成果与方法

测定锰矿石中低含量钒的试验

江桂莲,徐广成,张玉强,李兆燕,马 明
(中国冶金地质总局山东局测试中心,山东 济南 250014)

摘要:化学分析工作要求测试快速、准确,低含量钒的测定因流程长,操作复杂,不易掌握,影响了推广使用。该试验采用分光光度法针对锰矿石中钒的测定进行了改进,取得了良好的效果。该法采用过氧化钠 - 碳酸钠熔融、水浸取,吸取清液依次加入硝酸、磷酸、钨酸钠溶液生成可溶性的黄色磷钨钒酸络合物,测量其吸光度,大大提高了分析效率。

关键词:锰矿石;低含量;钒量
中图分类号:O652.1　　**文献标识码**:A

1 仪器与主要试剂

CARY100 型分光光度计;熔样混合剂:无水碳酸钠和过氧化钠(1 +3)需现用现配;硝酸(1 +1);磷酸(3 +2);钨酸钠溶液($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$)(165g/L);钒标准溶液:准确称取 0.229 6 g 偏钒酸铵(优级纯)置于 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 硫酸(1 +1),加热溶解后,取下冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,冷却后,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 100μg 钒。

2 试验方法

(1)称取已在 105 ~110℃烘干的试样 1.000 0 g 置于刚玉坩埚中,加入 8 g 混合溶剂混匀,再覆盖约 2 g,低温烘干后,置于 750℃马弗炉中熔融 10 min,取出冷却后,置于预先盛有 100 mL 沸水的 250 mL 烧杯中,加热浸取,用水洗出坩埚,煮沸。若溶液呈绿色滴加几滴乙醇,直至绿色消失,继续加热至沸 1 ~2 min,取下烧杯冷却后,将溶液连同沉淀一起移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,静置澄清。

(2)吸取清液 5 ~25 mL(视试样中含量而定)置于 50 mL 容量瓶中,加入(10 g/L)酚酞指示剂 1 滴,用硝酸(1.3)中和至红色褪去,并过量 3.5 mL,磷酸(1.4)2.5 mL,用水稀释至 30 ~40 mL,加入钨酸钠溶液(1.5)2.5 mL,摇匀,冷至室温,用水稀至刻度,摇匀,10 min 后在 420 nm 处测量吸光度。同时另取一份溶液不加显色剂作参比,进行比色以消除钼、铬的影响。

(3)移取 ρ(V_2O_5) = 100μg/mL,分别取 0μg,100μg,200μg,300μg,400μg,500μg,600μg,700μg,800μg 钒标准溶液分别置于 50 mL 容量瓶中,加入 3.5 mL 硝酸,摇匀,冷至室温,用水稀至刻度,摇匀,10 min 后在 420 nm 处测量吸光度。同时另取一份溶液不加显色剂作参比,进行比色以消除钼、铬的影响。以不加钒标准溶液的被测试料的显色液为参比液,测量其吸光度,以钒量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

3 结果与讨论

3.1 共存元素的影响及消除

铜、镍、钴、铬等离子由于本身具有颜色而妨碍测定,该法采用碱熔水浸取,钛、铁、锆、铋、钴、镍及绝大部分铜都成氢氧化物沉淀,钒则留于溶液中得以分离[1]。其他元素的影响,将作进一步的试验。

* **收稿日期**:2009 -05 -11;**修订日期**:2009 -11 -24;**编辑**:曹丽丽
作者简介:江桂莲(1961—),女,山东金乡人,工程师,主要从事地质化学分析工作。

(1)二氧化硅对钒测定的影响:取 $\rho(V_2O_5)$ = 100μg/mL 5 mL 8 份分别放入 100 mL 容量瓶中,再分别加入 0μg, 100μg, 200μg, 400μg, 800μg, 1000μg,1500μg,2000μg 的二氧化硅,按标准曲线方法进行测定(表 1),测定试样 100 mL 溶液中含二氧化硅 2 000μg 不影响钒的测试。

表 1　用钒标准溶液测定二氧化硅对钒影响的试验

SiO_2 加入量/μg	0	100	200	400	800	1000	1500	2000
吸光度 A	0.0943	0.0958	0.0954	0.0947	0.0933	0.0943	0.0961	0.0938

(2)对锰矿石中二氧化硅对测试的影响:分别称取锰矿标准样品 GBW07261[$\omega(SiO_2)/10^{-2}$ = 16.16%],GBW07262[$\omega(SiO_2)/10^{-2}$ = 22.14%]各 6 份,按上述方法进行熔样,移入 100 mL 容量瓶中,分别加入 500μg 五氧化二钒标准溶液,稀至刻度摇匀,再按上述步骤移取 10 mL 溶液分别放入 100 mL 容量瓶中,按上述步骤进行分析,测定其吸光度,分析结果见表 2,表明锰矿石中二氧化硅在范围内对测试无影响。

表 2　对钒回收率的试验

项　目	1	2	3	4	5	6
GBW07261 吸光度	0.0089	0.0093	0.0093	0.0089	0.0090	0.0088
V_2O_5 量(50μg)	49.44	51.67	51.67	49.44	50.00	48.89
回收率%	98.88	103.34	103.34	98.88	100.00	97.78
GBW07262 吸光度	0.0091	0.0089	0.0095	0.0090	0.0089	0.0091
V_2O_5 量(50μg)	50.56	49.44	52.78	50.00	49.44	50.56
回收率%	101.12	98.88	105.56	100.00	98.88	101.12

(3)铬(Ⅵ)的存在影响钒的测定:取 $\rho(V_2O_5)$ = 100μg/mL 5 mL 8 份分别放入 100 mL 容量瓶中,再分别加入铬标准溶液(表 3),结果表明测定试样 100 mL 容量瓶中含铬 100μg 不影响钒的测试。对于高含量铬,在酸化后溶液呈黄色,则需另取一份溶液,以不加钨酸钠为参比,扣除影响。

表 3　用钒标准溶液测定铬对钒影响的试验

Cr 加入量 μg	0	10	20	40	60	80	90	100
吸光度 A	0.0925	0.0936	0.0907	0.0934	0.0925	0.0952	0.0940	0.0938

(4)钼的存在影响钒的测定:该次试验逐步加入钼,测定其对钒的影响,取 $\rho(V_2O_5)$ = 100μg/mL 5 mL 12 份分别放入 100 mL 容量瓶中,再分别加入钼标准溶液(表 4),结果表明,测定试样 100 mL 容量瓶中含钼 1 000μg 不影响钒的测试。含钼大于 1 000μg,则对测定钒有所影响,分析样品时则需另取一份溶液,以不加钨酸钠为参比,扣除影响。

表 4　用钒标准溶液测定钼对钒影响的试验

Mo 加入量 μg	0	40	80	160	200	300	400	600
吸光度 A	0.0939	0.0955	0.0925	0.0940	0.0925	0.0930	0.0929	0.0935
Mo 加入量/μg	1000	1500	2000	3000				
吸光度 A	0.0942	0.0957	0.0957	0.0963				

3.2　低含量钒在锰矿中的检出限试验

该次试验称取锰矿样品 GBW07261,按上述方法进行熔样,对 12 份样品空白进行测定,以 3 倍标准偏差(3s)计算方法检出限(L_D),结果见表 5。从试验看出低含量重现性不好,综合表 5 的测定,分析,所以锰矿中低含量钒的检出限 $\rho(V_2O_5)/10^{-2}$ = 0.015%。

表 5　方法检出限试验

分次测定值	平均值	s	L_D
0.0021,0.0031,0.0021,0.0031, 0.0021,0.0021,0.0026,0.0005, 0.0026,0.0000,0.0021,0.0016	0.0020	0.0009	0.015

3.3　方法的线性范围

移取 $\rho(V_2O_5)$ = 100μg/mL,取 0μg, 100μg, 200μg,300μg,400μg,500μg,600μg,700μg,800μg, 1 000μg,1 300μg 钒标准溶液分别置于 100 mL 容量瓶中,按上述方法进行测量,以不加钒标准溶液的被测试料的显色液为参比液测量其吸光度,以钒量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线,结果表明曲线呈良好线性关系,相关系数为 0.9995(图 1),线性范围为 0 ~ 1 300μg。

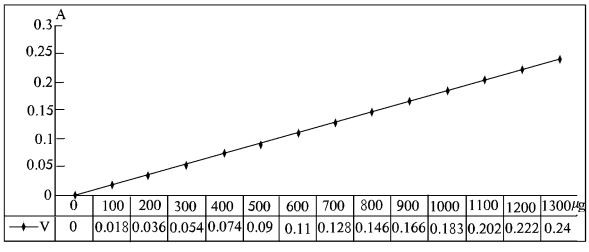

图 1　五氧化二钒标准曲线

3.4　准确度与精确度试验

选用标准样品 w88301a 及铁管 11#按以上方法进行试验,结果表明该方法测得的结果的误差均在国标允许范围内,符合测试要求。将利用该方法对锰矿石中钒的测试与国标中的方法进行对比,结果

见表 6。

表 6　方法对比

样品	国标法		本法		s	RSD%
	分次测量值	平均值	分次测量值	平均值		
铁管 11#	0.0369,0.0380, 0.0385,0.0366, 0.0362,0.0367	0.0372	0.0373,0.0368, 0.0375,0.0378, 0.0373,0.0365	0.0372	0.0004733	1.27
w88301a	0.0171,0.0166, 0.0163,0.0170, 0.0180,0.0168	0.0170	0.0170,0.0178, 0.0174,,0.0168, 0.0165,0.0176	0.0172	0.000538	3.13

4　结论

以上试验数据证明该方法正确、可靠,操作简单,重现性好,易掌握,流程短,硝酸溶液酸度可允许变化较大范围,在 2.4 mol/L 以下无影响。

参考文献:

[1]　地质部门各省实验室. 岩石矿物分析[M]. 北京:地质出版社, 1973:328 - 329.

Test on Determination of Manganese Ore with Low Content of Vanadium

JIANG Gui - lian, XU Guang - cheng, ZHANG Yu - qiang, LI Zhao - yan, MA Ming
(Shandong Testing Center of China Metallurgical Geology Administration Bureau, Shandong Jinana 250014, China)

Abstract: Chemical analysis required to test samples fast and accurate. Due to long and complicated process, low - level determination of vanadium is difficult to use widely. By using spectrophotometry, the determination method of vanadium manganese ore has been improved and achieved good results. After melting sodium peroxide - sodium carbonate and immersing by water, drawing clear liquid followed by adding nitric acid, phosphoric acid and sodium tungstate solution, a yellow soluble vanadium phosphotungstic acid complexes will be generated, then its absorbance can be determined. This method can improve the analysis efficiency greatly.

Key words: Manganese ore; low content; vanadium content