

T/CNIA

中国有色金属工业协会标准

T/CNIA ××××.2-202×

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第2部分：钼含量的测定 分光光度法

Methods for chemical analysis of tungsten molybdenum bismuth tin
polymetallic ores—

Part 2: Determination of molybdenum content—

Spectrophotometric method

(预审稿)

202×-××-××发布

202×-××-××实施

中国有色金属工业协会
有色金属标准化技术委员会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是 T/CNIA XXXX《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法》的第2部分，T/CNIA XXXX 已经发布了以下部分：

- 第1部分：钨含量的测定 分光光度法；
- 第2部分：钼含量的测定 分光光度法；
- 第3部分：铋和锡含量的测定 原子荧光光谱法；
- 第4部分：氟化钙含量的测定 滴定法；
- 第5部分：碳酸盐含量的测定 滴定法；
- 第6部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法；
- 第7部分：硫含量的测定 高频红外吸收法；
- 第8部分：多元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

引 言

钨钼铋锡多金属伴生矿在我国分布广泛，资源综合利用较多，常用来生产钨精矿、钼精矿、铁精矿、硫精矿、铋精矿、萤石精矿等。生产和贸易都需要准确测定钨钼铋锡多金属矿中的元素/化合物，用以金属平衡、质量监控或贸易结算。钨钼铋锡多金属化学成分测定方法标准完善了我国有色金属标准体系，在规范生产方、加工方和第三方检测机构的分析行为，促进相关生产、贸易和应用等方面具有重大意义。T/CNIA XXXX《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法》目的在于描述钨钼铋锡多金属矿中钨、钼、铋、锡、氟化钙、碳酸盐、铁、硫、多元素等的测定方法。

钼是反映钨钼铋锡多金属矿价值的元素之一，在生产环节和贸易环节备受关注。本文件描述了采用硫氰酸盐分光光度法测定钨钼铋锡多金属矿中钼含量的方法。本标准填补了钨钼铋锡多金属矿中钼含量测定的标准空白，有助于提升生产工艺质量控制水平，减少因分析差异造成的贸易纠纷，推动相关行业高质量发展。

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法

第 2 部分 钼含量的测定

分光光度法

1 范围

本文件描述了钨钼铋锡多金属矿中钼含量的测定方法。

本文件适用于钨钼铋锡多金属矿中钼含量的测定。测定范围：0.010%~0.20%。

2 方法提要

试样经碳酸钠-过氧化钠碱熔，用水浸取后过滤，使钼与大部分的铋、铁、铜、铅、锌、银和钙分离。在稀硫酸介质中，用柠檬酸掩蔽钨，以铜盐为催化剂，用硫脲将 Fe (III) 还原 Fe (II)，同时将钼还原为五价与硫氰酸盐结合生成橙红色络合物，于分光光度计波长 460nm 处测量其吸光度。

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。

3.1 水，符合 GB/T 6682，三级及以上纯度。

3.2 无水碳酸钠。

3.3 过氧化钠。

3.4 乙二胺四乙酸二钠。

3.5 无水乙醇。

3.6 氢氧化钠溶液 (50g/L)。

3.7 硫酸-硫酸铜溶液：称取 0.40g 硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，加 500mL 水，搅拌溶解后，加入 500mL 硫酸 (ρ 1.84g/mL)，搅匀，冷却，用水稀释至 1000mL，混匀。

3.8 柠檬酸溶液 (500g/L)。

3.9 硫脲溶液 (50g/L)。

3.10 硫氰酸钾溶液 (500g/L)。

3.11 钼标准贮存溶液：称取 0.1500g 经 550°C 灼烧过的三氧化钼 ($w \geq 99.95\%$)，置于 250mL 烧杯中，加入适量的氢氧化钠溶液 (3.5)，加热至溶解完全，冷却后，用氢氧化钠溶液 (3.5) 移入 1000mL 容量瓶中并稀释至刻度，混匀。贮存于塑料瓶中。此溶液 1mL 含 100 μg 钼。

3.12 钼标准溶液：移取 10.00mL 钼标准贮存溶液 (3.11)，置于 100mL 容量瓶中，用氢氧化钠溶液 (3.5)

稀释至刻度，混匀。贮存于塑料瓶中。此溶液 1mL 含 10 μ g 钼。

4 仪器

分光光度计

5 样品

5.1 试样粒度应不大于 74 μ m。

5.2 试样应在 105℃ \pm 5℃烘干 2h 后，置于干燥器中冷却至室温。

6 试验步骤

6.1 试料

按表 1 称取样品，精确至 0.0001 g。

表 1 样品的称样量与分取体积

$w_{Mo}/\%$	试料量/g	试液总体积/mL	分取体积/mL
0.010~0.10	0.50	100	20.00
>0.10~0.20	0.30	100	10.00

6.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

6.3 空白试验

随同试料做空白试验。

6.4 测定

6.4.1 将试料（6.1）置于 30mL 铁坩埚中，加入 2g 无水碳酸钠（3.2）、3g 过氧化钠（3.3），用玻璃棒搅拌均匀，上面覆盖约 1g 过氧化钠（3.3），置于 750℃高温炉中熔融 10min，取出稍冷。

6.4.2 将坩埚置于预先盛有 1g 乙二胺四乙酸二钠（3.4）和 60mL 水的 250mL 烧杯中，浸取完全后，用水洗净坩埚。冷却后，移入 100mL 的容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。用中速定性滤纸干过滤。

注：试样溶液冷却之前，如出现紫色或绿色，应趁热滴加无水乙醇（3.6）搅拌至颜色消失。

6.4.3 按表 1 移取相应体积的溶液（6.4.2），置于 50mL 容量瓶中，补加氢氧化钠溶液（3.5）至 20mL，加入 10.0mL 硫酸-硫酸铜溶液（3.7），混匀。冷却后加入 6.0mL 柠檬酸溶液（3.8），混匀，加入 4.0mL 硫脲溶液（3.9），混匀，放置 5min。加入 2.0mL 硫氰酸钾溶液（3.10），用水稀释至刻

度，混匀后放置 30min。

6.4.4 将部分溶液移入 3cm 比色皿中，以随同试料的空白为参比，于分光光度计波长 460nm 处测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的钼量。

6.5 工作曲线的绘制

6.5.1 移取 0mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL 钼标准溶液（3.12），置于一组 50mL 容量瓶中，各补加氢氧化钠溶液（3.5）至 20mL，以下按 6.4.3 进行。

6.5.2 移取部分系列标准（6.5.1）于 3cm 比色皿中，以系列标准溶液中“零浓度”标准溶液为参比，于分光光度计波长 460nm 处测量标准溶液的吸光度。以钼量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

7 试验数据处理

钼含量以钼的质量分数 w_{Mo} 计，按公式（1）计算：

$$w_{Mo} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot V_0}{m_0 \cdot V_1 \times 10^6} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

式中：

m_1 ——自工作曲线上查得分取试料溶液中的钼量，单位为微克（ μg ）；

m_2 ——自工作曲线上查得的随同试料空白溶液的钼量，单位为微克（ μg ）；

V_0 ——试液总体积，单位为毫升（mL）；

m_0 ——试料的质量，单位为克（g）；

V_1 ——分取试液的体积，单位为毫升（mL）。

计算结果保留两位有效数字。

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，在表 2 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 ）的情况不超过 5%，重复性限（ r ）按表 2 数据采用线性内插法或外延法求得。测试的原始数据见附录 A。

表 2 重复性限

$w_{Mo}/\%$	0.01x	0.03x	0.09x	0.1x	0.2x
$r/\%$					

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，在表 3 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 3 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 3 再现性限

$w_{M10}/\%$	0.01x	0.03x	0.09x	0.1x	0.2x
$R/\%$					

9 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- 试验对象；
- 本文件编号；
- 分析结果及其表示；
- 与基本分析步骤的差异；
- 观察到的异常现象；
- 试验日期。

附录 A

(资料性)

精密度试验原始数据

精密度数据是 2024 年由 8 家实验室对钼含量的 5 个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的钼含量在重复性条件下独立测定 7 次。测试的原始数据见表 A.1。

表 A.1 钼精密度试验原始数据

实验室	水平	$w_{\text{Mo}}/\%$						
		1	2	3	4	5	6	7
1	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
2	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
3	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
4	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
5	1							

	2							
	3							
	4							
	5							
6	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
7	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
8	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
