行业标准

《水杨羟肟酸》（送审稿）

编 制 说 明

铁岭选矿药剂有限公司

二○二一年十一月

**《水杨羟肟酸》**

**标准（送审稿）编制说明**

一、任务来源

工业和信息化部2020年7月22日下发了《工业和信息化部办公厅关于印发2020年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函〔2020〕181号）文件，由铁岭选矿药剂有限公司（以下简称铁岭药剂）承担《水杨羟肟酸》行业标准的制定工作，计划项目代号为[2020-0729T-YS](http://219.239.107.155:8080/TaskBook.aspx?id=YSCPZT07122020)，计划完成年限为2022年。

二、 工作简况

1、标准制定的必要性

水杨羟肟酸主要用做稀土矿、氧化铜矿、氧化铅锌矿、金矿、高岭土等的捕收剂, 在生物、材料、化学、环境方面也存在广泛的应用。水杨羟肟酸能与锡、钨、稀土、铜、铁等金属形成稳定的螯合物，而与碱土金属及碱金属形成不稳定的螯合物，所以，水杨羟肟酸具有较好的选择性。特别是水杨羟肟酸与锡石螯合时不仅能形成多种形式的外络盐，而且还能形成不同构成的内络盐，因此，水杨羟肟酸对锡的选择性较强。该品在锡石选矿中通常与P86配套使用，并具有一定的起泡性。该品还具有毒性低、用药量少、适用性强等特点，具有较高的推广应用价值。

我国目前共有大小30多家选矿药剂生产企业，水杨羟肟酸因国内、外尚无统一的产品执行标准，很多规模较小企业都在做选矿药剂产品，这些企业与国有企业履行的社会责任不同，执行标准不严格，随着选矿药剂产品需求的国际市场化，为使《水杨羟肟酸》产品标准对国内生产企业起到规范性作用，推动我国选矿药剂产品行业的发展，制订《水杨羟肟酸》产品行业标准势在必行。

2申报单位简况

本标准负责起草单位为铁岭选矿药剂有限公司是由中国有色矿业集团控股，矿冶科技集团有限公司参股的中央直属企业。始建于1942年，堪称中国选矿药剂行业的鼻祖和摇篮，是中国有色金属工业协会选矿药剂分会秘书长单位，是国家选矿药剂产品标准起草的主要单位，牵头制定了20项行业产品标准和分析标准，70%选矿药剂行业标准都是我公司起草制定的。有省、市两级技术研发中心。公司是集生产、研发、营销为一体的选矿药剂生产企业。企业已肩负社会责任及行业担当为己任，不断研发推出新高效低毒、绿色环保的药剂产品，主导起草和修订各类行业标准，规范行业行为，促进行业进步和发展。铁岭药剂目前生产能力5.5万吨/年，60余个品种,主要用于浮选铜、铅、锌、金、银、镍、钴等有色金属硫化矿和氧化矿、稀土金属矿、铜-钼矿、铜-金矿、铜-锌矿、钨矿细泥和铁精矿除硫等，产品包括黄药、黑药、起泡剂、羟肟酸、硫氨酯、黄原酸酯、巯基乙酸钠等，近几年，开发了一系列捕收剂力强、选择性好，可在弱碱性条件下使用的高效低毒特色药剂，曾荣获国家、辽宁省银质奖、优质产品奖、新产品开发等奖项。

标准参加单位矿冶科技集团有限公司（原北京矿冶研究总院）建于 1956 年，是隶属于国务院国资委管理的中央企业，属国家首批创新型企业，是我国以矿冶科学与工程技术为主的规模最大的综合性研究与设计机构，具有工程设计、建设项目环境影响评价和地质实验测试甲级资质，拥有先进的大型设备仪器和工程化能力较强的中试及生产装备，拥有2个国家重点实验室（矿物加工科学与技术国家重点实验室和矿冶过程自动控制技术国家重点实验室）、3个国家级工程(技术)研究中心（国家金属矿产资源综合利用工程技术研究中心、无污染有色金属提取及节能技术国家工程研究中心、国家磁性材料工程技术研究中心）和1个国家重有色金属质量监督检测中心。矿冶科技集团有限公司共获得国家和省部级科技成果奖励1100余项，授权专利和制订国家及行业标准1100余项。

沈阳有研矿物化工有限公司隶属于中国有色矿业集团公司，公司前身为沈阳有色金属研究院化工厂，始建于1978年，堪称国内最早从事研发和生产第三代高效环保选矿药剂专业厂家。2007年4月搬迁，2009年10月重组扩建，2013年按照“做大做强”药剂板块战略，与铁岭选矿药剂有限公司高度融合，实现两个专业生产选矿药剂企业资源共享和优势互补。公司现有生产能力8000吨，主导产品三大系列即：硫氨酯系列、烷基黄原酸酯系列和巯基乙酸钠系列。公司秉承“以科技为先导”的发展理念，被辽宁省认定为高新技术企业和沈阳市小巨人培育入库企业。

3主要工作过程

3.1项目分工

2020年铁岭选矿药剂有限公司接到有色金属行业标准《水杨羟肟酸》制定任务后，公司领导高度重视，迅速成立了标准编制工作小组，确定了各成员的工作职能和任务，制定了工作计划和进度安排，并确定了制定原则和方法，确保标准制定的质量和完成时间。

为了做好本标准的制订工作，编制小组通过相关标准、资料查询、市场调研，走访了矿冶科技集团有限公司、云南锡业集团物流有限公司；吉林紫金铜业有限公司等部分企业和用户，充分听取用户建议，结合我国的实际生产状况和用户需求，认真收集、整理、分析、研究技术资料，确定标准的主要技术指标内容，编制小组对技术要素、性能指标进行了确定。

3.2主要起草过程

在经过了充分调研和试验的基础上，铁岭选矿药剂有限公司与两家参与单位经过修改、讨论于2021年4月初完成了行业标准《水杨羟肟酸》（讨论稿），2021年4月20日在贵阳召开了项目讨论会。讨论会上重金属标委会韩之为副秘书长提出修改意见：“6.4中取样与制样规定保存期限”，吴帅锦提出修改意见“将附录A中所用水注明引用标准”。

2021年9月26日在芜湖召开的项目预审会进行讨论，根据专家意见对标准文本和编制说明进行修改，现场专家共提出修改意见8条。

**重金属标委会林若虚秘书提出5条修改意见，如下：**

（1）前言中加入“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”；

（2）4.1中将选矿药剂牌号应列入到表格中；

（3）4.2中将“≧”应改为“不小于”；

（4）4.3中应删除“可溶于碱溶液，性质稳定，带有水杨酸气味”；

（5）8订货单内容应加入“产品成分（产品合同）”。

中国瑞林工程技术有限公司曹学新老师提出2条修改意见，如下：

（1）1 范围中应列入产品的用途；

（2）7.4产品使用说明中将“正确搬运”应改为“搬运”。

**中国恩菲工程技术有限公司李斌老师提出1条修改意见：如下：**

（1）A2.3.5浓硫酸建议写出具体浓度标准。

**四、 标准编制原则**

标准编制工作组负责调研、收集数据、市场需求及客户要求等信息，确定了《水杨羟肟酸》行业标准的编制原则和编制依据：

1）符合《中华人民共和国产品质量法》、《中华人民共和国安全生产法》等有关法律、法规、政策和标准；

2）标准制订工作按国家标准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，并符合《国家、行业标准编写模板》的电子文本要求；

3）为适应推荐性标准体系，标准制订过程中注重市场属性，强调供需方的协调一致，把产品标准与销售、贸易紧密结合，提高了标准的市场适应性。

4）随着设备的更新、生产工艺的改进及节能减排、减污增效，主要技术指标的确定科学、经济、合理，生产技术和产品质量指标都可以有一定程度的提高，根据国内外用户的需求，可以满足用户更高的产品技术指标及包装的需求。

5）充分考虑生产企业的产品质量和相关单位的意见，以及用户的需求，为用户提供满意的产品。

6）坚持以生产实际和可操作性为前提，以满足其实践性、适应性、先进性等需要为原则，做到科学合理、切实可行。

五、确定标准主要内容的论据

5.1产品简介

5.2产品性质

产品为粉红或桔红色固体粉末，不应混有机械杂质。产品的运输和贮存条件应为阴凉、通风、干燥、防晒、防火。

5.3产品用途

水杨羟肟酸能与锡、钨、稀土、铜、铁等金属形成稳定的螯合物，而与碱土金属及碱金属形成不稳定的螯合物，所以，水杨羟肟酸具有较好的选择性。

5.4化学成分及物理性能

产品的牌号、化学结构式、化学名称和产品状态应符合表1的规定。

表1 产品的化学名称、牌号、化学结构式和产品状态

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 化学名称 | 牌号 | 化学结构式 | 产品状态 |
| 水杨羟肟酸 | B7-02 | 分子式:    结构式：    分子量（按2016年国际原子量）：153.14 | 固体粉末 |

5.5 化学成分

产品的化学成分应符合表2的规定。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 指标 | 合格品 | 检验方法 |
| 水杨羟肟酸（C7H7NO3）含量%不小于 | 60 | 附录A |

5.6 组批

水杨羟肟酸应成批提交验收，产品应成批提交验收,每批应有同一生产批次组成。

5.7 取样和制样

产品的取样方法按GB/T 6679的规定进行，产品采样单元数按GB/T 6678的规定进行。采样的总量应不少于600g。

将所取试样混合均匀，分成两份，每份试样量不少于300g，分别装入两个密封瓶中，做好标识。一瓶供检验用，另一瓶保存，以备查用，保存期限为30天。

5.8 检验原理：

水杨羟肟酸在催化剂存在下，加浓硫酸5mL，灼烧后生成硫酸铵。加氢氧化钠溶液后，硫酸铵与碱生成的氨由水蒸气带出，以定量的盐酸标准溶液吸收，再以氢氧化钠标准溶液回滴剩余的盐酸标准溶液，由此计算出水杨羟肟酸的含量。

六、 标准验证试验报告分析

# 1、试验内容

1.1考察在同一时空下，行业标准《水杨羟肟酸》在其规定的操作方法下的检测误差。

1.2考察不同时空条件下，行业标准《水杨羟肟酸》在其规定的操作方法下的检测误差。

# 2.试验方法

参考行业标准《水杨羟肟酸》

2.1方法提要

水杨羟肟酸在催化剂存在下，加浓硫酸5mL，灼烧后生成硫酸铵。加氢氧化钠溶液后，硫酸铵与碱生成的氨由水蒸气带出，以定量的盐酸标准溶液吸收，再以氢氧化钠标准溶液回滴剩余的盐酸标准溶液，由此计算出水杨羟肟酸的含量。

2.2仪器设备及材料

本方法所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和GB/T 6682中规定的三级水或相当纯度的水。试验中所用的标准滴定溶液，在没有注明其他要求时，均按GB/T 601规定制备。

2.2.1 仪器设备：自动凯式定氮仪

2.2 .2 试剂与仪器

（1） 催化剂

1g硒粉，1g五水合硫酸铜及20g硫酸钾研成粉末，混合均匀。

（2）盐酸标准滴定溶液［=0.1mol/L］

按GB/T 601的规定配制。

（3） 氢氧化钠标准滴定溶液［=0.1mol/L］

按GB/T 601的规定配制。

（4） 氢氧化钠溶液（40%）。

称取40g氢氧化钠加入60g蒸馏水中，摇匀，使其充分溶解。

（5） 浓硫酸（ρ=l.84 g/mL）。

（6） 甲基红指示剂（1g/L）。

称取0.1g甲基红，溶于乙醇（95%），用乙醇（95%）稀释至100mL。

3.分析步骤

1. 准确称取0.2g（精确至0.0001g,用 m 表示）的样品于消化管中，加入0.5g催化剂（A.2.3.1），5mL浓硫酸（A.2.3.5）使其充分溶解，放在电炉上加热，加热沸腾至溶液从黑色转为亮绿色后再继续加热 30min 后冷却至室温。
2. 将自动凯式定氮仪开机后用10ml氢氧化钠溶液（A. 2.3.4）空蒸两个空白样品，清洗管路。在250ml锥形瓶中加入0.1mol/L盐酸标准滴定溶液（A. 2.3.2）20ml，加入50ml水，吸收液管插入锥形瓶底部，加入氢氧化钠溶液（A. 2.3.4）颜色变为褐色，再继续蒸馏9min后，用PH试纸检测吸收液管末端为中性，用少量水冲洗吸收液管末端，将锥形瓶取出，加2～3滴甲基红指示剂（A. 2.3.6），用0.1mol/L氢氧化钠标准滴定溶液（A. 2.3.3）滴定至溶液由粉红色变为亮黄色即为终点,记录所用氢氧化钠标准滴定溶液的体积。

4. 试验数据处理

 ……………………A.1

式中：

0.153—每毫摩尔水杨羟肟酸的质量，单位为克每毫摩尔（g/mmol）；

—滴定用盐酸标准滴定溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

—滴定用盐酸标准滴定溶液的用量，单位为毫升（mL）；

—滴定用氢氧化钠标准滴定溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

—滴定用氢氧化钠标准滴定溶液的用量，单位为毫升（mL）；

—试样的质量，单位为克(g)；

分析结果保留小数点后两位。

# 5.试验结果

5.1同一实验室试验

对水杨羟肟酸进行测定，同一操作人员在同一操作条件下对同一样品的分别进行30次检测试验，得到结果如下：

实验结果如下：

表一：

|  |  |
| --- | --- |
| 实验编号 | 水杨羟肟酸含量（%） |
|  | 60.95 |
|  | 61.11 |
|  | 60.93 |
|  | 61.22 |
|  | 60.46 |
|  | 60.44 |
|  | 61.12 |
|  | 60.84 |
|  | 60.81 |
|  | 60.71 |
|  | 61.09 |
|  | 60.74 |
|  | 60.52 |
|  | 60.88 |
|  | 60.54 |
|  | 60.77 |
|  | 61.1 |
|  | 60.53 |
|  | 60.80 |
|  | 60.59 |
|  | 60.76 |
|  | 60.97 |
|  | 60.63 |
|  | 60.77 |
|  | 60.52 |
|  | 61.05 |
|  | 60.49 |
|  | 60.63 |
|  | 61.01 |
|  | 61.07 |
|  | 60.80 |
| SD（方差） | 0.2320 |
| RSD%(相对标准偏差) | 0.3815 |

由表一可以看出，检验分析水杨羟肟酸含量最大差值在0.78%，误差范围在0.80%之内，因此确定实验室间结果绝对误差为0.80%。具体误差原因分析：

在相同条件下，对同一样品进行多次测量，由于各种偶然因素，包括人为因素，环境因素，测量仪器因素等会出现测量值时而偏大，时而偏小的误差现象，影响精确度。

5.2不同实验室间对比

5.2.1 试验内容：考察不同时空条件下，不同实验室间试验结果。邀请矿冶科技集团有限公司、沈阳有研矿物化工有限公司作为验证单位，对该方法进行验证，按起草标准制定的试验方法对提供的试验样品进行了验证工作，并考察了该方法的精密度。

5.2.2 试验方法：试验方法同上。

5.2.3 试验结果：

矿冶科技集团有限公司按本标准测定试验结果详见表2。

表2

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 水杨羟肟酸含量% | 平均值% | SD | RSD% |
| 1 | 60.88 | 60.60 | 0.3866 | 0.64 |
| 2 | 60.96 |
| 3 | 60.14 |
| 4 | 60.43 |

沈阳有研矿物化工有限公司按本标准测定试验结果详见表3。

表3

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 水杨羟肟酸含量% | 平均值% | SD | RSD% |
| 1 | 60.36 | 60.71 | 0.2922 | 0.48 |
| 2 | 60.81 |
| 3 | 60.62 |
| 4 | 61.05 |

**5.2.4 试验结论：**两家公司按照起草铁岭选矿药剂有限公司提供的试验方法《水杨羟肟酸》进行了方法验证工作。结果表明该方法再现性好，精密度好，满足测定要求，两家验证单位均同意推荐为有色金属行业标准。

六、历次审查意见汇总及处理情况

1、行业标准讨论会（2021年4月21日）意见汇总

表4行业标准讨论会审查意见汇总及处理情况

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备 注 |
| 1 | A2.1 | 明确所用的水参考标准 | 全国有色金属标准化技术委员会 | 采纳 |  |
| 2 | 6.4 | 取样和制样明确具体保存期限为30天 | 全国有色金属标准化技术委员会 | 采纳 |  |

2、行业标准预审会（2021年9月27日）修改意见汇总

表5行业标准预审会修改意见汇总及处理情况

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备 注 |
| 1 | 前言 | 前言中加入“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” | 全国有色金属标准化技术委员会 | 采纳 |  |
| 2 | 4.1 | 4.1中将选矿药剂牌号应列入到表格中 | 全国有色金属标准化技术委员会 | 采纳 |  |
| 3 | 4.2 | 4.2中将“≧”应改为“不小于” | 全国有色金属标准化技术委员会 | 采纳 |  |
| 4 | 4.3 | 4.3中应删除“可溶于碱溶液，性质稳定，带有水杨酸气味 | 全国有色金属标准化技术委员会 | 采纳 |  |
| 5 | 8 | 8订货单内容应加入“产品成分（产品合同）” | 全国有色金属标准化技术委员会 | 采纳 |  |
| 6 | 1 | 1 范围中应列入产品的用途 | 中国瑞林工程技术有限公司 | 采纳 |  |
| 7 | 7.4 | 7.4产品使用说明中将“正确搬运”应改为“搬运” | 中国瑞林工程技术有限公司 | 采纳 |  |
| 8 | A2.3.5 | 浓硫酸应列出具体浓度标准 | 中国恩菲工程技术有限公司 | 采纳 |  |

七、标准水平

（1）采用国际标准和国外先进标准的程度

未查到水杨羟肟酸的国际标准或国外先进标准，所以本标准没有采用其他国际或国外标准。

（2）该标准与国内相关标准间的关系

未查到相关的国家或行业标准，该标准具有主导地位。

八、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准的制定过程、技术指标的选定、检验项目的设置符合现行法律、法规和强制性国家标准的规定。

九、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

十、标准作为强制性或推荐性标准的建议

本标准建议作为推荐性行业标准。

十一、贯彻标准的要求和措施建议

建议相关生产及使用单位组织专项标准宣贯会进行系统学习。本标准发布后，各企业应积极宣传和贯彻，并按照新标准进行组织生产，以保证产品质量，满足国内、外市场及用户的需要。

十二、废止现行有关标准的建议

本标准为新制定标准，不涉及其他标准废止。

十三、预期效果

本标准是在国内生产企业及国内外用户需求的基础上制定，技术指标先进，具有普遍性、广泛性、适用性、科学性和先进性。本标准发布后，将更好的规范水杨羟肟酸的技术要求，提高选矿药剂在国内、外市场上的竞争力，为生产企业带来较大的效益。

铁岭选矿药剂有限公司 2021.12.08