

辛可宁、钨酸铋重量法测定三氧化钨

一、方法提要：试样用 HCl 、 HNO_3 分解，用辛可宁沉淀钨酸。大部分伴生元素以氯化物或以含氧酸的状态存在溶液中，与钨酸分离。钨酸沉淀与氨水作用生成钨酸铋，过滤后灼烧成 WO_3 。仅用 HCl 分解试样可与 Mo 分离。用 H_2SO_4 和 HF 处理去 Si 后，以 WO_3 形式称量，进行钨的测定。本方法适用于钨矿石中 $\omega(WO_3)/10^2 > 5$ 的测定。

二、试剂配制：125g/L 辛可宁溶液：称取 12.5g 辛可宁，用 $HCl(1+1)$ 溶解并稀释至 100ml。辛可宁洗液：(25ml 125g/L 辛可宁溶液和 25ml HCl 混合，稀释至 1000ml) 50g/L 盐酸喹啉溶液：50g 盐酸喹啉溶于 100ml HCl ，用水稀至 1000ml。氨水溶液：100ml 氨水与 200ml 水混合，加 3g NH_4NO_3 硝酸铋洗液：5g NH_4NO_3 溶于水，加 20ml HNO_3 ，用水稀释至 1000ml 盐酸喹啉洗液：1g 盐酸喹啉溶于 100ml HCl ，用水稀释至 1000ml

三、分析步骤：称取 0.2000~1.0000g 试样于 250 烧杯中，加入 80~100ml HCl ，在沸水浴上分解，中间搅拌数次，待试样分解后(4~5h)，加入 5~10ml HNO_3 反应停止后吹洗杯壁，蒸发溶液至 10ml 左右。加 50ml 热水及 3~4ml 辛可宁溶液(约 80ml 加 3ml 盐酸喹啉溶液)，不断搅拌，煮沸，静置过夜，用慢速滤纸过滤，尽可能将沉淀留在烧杯中，先用热的辛可宁洗涤 4~5 次(先以热的盐酸喹啉洗液交叉洗涤烧杯及滤纸各 4 次，再用冷的 NH_4NO_3 洗液洗涤烧杯和滤纸各 2 次，然后以 NH_4NO_3 洗液将沉淀转移至滤纸上，并用滤纸角擦净钨酸放入滤纸中洗至沉淀中无 Cl^- 离子 8~10 次，最后用水洗滤纸一次。滤干后除去漏斗颈部水柱，移开承接滤液的烧杯将已恒重的铂坩埚承接钨酸铋溶液。用热的氨水 1+2 溶液吹洗烧杯完全溶解钨酸后将溶液倒入滤纸中，并以氨水溶液洗涤滤纸残渣约 4~5 次至钨酸完全溶解为止。残渣再以分光光度法测定。将盛有钨酸铋溶液的铂坩埚置于垫有石棉板的电热板上，加热蒸干，移入高温炉中灼烧，以下操作相同)，再用热的 10g/L NH_4NO_3 溶液洗至无 Fe^{3+} ，滤液弃去。加 25ml 含有 2~3 滴 HCl 的氨水(1+1)于原烧杯中，加热使烧杯内的钨酸溶解完全，然后通过原滤纸过滤于 250ml 烧杯中，用热的氨水(1+1)溶液洗 8~10 次，将烧杯中的残渣全部转移到滤纸上在洗涤 4~5 次(至钨酸完全溶解)，将残渣包好灰化后，按钨钼酸盐分光光度法测定残渣中的 W 量(不易洗净的烧杯可用 1~2ml 40g/L $NaOH$ 溶液浸溶，合并后灰化)以校正重量法的分析结果。将滤液蒸发至约 10ml，趁热加 10ml HCl 、100ml 热水和 8ml 125g/L 的辛可宁溶液，煮沸 1~2min，保温片刻，静置过夜，用慢速定量滤纸过滤，用热的辛可宁洗液洗 8~10 次，将沉淀及滤纸放在已知质量的坩埚中，在电热板上炭化，再放入高温炉中于 750~800°C 10~15min，取出冷却，加入 2~3ml HF 和 $H_2SO_4(1+1)$ 蒸发至冒尽白烟后放入高温炉中，在 750~800°C 10~15min，取出放在干燥器内冷却。称重。

四、结果计算： $\omega(WO_3)/10^2 = \frac{m_A}{m_S} \cdot 100 + \frac{m' \cdot 10^{-4}}{m_S}$ 前者为重量法结果 后者为分光光度法结果

五、注意事项：加入辛可宁溶液时，应不断搅拌，促使沉淀迅速生成，保持溶液在微沸状态，这样沉淀颗粒较大，否则部分沉淀悬浮在溶液，呈浑浊状；第二次沉淀钨酸时，加入 HCl 后，煮沸时间不宜太长，否则钨酸将吸附在杯壁上；灼烧 WO_3 温度应保持在 750~800°C，高于 WO_3 850°C 将挥发损失；加 HCl 量足以保证试样的分解完全。硝酸不宜加入过早，因易试样包裹，使之分解不完全，对高品位试样更应注意；为防止 Sb 水解析出导致结果偏高，可在加入硝酸后，使浓缩体积在 25ml 左右解决。

硫氰酸盐光度法测定三氧化钨

一、方法提要:

试样经碱熔分解,在HCL介质中,以 $TiCl_3$ 为还原剂,将 W^6 还原为 W^5 ,并与SCN作用生成稳定的黄绿色络合物,借此进行光度测定。 Mo^{6+} 也被还原为 Mo^{5+} ,并与SCN生成棕色络合物,影响测定,当HCL酸度大于 $3mol/L$ 时,颜色很浅,对测定影响很小。 Cu^{2+} 被还原后与SCN生成 $CuSCN$ 沉淀,使溶液浑浊。 As 、 Co 、 Ni 、 Cr 、 Se 、 Te 含量较高时影响测定。当有氟化物时,颜色呈表绿色,可加入少许 $AlCl_3$ 消除。或称样后经焙烧除去。本法适用于矿石中 $\omega(WO_3)/10^2=0.02-5$ 的测定。

二、试剂配制:

$TiCl_3$ 溶液(1+29): 1ml 15% $TiCl_3$ 溶液用HCL(2+1)稀释至30ml

WO_3 标准贮存溶液: 称取0.1000g已在 $800^\circ C$ 灼烧的光谱纯 WO_3 溶于20ml 20g/L NaOH溶液中,移入1000ml容量瓶中,并用该浓度NaOH溶液稀释至刻度。此溶液为100ug/ml WO_3

WO_3 标准溶液: 移取10ml WO_3 标准贮存溶液于100ml容量瓶中,用20g/L溶液稀释至刻度。此溶液为10ug/ml WO_3

三、分析步骤:

称取0.1~0.2000g试样于高铝坩埚中,加3g Na_2O_2 ,混匀,表面再复盖1g Na_2O_2 ,在电炉上烤至焦黄色,再放入 $700-720^\circ C$ 高温炉中熔融10min(中间摇动一次),取出,稍冷,放入250ml烧杯中,用热水浸取,煮沸数分钟,冷却,移入100ml容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。干过滤,移取5~20滤液于50ml容量瓶中,用20g/L NaOH溶液补足至20ml,加4ml 250g/L KSCN溶液,混匀。加入20ml HCL(2+1),加2.5ml $TiCl_3$ 溶液(1+29),用水稀释刻度。摇匀。放置10min后,在波长430nm处,选用1~3cm吸收皿,测量吸光度。

工作曲线的绘制: 当试样中 $\omega(WO_3)/10^2 < 0.5$ 时,分取0、10、20、30-----100ug WO_3 标准溶液,当试样中 $\omega(WO_3)/10^2 > 0.5$ 时,分取0、100、200、1000ug WO_3 标准溶液于50ml容量瓶中,用20g/L NaOH溶液稀释至20ml,加4ml 250g/L KSCN溶液,以下按试样操作分析步骤操作,绘制工作曲线。

四、结果计算:

$$\omega(WO_3)/10^{-2} = \frac{m \cdot V_s \cdot 10^{-4}}{M_s \cdot V_l}$$

五、注意事项: 用 $TiCl_3$ 还原 W^6 为 W^5 时的适宜HCL酸度为3~6mol/L,而以3~4mol/L HCL最为合适,此时允许有较多的干扰元素存在,且显色快,溶液较清亮; $TiCl_3$ 本身呈紫色,特别当 WO_3 含量较低时不应多加; Cu 高的试样可在浸取熔融物时加入1ml 甲醛(40%)溶液,煮沸1~2min可消除 Cu 的干扰;当此方法测定范围在 >5 时,可采用已知浓度的 WO_3 标准溶液作为参比溶液(即将此点定义为零点)测定。

钼酸铅重量法测定钼

一、方法提要：用 HNO_3 、 $KClO_3$ 、 HCl 分解试样，经氨水分离大部分干扰元素后，在乙酸-乙酸铵介质中加入乙酸铅，使 Mo 成 $PbMoO_4$ 沉淀，灼烧，以 $PbMoO_4$ 形式称量。 Nb^{5+} 、 Ag^+ 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 与 MoO_4^{2-} 生成不溶性钼酸盐而干扰测定； AsO_4^{3-} 、 PO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-} 、 VO_3^- 、 WO_4^{2-} 等在乙酸及乙酸铵介质中与 Pb^{2+} 生成不溶的沉淀，使结果偏高。以上元素存在时需预先分离。本法适用于测定辉钼矿等矿石中 $\omega(Mo)/10^2 > 1$ 的测定。

二、试剂配制：

乙酸-乙酸铵缓冲溶液：250g 乙酸铵溶于 150ml 冰乙酸中，以水稀释至 1000ml 乙酸-乙酸铵洗液：取 100ml 乙酸-乙酸铵缓冲溶液以水稀释至 1000ml 乙酸铅溶液：20g 乙酸铅溶解在 30ml 冰乙酸中，用水稀释至 1000ml 氯化铵-氨洗液：2g NH_4Cl 溶解在 98ml 水中，加 2ml 氨水，混匀。

三、分析步骤：称取 0.2~1.0000g 试样于 400ml 烧杯中，用水润湿，加 20ml 饱和 $KClO_3$ 的 HNO_3 溶液，加热分解至溶液为 5ml 左右，取下冷却，加入 10ml HCl ，继续蒸发至 4ml 左右，反复两次，然后加 10ml HCl 、50ml 水，煮沸，使可溶性盐全部溶解，在搅拌下滴加氨水至碱性并过量 25ml，煮沸 5~6min，用中速滤纸过滤于 500ml 烧杯中，用热的氯化铵-氨洗液洗涤烧杯及滤纸 5~6 次。用水将沉淀洗入原烧杯中，加入 10ml $HCl(1+1)$ ，沉淀溶解后，按上述方法用氨水再沉淀 1 次，原滤纸过滤，并用氯化铵-氨洗液洗涤 6~8 次，两次滤液合并，控制体积在 300ml 左右。沉淀及不溶残渣中的 Mo 用吸光度法测定，以修正分析结果。向滤液中加入 3 滴甲基橙指示剂，以 $HCl(1+1)$ 中和至溶液变红色并过量 10 滴，再加入 50ml 乙酸-乙酸铵缓冲溶液，加热煮沸，在搅拌下滴加乙酸铅溶液，直至沉淀凝聚而上层溶液澄清（此时，将 1 滴澄清液滴于白色瓷板上，不再与新配制的 10g/L 单宁溶液作用产生棕色斑点），再过量 2~3ml，煮沸 10~15min，置于温热处静置 1h。用慢速定量滤纸过滤，用热的乙酸-乙酸铵洗液洗烧杯 4~5 次、沉淀 10~12 次至洗液中无 Pb^{2+} （用 20g/L Na_2S 溶液检查）。用一小片滤纸擦拭粘附在杯壁和玻璃棒上的沉淀，将沉淀及滤纸放入已知质量的瓷坩埚中。烘干灰化，然后置于高温炉中在 500~600°C 灼烧至恒重。称量。

四、结果计算： $\omega(Mo)/10^{-2} = \frac{m_x \cdot 0.2613}{M_s} \cdot 100 + \frac{m \cdot V_s \cdot 10^{-4}}{M_s \cdot V_l}$ 前者为重量法结果；后者为吸光度法结果 0.2613 为 $PbMoO_4$ 换算成 Mo 的因数

五、注意事项：乙酸铅沉淀剂应于搅拌下缓慢加入，使其生成大颗粒结晶。还可以在溶液中加入少量的滤纸，使 $PbMoO_4$ 沉淀完全，易于过滤；灼烧沉淀的温度不要超过 600°C，否则结果偏低；用吸光度法测定沉淀及不溶残渣中 Mo 时，其前处理方法如下：将保留的沉淀及不溶残渣放入 30ml 瓷坩埚中，小心烘干及灰化后，加 2~3g 烧结剂（ $Na_2CO_3 + ZnO(2+1)$ 磨细混匀），搅拌均匀后表面再复盖 1~2g，于 700~750°C 高温炉中烧结 30~40min，取出冷却。将烧结块小心转入 300ml 烧杯中，用 300~400ml 水洗净坩埚，加热煮沸，使可溶性盐溶解，冷却后移入 100ml 容量瓶中，以水稀释至刻度。吸取适量滤液于 25ml 容量瓶中，下同吸光度法。

铜离子催化硫氰酸盐光度法测定钼

一、方法提要:

方法基于在稀 HCl 介质中,在不引进还原剂的情况下, Cu^{2+} 催化 SCN 与 Mo^{6+} 的反应, 而生成 Mo^{5+} 与硫氰酸盐的有色络合物反应在 20min 内完成, 借此测定 Mo, 颜色可稳定 2h。在 Cu^{2+} 催化条件下, SCN 的还原作用较弱, 只能将 Mo^{6+} 还原至 Mo^{5+} , 而不能将 W^{6+} 还原, 因此在 25ml 比色溶液中, 6mg W^{6+} 不干扰测定, W^{6+} 超过此限, 加酒石酸钾钠掩蔽, 此时高达 40mg W^{6+} 也不干扰测定。在 25ml 测定液中, 10~160ug Mo 符合比耳定律。本法适用于岩石、钼原矿、钼岩石 $\omega(\text{Mo})/10^{-2}=0.05\sim 1$ 的测定。

二、试剂配制: 钼标准贮存液: 称取 0.1840g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10ml H_2SO_4 (1+1) 中, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀至刻度。此为 100ug/ml Mo 钼标准溶液: 吸取 100ml 钼标准贮存液于 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度。此为 10ug/ml Mo

三、分析步骤:

称取 0.1~1.0000g 试样于高铝坩埚中, 加 3g Na_2O_2 , 在电炉上烤至焦黄色, 再放入 700~750°C 高温炉中熔融 10min (中间摇动一次), 取出, 稍冷, 放入盛有 40ml 热水的 250ml 烧杯中, 浸取 (出现绿色时加几滴无水乙醇) 冷却后, 移入 100ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度。干过滤, 吸取 2~10ml 溶液于 25ml 容量瓶中, 用水稀释至约 10ml, 加入 1 滴 2g/L 酚酞乙醇溶液, 用 HCl 中和至无色, 并过量 6.3ml, 加入 0.5ml 0.4g/L $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液和 5ml 500g/L KSCN 溶液, 冷至室温, 用水稀释至刻度, 混匀。在波长 458nm 处, 用 3cm 吸收皿, 测量吸光度。

工作曲线绘制: 分取含 0、10、20、30、.....100ug Mo 标准溶液于 25ml 容量瓶中, 用水稀释约 10ml, 加入 6.3ml HCl, 以下同试样分析步骤操作, 绘制工作曲线。

四、结果计算:

$$\omega(\text{Mo})/10^{-2} = \frac{m \cdot V_s \cdot 10^{-4}}{M_s \cdot V_l}$$

五、注意事项: 此方法灵敏度比硫脲还原法高; Mo^{5+} 与硫氰酸盐的有色络合物可被异戊醇+四氯化碳 (1+1) 萃取, 为此可在 25ml 比色管中加入 3ml 混合萃取剂, 充分振荡后, 用有机相进行比色, 可提高灵敏度, 可测定 2~400ug Mo; 加入草酸掩蔽 W^{6+} 等干扰元素, 硫脲-铜离子还原体系不易混浊, 稳定性好, W、P、V、As、Cr 等不干扰测定。*当岩石中 $\omega(\text{Mo})/10^{-2} > 10$ 时, 可用硫氰酸盐差示光度法测定钼: 钼标准溶液—称取 0.7500g MoO_3 溶于 30ml 20g/L NaOH 溶液后, 移入 500ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度。此为 100ug/ml Mo。接前面: 吸取 5ml 滤液于 50ml 容量瓶中, 用 H_2SO_4 (13+87)-0.2g/L 草酸-0.2g/L CuSO_4 混合溶液稀释至 40ml, 加入 2.5ml 600g/L KSCN-70g/L 硫脲溶液, 用 H_2SO_4 (13+87)-0.2g/L 草酸-0.2g/L CuSO_4 混合溶液稀释至刻度。放置 10min, 以含有一定量的 M (如 1000ug Mo) 的标准溶液的显色溶液为参比, 在波长 430nm 处, 选用 1cm 吸收皿测其吸光度。

工作曲线绘制：分取含 1000、1200、1400、2000 μg Mo 于 50ml 容量瓶中，以下同试样操作步骤。测量其吸光度，绘制工作曲线。