

中华人民共和国国家标准

钨精矿化学分析方法
氯代磺酚S 光度法测定铌量

丁基罗丹明B 萃取光度法测定钽量

UDC 622.346-15
:543.42:546
.882/.883
GB 6150.9-85

Methods for chemical analysis of tungsten concentrates
The chlorosulphophenol S photometric method for the
determination niobium content.
The butyrlrhodamine B extraction photometric method
for the determination tantalum content

本标准适用于钨精矿中铌和钽量的测定。测定范围：五氧化二铌 0.01~1.00%；五氧化二钽 0.005~0.250%。

本标准遵守GB 1467-78《冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定》。

1 方法提要

试样经碱熔融分解，水浸后，用磷酸络合钨，在有EDTA和草酸存在的氢氧化铵溶液中，以硅酸富集铌、钽，使其与钨、钼、锰、铝等分离。沉淀经过滤、灼烧后，用氢氟酸去硅。将铌、钽制成酒石酸溶液。

在1.7N盐酸介质中，以氯代磺酚S光度法测定铌量；在8.5N硫酸介质中，以丁基罗丹明B萃取光度法测定钽量。

2 试剂

- 2.1 过氧化钠。
- 2.2 氢氧化钠。
- 2.3 丙酮。
- 2.4 氢氧化铵（比重0.90）。
- 2.5 磷酸（比重1.70）。
- 2.6 氢氟酸（比重1.15）。
- 2.7 盐酸（比重1.19）。
- 2.8 盐酸（1+1）。
- 2.9 盐酸（1+9）。
- 2.10 硫酸（比重1.84）。
- 2.11 硫酸（283+217）。
- 2.12 混合萃取剂：甲苯+丙酮=9+1。
- 2.13 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）溶液（10%）。
- 2.14 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）溶液（4%）。
- 2.15 氯化铵饱和溶液。

- 2.16 草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶液 (10%)。
- 2.17 硅酸钠 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 溶液 (15%)。
- 2.18 酒石酸溶液 (15%)。
- 2.19 酒石酸溶液 (6%)。
- 2.20 酒石酸溶液 (6%)：每1000ml加5.00ml苯酚。
- 2.21 三氯化铝 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶液 (40%)。
- 2.22 三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶液 (0.5%)。
- 2.23 盐酸羟胺溶液 (10%)。
- 2.24 氟化钾 ($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶液 (15%)。贮于塑料瓶中。
- 2.25 氯化铵洗涤液：900ml水和100ml氯化铵饱和溶液 (2.15) 混匀，加氢氧化铵 (2.4) 至酚酞呈红色。
- 2.26 酚酞乙醇溶液 (1%)。
- 2.27 氯代磺酚S 溶液 (0.1%)。过滤后使用。
- 2.28 丁基罗丹明B 溶液 (0.5%)。过滤后使用。
- 2.29 五氧化二钽标准贮存溶液：
- 2.29.1 称取0.2500g已于800℃灼烧1h的五氧化二钽 (99.9%以上)，置于30ml瓷坩埚中。
- 2.29.2 加入10滴硫酸 (2.10) 润湿，加入6g焦硫酸钾，在喷灯上熔融至红色透明〔勿使干涸，若发现已熔干，可滴加数滴硫酸 (2.10)，再熔片刻〕。冷却后以100ml酒石酸溶液 (2.18) 加热浸取 (勿煮沸)。用水洗出坩埚，将溶液用慢速定量滤纸过滤于500ml容量瓶中，再用水洗涤滤纸数次。将滤纸移入原坩埚中灰化，加10滴硫酸 (2.10)、2g焦硫酸钾，按上法熔融，以100ml酒石酸溶液 (2.18) 浸取。洗出坩埚，过滤于原容量瓶中，冷却，加入2.50ml苯酚，以水稀释至刻度，混匀。
- 2.29.3 此溶液1ml含0.50mg五氧化二钽。
- 2.30 五氧化二钽标准溶液：移取20.00ml五氧化二钽标准贮存溶液 (2.29)，置于500ml容量瓶中，以酒石酸溶液 (2.20) 稀释至刻度，混匀。此溶液1ml含20μg五氧化二钽。
- 2.31 五氧化二钽标准贮存溶液：称取0.1250g已于800℃灼烧1h的纯五氧化二钽 (99.9%以上)，置于30ml瓷坩埚中，以下按2.29.2进行。此溶液1ml含0.25mg五氧化二钽。
- 2.32 五氧化二钽标准溶液：移取10.00ml五氧化二钽标准贮存溶液 (2.31)，置于500ml容量瓶中，以酒石酸溶液 (2.20) 稀释至刻度，混匀。此溶液1ml含5μg五氧化二钽。
- 2.33 酒石酸溶液 (40%)。

3 仪器

分光光度计。

4 试样

试样预先在105~110℃烘2h，置于干燥器中冷却至室温。

5 分析步骤

5.1 测定数量

分析时应称取两份试样进行测定，取其平均值。

5.2 试样量

按表1称取试样。

表 1

五氧化二钨量, %	五氧化二钨量, %	试样量, g	移取溶液, ml
0.010~0.050	0.005~0.010	0.5000	10
>0.050~0.100	>0.010~0.020	0.5000	5
>0.100~0.500	>0.020~0.100	0.1000	5
>0.500~1.000	>0.100~0.300	0.1000	2

钨、钼量相差大于表中比例时, 以含量低者称取试样量, 含量高者应适当稀释试液

5.3 空白试验

随同试样做空白试验。

5.4 测定

5.4.1 将试样(4.2)置于30ml刚玉坩埚中, 加入1~2g过氧化钠(2.1)、0.5~1.5g氢氧化钠(2.2), 搅匀。在600℃高温炉中熔融10~15min, 取出, 稍冷。

5.4.2 将坩埚置于盛有30ml沸水的400ml烧杯中, 待熔块溶解后用水洗出坩埚〔必要时可加数滴盐酸(2.7)洗〕。加入30ml EDTA溶液(2.13), 搅匀, 加热煮沸5~10min, 稍冷, 加8ml磷酸(2.5), 搅匀, 加12ml盐酸(2.7)〔如溶液混浊, 可稍加热或补加盐酸(2.7)至清亮〕、50ml氯化铵饱和溶液(2.15)、30ml草酸溶液(2.16), 搅匀, 加热至沸, 加适量纸浆及0.5ml酚酞溶液(2.26), 用氢氧化铵(2.4)调至红色并过量4~5ml, 以水稀释至约200ml。加热至微沸, 趁热滴加10ml硅酸钠溶液(2.17)。充分搅动, 于70~80℃保温30min(或在室温下静置2h)。

5.4.3 趁热以快速定量滤纸过滤, 用热氯化铵洗涤液(2.25)洗烧杯及沉淀约8次(至无草酸根离子), 再用热盐酸(2.9)洗4次, 热水洗2次。

5.4.4 将沉淀连同滤纸移入30ml瓷坩埚中, 灰化, 于750℃高温炉中灼烧30min, 取出, 稍冷。将沉淀小心移入铂坩埚或聚四氟乙烯坩埚中, 以水润湿, 加6~8ml氢氟酸(2.6), 微热并蒸发至湿盐状, 加10ml酒石酸溶液(2.18), 微热浸取10~15min, 冷却, 移入25ml容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀, 干过滤。

5.4.5 按表1移取清液于50ml比色管中〔试液不足10ml时, 用酒石酸溶液(2.19)补足〕。

5.4.6 加入5ml三氯化铝溶液(2.21), 混匀, 加0.5ml三氯化铁溶液(2.22)、3ml盐酸羟胺溶液(2.23), 混匀, 在刚沸的水浴上放置5min, 取下, 流水冷却至室温(冬天不必冷却)。加入1ml EDTA溶液(2.14)、14ml盐酸(2.8), 混匀, 加入5ml丙酮(2.3)、3ml氯代磺酚S溶液(2.27), 以水稀释至刻度, 放置1h。

注: 在移取钨的试液中, 含钼量如超过20μg, 应补加3.5ml酒石酸溶液(2.33), 使试液中酒石酸浓度为4%。

5.4.7 将部分溶液移入1cm比色皿中, 以试剂空白为参比, 于分光光度计波长645nm处测量试样溶液及随同试样空白溶液的吸光度, 从工作曲线上查出相应的五氧化二钨量。

5.4.8 按表1移取清液于小塑料瓶中〔试液不足5ml时, 用酒石酸溶液(2.19)补足〕。

5.4.9 加入5ml硫酸(2.11), 混匀, 流水冷却至室温, 加入1ml氟化钾溶液(2.24)、1ml丁基罗丹明B溶液(2.28), 混匀。加入10.00ml混合萃取剂(2.12), 振荡1min, 静置1h。

注: 塑料瓶应充分洗净, 否则会影响分析结果。可先用乙醇洗, 再用水洗去乙醇, 然后以硫酸-重铬酸钾洗液浸泡。最后用水冲洗干净, 凉干备用。

5.4.10 将部分有机相移入0.5cm比色皿中, 以混合萃取剂(2.12)为参比, 于分光光度计波长560nm处测量试样溶液及随同试样空白溶液的吸光度, 从工作曲线上查出相应的五氧化二钨量。

5.5 工作曲线的绘制

5.5.1 移取0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml五氧化二铌标准溶液(2.30)，置于一组50ml比色管中，分别加入酒石酸溶液(2.19)至10ml，以下按5.4.6进行。

5.5.2 将部分溶液移入1cm比色皿中，以试剂空白为参比，于分光光度计波长645nm处测量其吸光度。以五氧化二铌量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

注：如试样含铌量较低，须绘制0~50μg五氧化二铌工作曲线时，可用2cm比色皿。

5.5.3 移取0.00、1.00、2.00、3.00、4.00ml五氧化二钽标准溶液(2.32)，置于一组小塑料瓶中，分别加入酒石酸溶液(2.20)至5ml。以下按5.4.9~5.4.10进行，测量其吸光度。以五氧化二钽量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

注：如试样含钽量较低，须绘制0~10μg五氧化二钽工作曲线时，可用1cm比色皿。

6 分析结果的计算

按下式计算五氧化二铌(钽)的百分含量：

$$\text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ (或 Ta}_2\text{O}_5 \text{)} (\%) = \frac{(m_1 - m_2) V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100$$

式中： m_1 ——从工作曲线上查得五氧化二铌(钽)量，μg；

m_2 ——从工作曲线上查得随同试样空白中五氧化二铌(钽)量，μg；

V_0 ——试液总体积，ml；

V_1 ——分取试液体积，ml；

m_0 ——试样量，g。

7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表2所列允许差。

表 2

五氧化二铌(钽)量	允许差	五氧化二铌(钽)量	允许差
0.005~0.010	0.002	>0.10~0.25	0.05
>0.010~0.025	0.005	>0.25~0.50	0.10
>0.025~0.050	0.010	>0.50~1.00	0.15
>0.050~0.10	0.02		

附加说明：

本标准由中国有色金属工业总公司提出。

本标准由赣州有色冶金研究所负责起草。

本标准由广东省冶金地质研究所起草。

本标准主要起草人牟淑君、余新民。

自本标准实施之日起，原冶金工业部标准YB 602(12) —78《钨精矿化学分析方法》作废。