焙烧钼精矿化学分析方法

第 2 部分
氨不溶钼量的测定
硫氰酸盐分光光度法

编

制

说

明

（讨论稿）

金堆城钼业股份有限公司

2021 年 11 月

焙烧钼精矿化学分析方法
第 2 部分：氨不溶钼量的测定
硫氰酸盐分光光度法

编制说明

一、工作简况

1.1 任务来源

1.1 根据 2020 年 7 月 22 日，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）的要求，行业标准《焙烧钼精矿化学分析方法 第 2 部分：氨不溶钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法》制定项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，计划编号：2020-0702T-YS，项目周期为 24 个月，由金堆城钼业股份有限公司牵头起草，该标准计划完成年限 2022 年。

1.2 项目编制组单位变化情况

根据标准编制工作任务量，重新调整了编制组单位构成，具体为：金堆城钼业股份有限公司、洛阳钼业集团股份有限公司、西安汉唐分析检测有限公司等单位。

1.3 主要参加单位和工作组成员及其所作的工作

1.3.1 主要参加单位情况

本文件主要起草单位和单位分工见表 1。

表 1　起草单位及所做工作

起草单位	所做工作	
金堆城钼业股份有限公司	起草负责单位	调研现阶段检测需求和国内外检测方法现状，制定研究方案；完成试验样品的搜集和分发；完成分析方法研究工作；撰写标准文件、研究报告和编制说明；完成数据分析统计工作；广泛征求国内同行试验室及相关企业意见。
洛阳钼业集团股份有限公司	第一验证单位	对标准文件和研究报告中的各项试验参数进行验证；提供试验样品的精密度数据；对标准文件、研究报告和编制说明提出相应的修改建议。
西安汉唐分析检测有限公司	第二验证单位	提供试验样品的精密度数据；对标准文件、研究报告和编制说明提出相应的修改建议。

1.3.2 主要工作成员所负责的工作情况

标准主编单位金堆城钼业股份有限公司在标准预研过程中，积极主动收集国内外测定钼产品中铋含量的方法，分析对比，结合检测中心的测试方法。标准立项后，积极召集行业内相关单位参与标准的制定工作。标准编制过程中，从公司钼炉料产品部及其他单位收集样品，从检测中心召集经验丰富的分析测试工程师、取制样技术员，对本标准进行充分的试验论证。编制标准文本、试验报告及标准编制说明，对收集的意见进行汇总处理。

本文件主要起草人和工作成员分工见表 2。

表 2　起草人及所做工作

起草人	所做工作
XXX	标准工作整体协调和推进；标准起草前期调研、样品搜集；试验方案的确定；标准文件、研究报告和编制说明编写。重复性验证试验；修改标准文件、研究报告和编制说明。
XXX	标准制定过程中对标准文件和研究报告中的各项试验参数进行了验证。同时，提供了试验样品的精密度数据，对标准文件、研究报告和编制说明提出了相应的修改建议。
XXX	对试验样品进行测试，提供比对试验数据；对标准文件、研究报告和编制说明提出修改建议。

1.4 主要工作过程

金堆城钼业股份有限公司在接到标准制订任务后，成立了标准编制组，并召开了标准项目编制启动会议，对标准编写工作进行了部署和分工，主要工作过程经历了以下几个阶段。

1.4.1 起草阶段

（1）2020 年 7 月，接到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）文件通知。

（2）2020 年 11 月，在桐乡召开的 2020 年度有色金属标准化技术委员会年会上，有色标委会稀有分会进行了任务落实会议，会议要求由金堆城钼业股份有限公司牵头，负责承担行业标准《焙烧钼精矿化学分析方法 第 2 部分：氨不溶钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法》的标准制定工作；会议明确由洛阳钼业集团股份有限公司为第一验证单位、西安汉唐分析检测有限公司为第二验证单位，共同参与标准制定工作。

（3）2020 年 12 月，组建起草小组：撰写开题报告，落实课题组长及课题成员的任务，确定标准编审原则。

（4）2021 年 5 月，完成相应分析方法样品的收集和相关研究工作，形成讨论稿、研究报告、征求意见表等，交洛阳钼业集团股份有限公司、西安汉唐分析检测有限公司，并连同验证样品一起分别寄往各验证单位。

（5）2021 年 10 月，陆续收到各验证单位的研究报告及反馈意见，对参与验证单位的意见和建议进行汇总处理，对讨论稿进行修改，完善实验报告，撰写编制说明。

（6）2021 年 11 月，参加全国稀有金属标准化技术委员会在 XXX 召开的标准讨论会；会上国标（北京）检验认证有限公司、XXX 对本标准（讨论稿）提出了修改意见。

（7）XXX 会议结束之后，标准编制组根据讨论结果，对讨论稿进行进一步的修改完善，形成了征

求意见稿。

1.4.2 征求意见阶段

编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开和会议等形式对《焙烧钼精矿化学分析方法 第 2 部分：氨不溶钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法》征求意见稿征询意见。

二、标准化文件编制原则

2.1 符合性：该标准按照 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》、GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》、GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行了编写。

2.2 合理性：反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置。

2.3 先进性：本文件涉及的内容，技术水平不低于当前国内先进水平。

三、标准化文件主要内容的确定依据

本文件是首次制定，并且在充分调研了生产的实际水平后完成的。

3.1 氨不溶钼元素测定范围的确定

在确定本标准中氨不溶钼含量测定范围时，依据了产品标准 GB/T 24482—2009《焙烧钼精矿》，焙烧钼精矿（高溶）产品中的钼的碱溶解度为：≥98.5%，结合检测工作曲线线性范围的实际情况，最终确定出本文件中氨不溶钼含量的测定范围为：≤30.00%。

3.2 波长选择试验

取 3 个 100 mL 容量瓶，分别移取 0.00 mL、2.00 mL、4.00mL 钼标准溶（2.1.8），后续步骤依照（2.5），显色 25 分钟后，用 1cm 比色皿，于波长 400—520nm 区间，以试剂空白调零，测定标准溶液吸光度，绘制波长吸收曲线，如图 1。

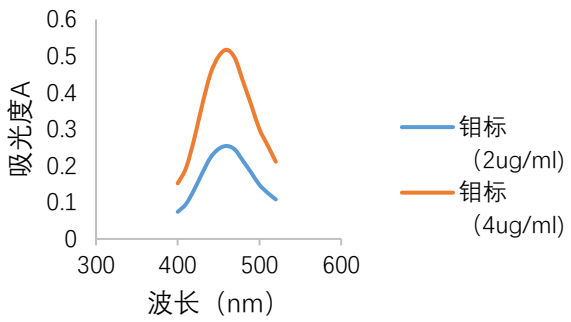

图 1 波长吸收曲线

从波长吸收曲线可以看出：两组钼标液显色络合物在波长 460nm 处吸光度最大、灵敏度最高，因此本试验选择的测定波长为 460nm。

3.3 试样分解

本实验中样品分解分两步，焙烧钼精矿样品先用氨水（2.1.1）浸取并分解其中的可溶钼，过滤后得到氨不溶钼残渣，残渣再用混酸（2.1.3）继续分解。我们对样品分解中氨水和混酸的用量和溶样过程的掌握进行了详细试验，试验结果表明：

（1）在加氨水溶样之前，需在样品中加入少许水轻轻摇动使样品散开，否则样品容易在杯底结块，影响浸取效果；

（2）氨水加入量大于 35mL，样品浸取完全，氨不溶钼结果稳定，本试验选择氨水加入量为 50 mL；

（3）用氨水在电热板浸取样品，电热板温度不宜过高使溶液剧烈沸腾，熔样时间也不能太长，以上两点均会造成氨大量溢出，大幅降低浸取过程中氨水浓度，影响浸取效果，浸取时应该使溶液保持微沸状态 10 分钟即可；

（4）用混酸溶解氨不溶钼残渣时，混酸用量太小，残渣溶解不完全，氨不溶钼结果偏低，混酸用量在 30—60mL，氨不溶钼结果稳定，本试验选择混酸用量 35mL。

3.4 显色条件试验

3.4.1 显色时间试验

按（2.5）试验方法，测定钼标准系列在不同显色时间条件下的吸光度。显色时间试验可以得出：显色时间在 20—120 分钟，吸光度基本稳定不变，我们选择显色时间为 25 分钟。

3.4.2 酸度的影响

硫氰酸钼络合物在硫酸介质中比较稳定，但酸度应控制合适。本试验以硫酸—硫酸铜溶液作为稀释液调整显色介质酸度，按（2.5）试验方法，测定浓度分别为（2ug/mL、5ug/mL）钼标准在不同酸度硫酸—硫酸铜溶液显色介质下的吸光度。酸度试验可以得出：硫酸—硫酸铜溶液酸度在（1.44—2.70mol/L）范围，吸光度稳定，显色效果好；酸度太小，显色速度慢，显色不完全；酸度太大，吸光度不稳定。本试验选择硫酸—硫酸铜溶液酸度为 2.34 mol/L，也就是硫酸—硫酸铜溶液（2.1.4）的酸度。

3.4.3 Cu^{2+}的影响

本试验选硫脲作为显色反应的还原剂将六价钼还原为五价钼，但硫脲是一种比较弱的还原剂，还原速度较慢。Cu^{2+}有加速硫脲还原钼的作用，在硫酸稀释液中加入一定量的硫酸铜来加速还原反应，实验结果表明：稀释液中硫酸铜浓度达到 0.2g/L,显色反应快，显色 20 分钟后，显色液即可达到反应平衡，吸光度稳定不变，因此我们在配制硫酸—硫酸铜溶液时，将硫酸铜浓度控制在 0.2g/L。

3.4.4 硫脲用量的选择

本实验中硫脲一方面将六价钼还原为五价钼，与硫氰酸盐生成红色络合物，另一方面可以与 Cu^{2+}生成 Cu^{+}，提高反应灵敏度，降低空白值；还可以还原 Fe^{3+}等金属离子，避免 Fe^{3+}与硫氰酸盐络合干扰氨不溶钼的测定，因此硫脲的用量至关重要。按（2.5）试验方法，在钼标准中分别加入 100ug 铜标准和 500ug 铁标准（常规焙烧钼精矿产品中铜和铁的指标上限），测定在不同硫脲用量条件下的吸光度。硫脲用量试验可以得出：硫脲用量在 5—15mL，吸光度基本稳定不变，选择硫脲用量为 10mL。

3.4.5 硫氰酸钾用量的选择

本实验中硫氰酸钾是显色剂，硫氰酸钾用量太小，显色不完全，吸光度变小；用量太大造成浪费。按（2.5）试验方法，在钼标准中加入不同量的硫氰酸钾，测定其吸光度。硫氰酸钾用量试验可以得出：硫氰酸钾用量在 4—10mL，吸光度最大且最稳定，因此选择硫氰酸钾用量为 5mL。

3.5 工作曲线范围

分光光度法中吸光度在一定范围内稳定性良好，通过对标准溶液进行试验发现当吸光度大于 1.000 时，吸光度明显出现不稳定现象，行业内也一般认为吸光度不应超过 0.800。本此实验中钼标液浓度为 6ug/mL 时，络合物的吸光度已达到 0.758，因此我们选择工作曲线中钼标准溶液范围为 0—6ug/mL，显色时间实验也表明在此范围内吸光度非常稳定。

3.6 干扰试验

本实验中干扰硫脲—硫氰酸盐分光光度法测钼的主要元素有 W、Cu、V、Fe，V 含量非常低，可以不考虑，主要干扰是 W、Cu、Fe，按（2.5）试验方法，在钼标准中加入不同量的干扰，测定其吸光度。：W 元素干扰试验、Fe 元素干扰试验、Cu 元素干扰试验可以得出：显色液中小于 2ug/mL 的 W、5ug/mL 的 Fe、3ug/mL 的 Cu，换算成样品中小于 0.8%的 W、2%的 Fe、1.2%的 Cu 对氨不溶钼的测定不造成影

响。

3.7 基体干扰

本试验中基体钼经过氨浸过滤后除去，不参与后续氨不溶钼的比色分析，因此可以不考虑基体干扰。

3.8 方法精密度

按（2.4）试验步骤对 6 个焙烧钼精矿样品测定 11 次，结果见表 4。

表 4 方法精密度

样品编号	测定结果(%)	平均值(%)	标准偏差	相对标准偏差(%)
1#	0.49；0.55；0.53；0.56；0.50；0.52；0.54；0.53；0.51；0.54；0.56	0.530	0.02	4.4
2#	1.82；1.77；1.79；1.86；1.85；1.88；1.75；1.83；1.76；1.83；1.79	1.811	0.04	2.4
3#	4.83；4.92；4.87；4.93；4.99；4.87；4..98；5.07；4.92；4.97；5.10	4.950	0.08	1.7
4#	8.43；8.67；8.50；8.80；8.70；8.56；8.48；8.64；8.81；8.73；8.45	8.615	0.14	1.6
5#	10.68；10.88；10.60；10.78；10.79；10.70；10.53；10.85；10.90；10.93；10.82	10.769	0.13	1.2
6#	26.72；26.87；27.02；26.64；27.09；26.49；26.87；26.79；26.79；26.64；26.56	26.771	0.19	0.7

从方法精密度试验可以看出：相对标准偏差(RSD)小于 5%，可以满足分析要求。

3.9 方法准确度

按（2.4）试验步骤在称取样品时分别加入不同量的标准样品二氧化钼（2.1.9），对 6 个焙烧钼精矿样品进行加标回收试验，结果见表 5。

表 5 加标回收率

样品编号	氨不溶钼的本底值(%)	加入 MoO_2 标样中含钼量(ug)	回收的氨不溶钼量(ug)	氨不溶钼回收率(%)
1#	0.530	2250	2145	95.33
		900	922	102.44

2#	1.811	1500	1546	103.07
		2850	2789	97.85
3#	4.950	3599	3428	95.25
		750	782	104.27
4#	8.615	2625	2533	96.50
		1350	1299	96.22
5#	10.769	1875	1901	101.39
		1275	1219	95.61
6#	26.771	1350	1307	96.81
		2100	2172	103.43

从试验数据可以看出：回收率达到 95%—105%之间，符合国标中要求的方法回收率偏差范围，说明本方法有较好的准确度。

3.10 主要实验（或验证）的分析、综述报告

在完成相关条件试验后，各参编单位按照 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》中关于精密度的要求，对 6 个水平样品中氨不溶钼的含量进行了测定。在汇总数据后，金堆城钼业股份有限公司按照 GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》，对三家参编单位的试验验证数据进行统计计算，并结合线性内插或外延法，得出不同含量梯度的重复性限和再现性限。

表 6 焙烧钼精矿中氨不溶钼含量数据结果统计

试验单位		金堆城钼业股份有限公司	洛阳钼业集团股份有限公司	西安汉唐分析检测有限公司
		起草	一验	二验
水平 1	x	0.53	0.51	0.54
	RSD	4.38	3.08	4.75
水平 2	x	1.81	1.95	1.84
	RSD	2.37	3.22	2.51
水平 3	x	4.95	5.23	4.78
	RSD	0.09	1.76	3.20
水平 4	x	8.62	8.75	8.58
	RSD	1.61	4.07	1.86
水平 5	x	10.77	10.75	10.64
	RSD	1.19	1.02	1.24
水平 6	x	26.77	26.68	26.44
	RSD	0.69	1.63	0.76

3.11 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 7 给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）情况不超过 5%。重复性限（r）按表 15 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 7 重复性限

$W_{氨不溶钼}$%	0.53	1.87	4.98	8.65	10.72	26.63
r/%	0.06	0.15	0.34	0.68	0.35	0.84

3.12 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 8 给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）情况不超过 5%。再现性限（*R*）按表 16 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 8 再现性限

$W_{氨不溶钼}$%	0.53	1.87	4.98	8.65	10.72	26.63
R/%	0.08	0.24	0.71	0.69	0.39	0.93

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益等情况

5.1 标准的必要性

焙烧钼精矿又称三氧化钼或工业氧化钼，泛指钼精矿焙烧的焙砂。将钼精矿在 630℃～700℃下进行氧化焙烧，便使硫化钼转化为工业三氧化钼。近年来，随着焙烧钼精矿产业不断发展，伴随加工产品要求的不断提高及产品出口量的日益增加，国内外客户对焙烧钼精矿产品中的钼含量及杂质元素的要求越来越高。而焙烧精矿产品没有化学分析方法国家标准，只能参照采用钼精矿化学分析方法或双方认可的方法进行，其化学分析方法严重滞后于生产贸易的需求。为了适应市场的发展变化及应对可能出现的国外贸易壁垒，满足焙烧钼精矿国家标准中主含量钼及杂质元素的控制要求的需要，特提出制定焙烧钼精矿化学分析方法标准，该系列标准检测技术先进、实用，采用了许多高新仪器分析方法、覆盖现有的大部分检测技术，包括火焰原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、高频燃烧红外吸收法及光度法等。使焙烧钼精矿国家标准分析方法与国际先进水平接轨，有利于保证分析结果的一致性，提高进出口贸易中产品技术指标的互信度，并对焙烧钼精矿的生产、研制、使用等有极其重要的意义。

焙烧钼精矿主要用于炼钢、钼化工、陶瓷等领域。近几年国内各大钢铁企业普遍采用相对经济适用焙烧钼精矿（块）作为炼钢添加剂。但是，没有与之配套的化学分析方法国家标准，造成质量异议频繁发生，给生产和用户带来许多不便，金钼股份通过与太钢、武钢、宝钢等企业技术交流，联合研制了该产品的化学分析方法。况且，我国大多实验室拥有了许多高新的分析仪器,涵盖了现有的大部分检测技术，包括电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、火焰原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、石墨炉原子吸收光谱法、高频燃烧红外吸收法、惰气熔融红外吸收法-热导法及光度法等。检测结果准确度高、可靠、操作实用性强、分析速度更快，能够较好地满足有色金属工业快速发展对产品测定的要求。本标准能够建立一套可靠的分析方法，准确测定焙烧钼精矿产品中的主元素和杂质元素的含量，为焙烧钼精矿产品的质量控制及其产品交易提供可靠的依据。对提高钼产品生产企业生产效率、保证贸易结算的准确性起到了非常重要的作用，具有显著的社会效益及经济效益。

国外尚无测定焙烧钼精矿化学分析的标准方法。

5.2 标准的预期作用

本文件充分考虑了我国焙烧钼精矿生产企业和使用加工企业的生产工艺技术水平。本文件颁布执行后，有利于生产采用统一的分析方法开展产品质量检验工作，有利于市场公平交易环境的形成，具有较大的社会效益。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

6.1　采用国际标准和国外先进标准的程度

经查，国外无相同类型的国际标准。

6.2　国际、国外同类标准水平的对比分析

经查，国外无相同类型的国际标准。

6.3　与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

无。

七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。
本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

编制组严格按既定编制原则进行编写，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

九、标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议该标准为行业标准，供相关组织参考采用。

十、贯彻标准的要求和措施建议

本文件规范了焙烧钼精矿中氨不溶钼含量的测定，有利用整个行业分析水平的提升。本文件发布执行后，建议标准主管单位积极向生产厂家及国内外用户推广。

十一、废止现行有关标准的建议

本文件为新制定文件，无废止其它标准的建议。

十二、其他应予说明的事项

无。

《焙烧钼精矿化学分析方法》编写组

2021 年 11 月