氰酸盐光度法测定钼量的精密度 %

元 素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Mo	0.004 9~1.47	$r=8.791\ 2+0.022\ 3m$	$R=1.320\ 5m^{0.656\ 0}$
注:精密度数据由 4 个实验室对 4 个水平的试样进行试验确定。			



附 录 A
(资料性附录)
汞中毒的预防和处理

A.1 当测定液器皿有汞滴存在时,应小心收集,统一存放。汞应储存于厚壁带塞的瓷瓶或玻璃瓶中,每瓶不易放得太多,以免过重使瓶破碎,为减少汞的蒸发,在瓶中加入少量水或甘油。汞的操作最好在搪瓷盘中进行。

A.2 对溅落于工作台面或地面的汞,应尽可能的收集起来。颗粒直径大于 1 mm 的汞可用滴管吸取。把散落的汞全部收拾后,再撒上硫磺或漂白粉等物质粉末。



中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法
第 9 部分：钼量测定
GB/T 14353.9—2010

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码：100045

网址 www.spc.net.cn

电话：68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 13 千字
2010 年 12 月第一版 2010 年 12 月第一次印刷

*

书号：155066·1-41015

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话：(010)68533533



GB/T 14353.9—2010