



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 14506.1~14506.28—93

---

## 硅酸盐岩石化学分析方法

Methods for chemical analysis of silicate rocks

1993-06-19发布

1994-02-01实施

国家技术监督局 发布

# 中华人民共和国国家标准

## 硅酸盐岩石化学分析方法 硫酸-苯羟乙酸-辛可宁-氯酸 钾底液极谱法连续测定钼量和钨量

GB/T 14506.25-93

Silicate rocks—Determination of molybdenum and  
tungsten content—Sulfuric acid-phenylhydroxyacetic acid  
-cinchonine-potassium chlorate medium polarographic method

### 1 主题内容与适用范围

本标准适用于黑云母花岗岩、流纹岩、花岗闪长岩、石英角闪安山岩、橄榄玄武岩、辉长岩、粗安岩、霓霞正长岩、砂岩、页岩以及其他成分相近的硅酸盐岩石中钼和钨的测定。

测定范围:0.25~10 $\mu$ g/g 钼。

0.50~20 $\mu$ g/g 钨。

本标准遵守 GB/T 14505 的规定。

### 2 引用标准

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定

GB/T 14506.1 硅酸盐岩石化学分析方法 重量法测定吸附水量

### 3 方法提要

在硫酸-苯羟乙酸-辛可宁-2.4%氯酸钾底液中,钼和钨均能产生灵敏的极谱催化波,用示波极谱仪常规部分和导数部分分别测定钼和钨,峰电位为-0.28V 和-0.76V(对饱和甘汞电极)。钼和钨的含量分别在 0.025~0.5 $\mu$ g/25mL 和 0.05~2.50 $\mu$ g/25mL 之间时,峰高与浓度呈线性关系。

试样用碱熔分解,水提取,许多金属元素如铁、钛、铜、镍、钴等进入沉淀而与钼、钨分离。然后分取部分溶液进行钼和钨的测定。

在测定条件下,当 25mL 体积中含有 0.24 $\mu$ g 钼和 0.48 $\mu$ g 钨,分别加入 100mg 铝,45mg 二氧化硅,10mg 锌,0.5mg 铅,10 $\mu$ g 钒,20 $\mu$ g 铬、锡、锶、锑、二氧化钛,25 $\mu$ g 铋,50 $\mu$ g 铜,5 $\mu$ g 钴、镍,2 $\mu$ g 硒、碲,2mg 三氧化二铁时,均不影响钼和钨的测定。当钼和钨之比为 1:20 和 20:1 时,相互也不干扰。

### 4 试剂

4.1 过氧化钠。

4.2 氢氧化钠(钾)。

4.3 无水乙醇。

4.4 硫酸(1+1),优级纯。

4.5 苯羧乙酸溶液(10%)。

4.6 辛可宁溶液(0.4%):称取 0.4g 辛可宁,置于 150mL 烧杯中,加入 20mL 水,滴加硫酸(4.4)数滴助溶,用水移入 100mL 容量瓶中并稀释至刻度,摇匀。

4.7 氯酸钾溶液(6%)。

4.8 钼标准溶液:

4.8.1 称取 0.150 0g 预先在 500℃灼烧 1h 并已于干燥器中冷却的高纯三氧化钼,置于 150mL 烧杯中,加入 10mL 氢氧化钠溶液(10%),溶解后用硫酸(4.4)中和并过量 1mL,用水移入 1 000mL 容量瓶中并稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 100.0μg 钼。

4.8.2 移取 50.0mL 钼标准溶液(4.8.1),置于 500mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 10.0μg 钼。

4.8.3 移取 50.0mL 钼标准溶液(4.8.2),置于 500mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 1.0μg 钼。

4.9 钨标准溶液:

4.9.1 称取 0.126 1g 预先在 500℃灼烧 1h 并已于干燥器中冷却的高纯三氧化钨,置于 150mL 烧杯中,加入 10mL 氢氧化钠溶液(10%),溶解后用水移入 1 000mL 容量瓶中并稀释至刻度,摇匀。立即转入干燥的塑料瓶中保持。此溶液 1mL 含 100.0μg 钨。

4.9.2 移取 50.0mL 钨标准溶液(4.9.1),置于 500mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 10.0μg 钨。

4.9.3 移取 50.0mL 钨标准溶液(4.9.2),置于 500mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 1.0μg 钨。

4.10 钼、钨混合标准溶液:

移取 50.0mL 钼标准溶液(4.8.3)和 50.0mL 钨标准溶液(4.9.3),置于同一 500mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 0.10μg 钼和 0.10μg 钨。

4.11 酚酞指示剂(0.05%):乙醇(4.3)溶液。

## 5 仪器

示波极谱仪。

参比电极:饱和甘汞电极。

## 6 试样

6.1 试样粒度应小于 74μm。

6.2 试样应在 105℃预干燥 2~4h,置于干燥器中,冷却至室温。

6.3 对易吸水的岩石,应取空气干燥试样,在称样的同时,按 GB/T 14506.1 进行吸附水的测定。最终以干态计算结果。

## 7 分析步骤

7.1 测定数量

同一试样,在同一实验室,应由同一操作者在不同时间内进行 2~4 次测定。

7.2 试样量

称取 0.500 0g 试样,精确至 0.000 1g。钼含量 $<0.5\mu\text{g/g}$ ,钨含量 $<1.0\mu\text{g/g}$ 时,称取 1.000 0g 试样。

7.3 空白试验

随同试样进行双份空白试验,所用试剂须取自同一试剂瓶。

注：标准系列中须加入与试样相当量的空白溶液，为了控制测定时的总体积为 25mL，因此必须将两份空白溶液合并并在同一 100mL 容量瓶中。

#### 7.4 校正试验

随同试样分析同类型的标准试样。

#### 7.5 测定

##### 7.5.1 试样的分解

将试样(7.2)置于石墨坩埚或高铝坩埚中，加入 3g 过氧化钠(4.1)，搅匀，再覆盖约 1g 过氧化钠(4.1)，加盖，放入高温炉中，升温至 700℃，保持 10min，取出稍冷却。

注：① 高铝坩埚须预先进行空白试验，不应含有钼、钨。

② 也可以用 3g 氢氧化钠(钾)(4.2)和 1g 过氧化钠(4.1)混合熔剂熔融。

7.5.2 将坩埚及盖置于 200mL 烧杯中，加入 70mL 沸水及 0.5mL 无水乙醇(4.3)，盖上表面皿，立即置于小电炉上煮沸后移置于高温电热板上保持沸腾状态约 10min 以赶尽过氧化氢(注意：防止飞溅)，取下，用水吹洗表面皿，并洗出坩埚及盖，冷却后，用水移入 100mL 容量瓶中并稀释至刻度，摇匀。放置澄清。

7.5.3 移取 10.0mL 上层清液(或干过滤滤液)，置于 25mL 容量瓶中，加入 1 滴酚酞指示剂(4.11)，用硫酸(4.4)中和并过量 1mL，冷却，依次加入 0.5mL 苯羟乙酸溶液(4.5)、0.5mL 辛可宁溶液(4.6)及 10mL 氯酸钾溶液(4.7)，用水稀释至刻度，摇匀。立即进行极谱测定。

注：① 亦可用 0.1% 甲基橙指示剂。

② 钨含量很低时，加入 0.1mL 辛可宁以减少辛可宁还原波对钨钼的影响。

③ 底液各组分的浓度不同程度影响钼和钨的峰高，均应准确加入。

##### 7.5.4 极谱测定

将部分溶液倾入电解池中，用示波极谱仪常规部分测定钼，起始电位为  $-0.02V$ ；用导数部分测定钨，起始电位为  $-0.50V$ 。同时进行工作曲线的极谱测定。从工作曲线上查得相应的钼和钨的含量。

#### 7.6 工作曲线的绘制

取 0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 钼和钨的混合标准溶液(4.10)，分别置于一组 25mL 容量瓶中，加入 5mL 空白溶液(7.3)，以下按第 7.5.3~7.5.4 分析步骤进行。分别以钼和钨量为横坐标，相应的峰高为纵坐标，绘制钼和钨的工作曲线。

### 8 分析结果的计算

#### 8.1 按下式计算钼和钨的含量：

$$\text{Mo 或 W}(\mu\text{g/g}) = \frac{m_1 \cdot V}{m \cdot V_1}$$

式中： $m_1$ ——从工作曲线上查得试样溶液的钼量或钨量， $\mu\text{g}$ ；

$V_1$ ——分取试样溶液体积，mL；

$V$ ——试样溶液总体积，mL；

$m$ ——试样量，g；

注：由于标准系列中已经加入与试样相当量的试样空白溶液，故计算结果时不需要减相应的空白。

#### 8.2 分析结果以 $0.\times\times, \times.\times\times, \times\times.\times\mu\text{g/g}$ 表示。

## 9 精密度

精密度表

元素	水平范围, $\mu\text{g/g}$	重复性 $r$	再现性 $R$
钨	0.26~3.70	$r = 0.3356m^{0.4565}$	$R = 0.5554m^{0.652}$
钨	0.88~8.00	$r = -0.0283 + 0.2470m$	$R = 0.1358 + 0.3312m$

本精密度数据是在 1988~1989 年,由八个实验室对九个水平的试样所做的实验中确定的。

## 附加说明:

本标准由中华人民共和国地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部岩矿测试技术研究所归口。

本标准由地质矿产部南京综合岩矿测试中心负责起草。

本标准主要起草人杨静勤。