**焙烧钼精矿化学分析方法**

**第3部分**

**铋量的测定**

**火焰原子吸收光谱法和原子荧光光谱法**

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3部分**

**铋量的测定**

**火焰原子吸收光谱法和原子荧光光谱法**

编制说明

一、**工作简况**

1.1 任务来源

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3部分：铋含量的测定 火焰原子吸收光谱法和X荧光光度法**》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：[**2020-0703T-YS**](http://219.239.107.155:8080/TaskBook.aspx?id=YSCPZT06882020)，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 项目变化情况

1.2.1 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、国标（北京）检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、洛阳栾川钼业集团有限公司等单位。由于洛阳栾川钼业集团有限公司没有原子荧光设备，无法开展方法二验证实验，经过沟通后，第一验证单位变更为国标（北京）检验认证有限公司。

1.2.2项目名称变化情况

经项目组讨论，并结合焙烧钼精矿产品检测情况，将X**荧光光度法变更为原子荧光光谱法：**《焙烧钼精矿化学分析方法 第3部分 铋量的测定 火焰原子吸收光谱法和原子荧光光谱法》

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。 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 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、洛阳栾川钼业集团有限公司 | 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 |
| 起草单位人员 | 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。 |
| 一验单位人员 | 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。 |
| 二验单位人员 | 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

1. 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3部分 铋量的测定 火焰原子吸收光谱法和原子荧光光谱法》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，交国标（北京）检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、洛阳栾川钼业集团有限公司，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

（1）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3部分 铋量的测定 火焰原子吸收光谱法和原子荧光光谱法》征求意见稿征询意见。

（2）2022年X月X日～X月X日，参加全国稀有金属标准化技术委员会在XXX召开的标准预审会。会上XXX有限公司等单位的XXX余位专家代表，对本标准征求意见稿、编制说明、试验报告进行了细致的讨论，并提出修改意见。

（3）征求意见阶段，共向XXX家单位发送了《焙烧钼精矿化学分析方法 第3部分 铋量的测定 火焰原子吸收光谱法和原子荧光光谱法》（征求意见稿），收到回函的单位数为XX家，回函并有建议或意见的单位数为XX家，详见征求意见稿意见汇总处理表。征求意见范围广泛且具代表性，编制组根据意见对征求意见稿进行修改完善，于2022年X月形成了《焙烧钼精矿化学分析方法 第3部分 铋量的测定 火焰原子吸收光谱法和原子荧光光谱法》（送审稿）。

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 铋元素测定范围的确定

在确定本标准中铋元素含量测定范围时，参考了产品标准GB/T 24482—2009《焙烧钼精矿》、Q/JDC 007-2019《焙烧钼精矿》。焙烧钼精矿（普通）产品中的铋含量范围为0.1%，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铋元素含量的测定范围为：原子荧光光谱法0.00002%～0.05%；火焰原子吸收光谱法0.0050%～0.5%。

3.2方法一：火焰原子吸收光谱法

3.2.1 灯电流选择

在设定的仪器参数下，变换灯电流的大小，测定0.1mg/L铋标准溶液的吸光度，测定结果见如表3。

表3灯电流选择

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Lamp Current/mA | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 吸光度 | 0.0012 | 0.0019 | 0.0019 | 0.0019 | 0.0017 |

从表3可以看出，灯电流的变化对的铋吸光度基本无影响。本方法选择10mA的灯电流。

第一验证单位（国标（北京）检验认证有限公司）推荐选择空心阴极灯推荐波长使用未：306.8nm选择10mA左右的灯电流，223.1nm选择7-8mA之间的灯电流。

3.2.2 狭缝的影响

在设定的仪器其参数下，变换狭缝宽度，测定0.1mg/L铋标准溶液的吸光度，测定结果见如表4。

表4 狭缝的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Slit/nm | 0.2 | 0.4 | 1.3 | 2.6 |
| 吸光度 | 0.0021 | 0.002 | 0.0016 | 0.0016 |

表4数据表明，狭缝宽度对测定铋的吸光度基本无影响，故该方法选择0.4nm的狭缝宽。

第一验证单位（国标（北京）检验认证有限公司）实验结果为：狭缝宽度对测定铋的吸光度基本无影响，故该方法选择0.4nm的狭缝宽。

3.2.3 基体钼及共存离子的影响

钼基体溶液配制：称取7.4977g纯氧化钼，于l00mL的烧杯中，加入20mL氨水，低温加热溶解，冷却后转移至到100mL容量瓶中，摇匀待用，此溶液1mL含有50mg钼。

分别移取0mL，0.5mL，1.00mL，2.00mL，5.00mL铋标准溶液分别置于两组100mL容量瓶中，其中一组均加入2.3mL钼基体溶液，加入8mL盐酸溶液，以水稀释至刻度，混匀。在设定的仪器其参数下，测定两组标准系列的吸光度，并在同一坐标系中绘制浓度-吸光度曲线图，结果见图1。通过实验表明钼基体对铋的测定基本没有干扰。

设定的仪器其参数下，进行一定量的共存离子对测定0.2mg/L铋的干扰实验，结果见表5。实验表明：基体对测定铋基本无干扰，共存离子对铋的测定基本无干扰。

图1 钼基体对原子吸收光谱法测定Bi的影响

表5 共存离子对测定铋的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 含量  /（mg/L） | 铋测定值  /（mg/L） | 元素 | 含量  /（mg/L） | 铋测定值  /（mg/L） |
| Si | 10 | 0.19 | Mg | 10 | 0.20 |
| Cu | 2 | 0.20 | Sn | 1 | 0.20 |
| Pb | 1 | 0.20 | Sb | 1 | 0.20 |
| Ca | 10 | 0.20 | K | 10 | 0.20 |
| As | 1 | 0.21 | Fe | 10 | 0.21 |
| Zn | 1 | 0.20 | W | 10 | 0.19 |

第一验证单位（国标（北京）检验认证有限公司）实验结果为：基体对测定铋基本无干扰，共存离子对铋的测定基本无干扰。

3.2.4 负高压的选择

按试验方法，以0.1mg/L铋标准进行负高压试验，数据见表6。

表6 负高压选择

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 负高压/V | 250 | 280 | 300 | 330 | 360 |
| 吸光度 | 0.0017 | 0.0019 | 0.0019 | 0.0018 | 0.0017 |

表6数据表明，负高压在280V～330V范围内，吸光度值差异不大，在满足分析的情况下，尽量不把负高压设置过大，以免影响空心阴极灯使用寿命，本试验采280V～330V负高压。

第一验证单位（国标（北京）检验认证有限公司）实验结果为：负高压280V～330V。

3.2.5 溶样条件的选择

焙烧钼精矿主要成分为氧化钼。氧化钼易溶于氨水和氢氧化钠，也溶解于HCl+HNO3体系。钼易被H2O2氧化而溶解。所以本实验选用焙烧钼精矿1#样品，采用NH3•H2O+H2O2+HCl+HNO3、HCl+HNO3、王水三种溶样方法溶解同一样品，并加入1mL铋标准溶液（100mg/L），在选定的仪器条件下测定荧光强度，计算回收率。测定结果见表7。

表7 溶样条件的选择

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品溶解方法 | 溶解步骤 | 原溶液测定值/(mg/L) | 加入铋浓度/(mg/L) | 加入后测定值/(mg/L) | 回收率  /% |
| NH3•H2O+H2O2+HCl+HNO3 | 称取0.2g试样于150mL烧杯中，加入10mL水，加入1mL氨水，置于电热板上，在200-300℃加热溶解至溶液不再继续反应，取下冷却至室温，缓慢加入2mL过氧化氢，加热煮沸1-2分钟，取下冷却至室温，加入10mL盐酸，加热煮沸至清亮，取下冷却至室温，加入1mL硝酸，转移至100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。干过滤。 | 0.14 | 1 | 1.20 | 106.4 |
| HCl+HNO3 | 称取0.2g样品置于150mL烧杯中，以水润湿，加入15mL盐酸，10mL硝酸，盖上表面皿，低温加热溶解，蒸发至近干，冷却，加入8mL盐酸溶液，20mL水，加热溶解盐类，冷却后移人100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，干过滤。 | 0.17 | 1 | 1.31 | 113.2 |
| 王水 | 称取0.2g样品置于150mL烧杯中，加入15mL HCl，5mLHNO3，盖表面皿，置于电热板上，于200-300℃加热至溶液稳定，取下冷却至室温，用水冲洗表面皿及烧杯壁，转移至100mL容量瓶中，，以水稀释至刻度，混匀。干过滤。 | 0.15 | 1 | 1.23 | 107.5 |

从表7可以看出，HCl+HNO3体系使得测定结果偏高，NH3•H2O+H2O2+HCl+HNO3和王水体系使得测定结果一致。由于王水体系在加热时释放出大量的氮氧化合物，且蒸发至近干时间较长，出于环保和检测时间综合考虑，本标准选择NH3•H2O+H2O2+HCl+HNO3低温溶解样品。

第一验证单位（国标（北京）检验认证有限公司）实验结果为：选择NH3•H2O+H2O2+HCl+HNO3低温溶解样品。

3.2.6 盐酸用量选择

在溶解样品中，使用了盐酸作为酸性介质。因此，本实验称取3#焙烧钼精矿样品0.2g，在溶解过程中加入不同体积的盐酸，其他试剂加入量不变，测定其吸光度，结果见表8。

表8 盐酸用量选择

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 盐酸加入量/mL | 5 | 8 | 10 | 15 |
| Abs | 0.0032 | 0.0039 | 0.0048 | 0.0049 |

从表8可以看出：测定吸光度值随着盐酸介质的增大而变大，当盐酸加入量大于10mL时，测定结果趋于平稳。因此，本实验选择0.2g样品溶解时加入10mL盐酸介质。

第一验证单位（国标（北京）检验认证有限公司）实验结果为：0.2g样品溶解时加入10mL盐酸介质。

3.2.7 硝酸用量选择

在溶解样品中，使用了硝酸作为Bi离子的酸性阴离子介质。因此，本实验称取3#焙烧钼精矿样品0.2g，在溶解过程中加入不同体积的硝酸，其他试剂加入量不变，测定其浓度，结果见表9。

表9 硝酸用量选择

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 硝酸加入量/mL | 0.5 | 1 | 3 | 5 |
| Abs | 0.0035 | 0.0046 | 0.0044 | 0.0043 |

从表9可以看出：测定吸光度值随着硝酸介质的增大而变大，当硝酸加入量大于1mL时，测定结果最大，之后趋于平稳。因此，本实验选择0.2g样品溶解时加入1mL硝酸介质。

第一验证单位（国标（北京）检验认证有限公司）实验结果为：0.2g样品溶解时加入1mL硝酸介质。

3.2.8 氨水用量选择

在溶解样品中，使用了氨水溶解氧化钼。因此，本实验称取3#焙烧钼精矿样品0.2g，在溶解过程中加入不同体积的氨水，其他试剂加入量不变，测定其浓度，结果见表10。

表10 氨水用量选择

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 氨水加入量/mL | 1 | 2 | 3 | 5 |
| Abs | 0.0046 | 0.0045 | 0.0042 | 0.0044 |

从表10可以看出：测定吸光度值随着氨水的增大基本不变。因此，本实验选择0.2g样品溶解时加入1mL氨水。

第一验证单位（国标（北京）检验认证有限公司）实验结果为：0.2g样品溶解时加入1mL氨水。

3.2.9 过氧化氢用量选择

在溶解样品中，使用了过氧化氢溶解氧化钼。因此，本实验称取3#焙烧钼精矿样品0.2g，在溶解过程中加入不同体积的过氧化氢，其他试剂加入量不变，测定其浓度，结果见表11。

表11 氨水用量选择

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 过氧化氢加入量/mL | 1 | 2 | 3 | 5 |
| Abs | 0.0032 | 0.0047 | 0.0045 | 0.0046 |

从表11可以看出：测定吸光度值随着过氧化氢的增大而增大，随后基本稳定。因此，本实验选择0.2g样品溶解时加入2mL氨水。

第一验证单位（国标（北京）检验认证有限公司）实验结果为：0.2g样品溶解时加入2mL氨水。

3.2.10 工作曲线和检出限

现行火焰原子吸收法测定矿产品中铋元素的标准，原子吸收光谱仪的工作指标有如下要求：

（1）特征浓度：在与测量溶液的基体相一致的溶液中，铋的特征浓度应不大于0.16mg/L；

（2）精密度最低要求：用最高浓度的标准溶液，测量10次吸光度，计算平均值和标准偏差。该标准偏差不应超过该吸光度平均值的0.6%。用最低浓度的标准溶液（不是浓度为零的标准溶液），测量10次吸光度，计算其标准偏差。该标准偏差不应超过最高浓度标准吸光度平均值的0.5%；

（3）工作曲线的线性：将工作曲线按浓度分成五段，最高段吸光度的差值与最低段吸光度的差值之比应不小于0.80。

工作曲线：在223.1nm波长下，铋量在0~10mg/L的浓度范围内符合朗伯比尔定律，如图2所示。

**图2 Bi工作曲线**

在选定的最佳工作条件下，以铋浓度10mg/L为最大浓度建立工作曲线，分别测定10次1mg/L及10mg/L的吸光度，分析其精密度，见表12。

表12 铋工作曲线精密度分析

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 浓度/mg·L-1 | 1 | 10 |
| 吸光度值 | 0.0049 | 0.0508 |
| 0.0049 | 0.0508 |
| 0.0049 | 0.0507 |
| 0.0050 | 0.0508 |
| 0.0050 | 0.0507 |
| 0.0049 | 0.0509 |
| 0.0049 | 0.0508 |
| 0.0049 | 0.0508 |
| 0.0048 | 0.0507 |
| 0.0049 | 0.0509 |
| 吸光度平均值 | 0.0049 | 0.0508 |
| 标准偏差 | 0.000057 | 0.000074 |
| 精密度/% | 1.2 | 0.1 |

工作曲线线性：回归方程A=k1C+k0=0.0051C-0.0002，相关系数0.9999；标准溶液中浓度最大者吸光度值为0.0508，将工作曲线按浓度分成五段，最高段吸光度的差值与最低段吸光度的差值之比为，即灵敏度和工作曲线线性都满足要求。

特征浓度：调整火焰原子吸收光谱仪至最佳状态，以空白溶液10次浓度的标准偏差的3倍所对应的浓度作为检出限。经检测，方法检出限见表13。检出限c1=3σ0.053mg/L；特征浓度cc=0.0044/k1=0.86mg/L。

表13 方法检出限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 空白溶液浓度值/mg·L-1 | SD | 检出限/mg·L-1 |
| Bi | 0.078、0.078、0.059、0.059、0.118、0.098、0.078、0.098、0.098、0.098 | 0.019 | 0.057 |

精密度：最高浓度与最低浓度标准溶液各测量10次，其标准偏差是最高浓度标准溶液吸光度平均值的0.14%和0.12%。；。即10mg/L及1mg/L标准溶液的吸光度值精密度满足最小精密度要求。

3.2.11方法精密度

按方法对6个焙烧钼精矿样品测定11次，结果见表14。

表14 方法精密度

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
| 测定结果(%) | 1 | 0.0076 | 0.0079 | 0.0432 | 0.0537 | 0.0072 | 0.0305 |
| 2 | 0.0076 | 0.0086 | 0.0429 | 0.0547 | 0.0070 | 0.0280 |
| 3 | 0.0069 | 0.0082 | 0.0430 | 0.0534 | 0.0065 | 0.0300 |
| 4 | 0.0078 | 0.0086 | 0.0430 | 0.0558 | 0.0072 | 0.0300 |
| 5 | 0.0069 | 0.0079 | 0.0426 | 0.0540 | 0.0070 | 0.0285 |
| 6 | 0.0072 | 0.0086 | 0.0430 | 0.0527 | 0.0073 | 0.0290 |
| 7 | 0.0069 | 0.0082 | 0.0420 | 0.0534 | 0.0065 | 0.0300 |
| 8 | 0.0069 | 0.0082 | 0.0426 | 0.0531 | 0.0068 | 0.0300 |
| 9 | 0.0072 | 0.0089 | 0.0426 | 0.0551 | 0.0070 | 0.0288 |
| 10 | 0.0081 | 0.0089 | 0.0439 | 0.0534 | 0.0066 | 0.0290 |
| 11 | 0.0081 | 0.0079 | 0.0426 | 0.0537 | 0.0065 | 0.0305 |
| 平均值(%) | | 0.0074 | 0.0084 | 0.0429 | 0.0539 | 0.0069 | 0.0295 |
| 标准偏差 | | 0.00049 | 0.00035 | 0.00047 | 0.00093 | 0.00031 | 0.00085 |
| 相对标准偏差(%) | | 6.7 | 4.2 | 1.1 | 1.7 | 4.5 | 2.9 |

数据表明，精密度(RSD)小于10%，满足分析要求。

3.2.12方法准确度

按方法对5个焙烧钼精矿样品进行溶解，并加入一定量的的铋标准溶液，测定其结果，测定结果和回收率见表15。

表15 方法回收率

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 称样量/g | 定容体积/mL | 原含量/(mg/L) | 铋加标量/(mg/L) | 铋测得量/(mg/L) | 回收率/% |
| 1# | 0.2 | 100 | 0.14 | 1 | 1.23 | 109.4 |
| 2# | 0.2 | 100 | 0.17 | 0.5 | 0.66 | 96.4 |
| 3# | 0.2 | 100 | 0.95 | 2 | 2.83 | 94.2 |
| 4# | 0.2 | 100 | 1.19 | 5 | 6.31 | 102.4 |
| 4# | 0.2 | 100 | 1.19 | 8 | 8.82 | 95.3 |

数据表明，加标回收率在94.2~109.4%之间，满足分析要求。

3.2.13 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个水平样品中铋元素的含量进行了测定。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16 焙烧钼精矿中铋含量数据结果统计

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试验单位 | | 金堆城钼业股份有限公司 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 西安汉唐分析检测有限公司 | 洛阳钼业集团股份有限公司 |
| 起草 | 一验 | 二验 | 二验 |
| 水平1 | x | 0.0074 | 0.0075 | 0.0081 | 0.0075 |
| RSD | 6.5 | 5.4 | 1.4 | 4.0 |
| 水平2 | x | 0.0084 | 0.0084 | 0.0087 | 0.0091 |
| RSD | 4.6 | 4.1 | 1.9 | 4.9 |
| 水平3 | x | 0.0429 | 0.0438 | 0.0426 | 0.0429 |
| RSD | 2.1 | 0.5 | 2.1 | 1.1 |
| 水平4 | x | 0.0539 | 0.0545 | 0.0537 | 0.0541 |
| RSD | 1.7 | 1.7 | 0.4 | 2.7 |
| 水平5 | x | 0.0069 | 0.0068 | 0.0069 | 0.0063 |
| RSD | 4.5 | 3.4 | 2.0 | 2.6 |
| 水平6 | x | 0.029 | 0.031 | 0.029 | 0.029 |
| RSD | 2.9 | 3.8 | 1.1 | 2.5 |

3.2.14 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17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17 重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WBi*% | 0.0067 | 0.0076 | 0.0086 | 0.0296 | 0.0431 | 0.0541 |
| r/% | 0.0005 | 0.0008 | 0.0009 | 0.0016 | 0.0015 | 0.0025 |

3.2.15 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18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18 再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WBi*% | 0.0067 | 0.0076 | 0.0086 | 0.0296 | 0.0431 | 0.0541 |
| R/% | 0.0009 | 0.0013 | 0.0013 | 0.0032 | 0.0020 | 0.0026 |

3.3方法二：原子荧光光谱法

3.3.1 样品称取和分取

依据线性范围和铋的质量分数计算称样量和移取体积，使得称量、分取引入相对误差为最小。

按表19称取试样量，精确至0.0001g。

表19 样品称取和分取体积

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 铋的质量分数/% | 试料量/g | 试液总体积/mL | 移取体积/mL |
| 0.00002 ~ 0.0025 | 0.1 | 100 | 全量 |
| >0.0025 ~ 0.0100 | 0.1 | 100 | 10 |
| >0.0100 ~ 0.0500 | 0.1 | 100 | 5 |

3.3.2 载气流量的选择

载气流量会影响荧光强度，固定屏蔽气流量为800mL/min,，按试验方法，以20ng/mL铋标准进行载气流量试验，数据见表20。

表20 载气流量选择

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 载气流量(mL/min) | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
| 空白 | 33.43 | 32.32 | 31.17 | 32.1 | 31.75 | 30.47 | 29.39 | 27.04 | 25.6 |
| 荧光强度 | 351.67 | 465.78 | 504.3 | 482.3 | 466.41 | 451.8 | 436.43 | 406.63 | 389.82 |
| 净荧光值 | 318.24 | 433.46 | 473.13 | 450.2 | 434.66 | 421.33 | 407.04 | 379.59 | 364.22 |

载气的作用在于将生成的氢化物带入石英炉，研究表明载气的流量及成分对荧光强度均产生很大影响。过高的载气量会冲稀原子的浓度，过低的流速则难以迅速将氢化物带入石英炉。表20数据表明，载气流量在400mL/min时荧光强度最大。载气流量低于300 mL/min时，无法使生成的氢化物迅速进入原子化器进行原子化，荧光强度变小；载气流量600mL/min时，会稀释氢化物使荧光强度降低。本试验采用400mL/min载气流量。

3.3.3屏蔽气流量的选择

氩气作为屏蔽气可以防止周围空气进入火焰，提高荧光效率。固定载气流量400mL/min，按试验方法，以20ng/mL铋标准进行屏蔽气流量试验，数据见表21。

表21 屏蔽气流量选择

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 屏蔽气流量(mL/min) | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
| 空白 | 50.17 | 39.97 | 21.78 | 19.21 | 16.8 | 13.41 |
| 荧光强度 | 591.19 | 533.1 | 476.19 | 433.71 | 388.04 | 346.98 |
| 净荧光值 | 541.02 | 493.2 | 454.41 | 414.5 | 371.24 | 333.57 |

表21数据表明，屏蔽气流量在500mL/min~900mL/min范围内，荧光强度稳定，本试验采用800mL/min屏蔽气流量。

3.3.4原子化器高度的选择

按试验方法，以20ng/mL铋标准进行原子化器高度试验，数据见表22。

表22 原子化器高度选择

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 原子化器高度(mm) | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 空白 | 207.71 | 63.75 | 13.25 | 5.66 | 5.03 | 3.29 | 10.45 | 9.32 | 10.05 |
| 荧光强度 | 1591.6 | 938.36 | 508.25 | 465.45 | 459.03 | 435.23 | 402.86 | 414.38 | 356.66 |
| 净荧光值 | 1383.89 | 874.6 | 495 | 459.79 | 454 | 431.94 | 392.41 | 405.06 | 346.61 |

观测高度太低时炉子的散射光将造成很高的背景读数，这会增加噪声，但过高的观测高度也会导致灵敏度及精度的下降。同时，原子化器高度与试样的原子化率有关。表22数据表明，原子化器高度在5~10mm时，荧光强度稳定，本实验选取仪器推荐使用的8mm。

3.3.5负高压的选择

按试验方法，以20ng/mL铋标准进行负高压试验，数据见表23。

表23 负高压选择

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 负高压(V) | 200 | 250 | 280 | 300 | 320 | 350 | 400 |
| 空白 | 1.48 | 19.52 | 43.69 | 92.39 | 127.2 | 287.78 | 760.69 |
| 荧光强度 | 20.28 | 133 | 274.39 | 558.43 | 759.98 | 1704.5 | 4426.54 |
| 净荧光值 | 18.8 | 113.5 | 230.7 | 466.04 | 632.78 | 1416.72 | 3665.85 |

表23数据表明，负高压在200V～300V范围内，荧光强度和负高压成正比，在满足分析的情况下，尽量不把负高压设置过大，以免影响光电倍增管使用寿命，本试验采250V～320V负高压。

3.3.6灯电流的选择

按试验方法，以20ng/mL铋标准进行灯电流试验，数据见表24。

表24 灯电流选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 灯电流(mA) | 空白 | 荧光强度 | 净荧光值 |
| 40 | 20.83 | 161.33 | 140.5 |
| 50 | 33.27 | 240.51 | 207.24 |
| 60 | 44.98 | 323.81 | 278.83 |
| 70 | 58.27 | 388.01 | 329.74 |
| 80 | 71.29 | 458.62 | 387.33 |
| 90 | 80.49 | 503.33 | 422.84 |
| 100 | 90.85 | 568.48 | 477.63 |
| 110 | 103.22 | 659.31 | 556.09 |
| 120 | 119.33 | 696.09 | 576.76 |
| 130 | 127.33 | 726.37 | 599.04 |
| 140 | 135.25 | 744.7 | 609.45 |
| 150 | 147.07 | 755.38 | 608.31 |

表24数据表明，灯电流在50mA~150mA范围内，荧光强度和灯电流成正比，在满足分析的情况下，尽量不把灯电流设置过大，以免影响灯的使用寿命，本试验采用70mA~100mA灯电流。

3.3.7溶样条件的选择

焙烧钼精矿主要成分为氧化钼。氧化钼易溶于氨水和氢氧化钠，也溶解于HCl+HNO3体系。钼易被H2O2氧化而溶解。所以本实验选用了HCl+HNO3、NH3•H2O+H2O2+HCl+HNO3、NH3•H2O+HCl三种溶样方法溶解同一样品，并加入一定量的铋标准溶液，在选定的仪器条件下测定荧光强度，计算回收率。测定结果见表25。

表25 溶样条件的选择

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品溶解方法 | 溶解步骤 | 原溶液测定值/(ng/mL) | 加入铋浓度/(ng/mL) | 加入后测定值/(ng/mL) | 回收率/% |
| HCl+HNO3 | 称取0.1g样品置于150mL烧杯中，加入15mL HCl,5mLHNO3，盖表面皿，置于电热板上，于200-300℃加热至溶液稳定，取下冷却至室温，用水冲洗表面皿及烧杯壁，转移至100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，干过滤。 | 2.25 | 5 | 9.86 | 152.2 |
| NH3•H2O+H2O2+HCl+HNO3 | 称取0.1g试样于150mL烧杯中，加入10mL水，加入1mL氨水，置于电热板上，在200-300℃加热溶解或者溶液不再继续反应，取下冷却至室温，缓慢加入2mL过氧化氢，加热煮沸1-2分钟，取下冷却至室温，加入10mL盐酸，加热煮沸至清亮，取下冷却至室温，加入1mL硝酸，转移至100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，干过滤。 | 6.33 | 5 | 11.09 | 95.2 |
| NH3•H2O+HCl | 称取0.1g试样于150mL烧杯中，加入10mL水，加入1mL氨水，置于电热板上，在200-300℃加热溶解或者溶液不再继续反应，取下冷却至室温，加入10mL盐酸，加热煮沸至清亮，取下冷却至室温，转移至100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，干过滤。 | 8.19 | 5 | 11.53 | 66.8 |

从表25可以看出，HCl+HNO3体系使得测定结果偏高，NH3•H2O+HCl体系使得测定结果偏低。因此，本实验选择了NH3•H2O+H2O2+HCl+HNO3低温溶解样品，经过煮沸排除NH3•H2O、H2O2对测定结果的干扰，得到了较好的结果，同时也保证了氢化物发生所需的酸度。

3.3.7 NaBH4浓度的优化

NaBH4在体系中作为还原剂，对方法的灵敏度、准确度和稳定性有很大影响。浓度过高，与酸产生大量的H2不仅稀释了氢化物的浓度，而且还会使噪声增大，过低则使火焰不稳定，氢化物也难以形成。在扣除空白后测定NaBH4浓度对10μg/L 铋的荧光强度的影响，结果见表26。表26数据表明，铋的荧光强度随着NaBH4浓度的增大而升高，铋在NaBH4浓度为2%（W/V）以后减小，因此，测定钼中的铋选择浓度为2%（W/V）的NaBH4的溶液作为还原剂。

表26 NaBH4浓度对铋荧光强度的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| NaBH4浓度/%（W/V） | 0.5 | 1.5 | 2.0 | 2.5 |
| 荧光强度 | 93.8838 | 730.4949 | 839.6381 | 564.8854 |

3.3.8氨水用量选择

在溶解样品中，使用了氨水作为溶解试剂。因此，实验称取1#焙烧钼精矿样品0.1g，在溶解过程中加入不同体积的氨水，其他试剂加入量不变，测定其浓度，结果见表27。

表27 氨水用量的选择

|  |  |
| --- | --- |
| 氨水加入量/mL | 样品测定值/(μg/mL) |
| 1 | 83.58 |
| 2 | 97.68 |
| 3 | 89.72 |
| 5 | 89.44 |

从表27可以看出：称取0.2g焙烧钼精矿样品，加入1mL氨水使得样品溶解不彻底，测定结果偏低；加入大于2mL氨水时，测定结果没有明显变化。因此，本实验选择0.1g样品溶解时加入2mL氨水。

3.3.9过氧化氢用量选择

在溶解样品中，使用了过氧化氢作为溶解钼的试剂。因此，本实验称取1#焙烧钼精矿样品0.2g，在溶解过程中加入不同体积的过氧化氢，其他试剂加入量不变，测定其浓度，结果见表28。

表28 过氧化氢用量选择

|  |  |
| --- | --- |
| 过氧化氢加入量/mL | 样品测定值/(μg/mL) |
| 1 | 84.49 |
| 2 | 83.58 |
| 3 | 86.44 |
| 5 | 83.34 |

从表28可以看出：称取0.2g焙烧钼精矿样品，加入大于1mL过氧化氢时，测定结果没有明显变化。因此，本实验选择0.2g样品溶解时加入1mL过氧化氢。

3.3.10反应介质选择

反应介质所用的酸种类和浓度不同，对最终的测定结果有较大影响。在仪器选定的条件下, 以HCl、HNO3、H2SO4溶液为反应介质，酸度在5% ~30%(V/V)，在扣除空白后测定了酸度对10μg/L铋荧光强度的影响(见表27)。实验表明，HCl、HNO3、H2SO4浓度在5%~30%(V/V)范围内，铋的荧光强度随着酸度增大而升高，但达到一定酸度时，铋的荧光强度会随着酸度增大而降低。通过实验，本文选用酸浓度为10%(V/V)的HCl作为测定铋的反应介质。

表29 酸性介质对铋荧光强度的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 酸度/%(V/V)) | HCl | H2SO4 | HNO3 |
| 5 | 838.1987 | 774.5236 | 727.1348 |
| 10 | 875.9395 | 826.005 | 810.3383 |
| 15 | 850.3284 | 820.4309 | 785.7087 |

3.3.11盐酸用量选择

在溶解样品中，使用了盐酸作为酸性介质。因此，实验称取1#焙烧钼精矿样品0.2g，在溶解过程中加入不同体积的盐酸，其他试剂加入量不变，测定其浓度，结果见表30。

表30 盐酸用量选择

|  |  |
| --- | --- |
| 盐酸加入量/mL | 样品测定值/(μg/mL) |
| 5 | 79.40 |
| 8 | 84.43 |
| 10 | 88.79 |
| 15 | 83.96 |

从表30可以看出：称取0.2g焙烧钼精矿样品，测定值随着盐酸介质的增大而变大，当盐酸加入量大于10mL时，测定结果趋于平稳或者有下降的趋势。因此，本实验选择0.2g样品溶解时加入10mL盐酸介质。

3.3.12硝酸用量选择

在溶解样品中，使用了硝酸作为Bib离子的酸性阴离子介质。因此，实验称取1#焙烧钼精矿样品0.2g，在溶解过程中加入不同体积的硝酸，其他试剂加入量不变，测定其浓度，结果见表31。

表31 硝酸用量选择

|  |  |
| --- | --- |
| 硝酸加入量/mL | 样品测定值/(μg/mL) |
| 0.5 | 82.94 |
| 1 | 115.25 |
| 2 | 106.94 |
| 3 | 83.09 |
| 5 | 84.14 |

从表31可以看出：称取0.2g焙烧钼精矿样品，测定值随着硝酸介质的增大而变大，当硝酸加入量大于1mL时，测定结果最大，之后趋于平稳。因此，本实验选择0.2g样品溶解时加入1mL硝酸介质。

3.3.13基体影响

基体是指分析样品的主体组分。基体对预测组分的影响成为基体效应。本实验采用标准加入法来验证基体干扰。第一组：分别移取1.35mL 50mg/mL钼基体溶液至5个100mL容量瓶中，分别移取加入0mL、0.5mL、1.0mL、2mL、5mL铋标准溶液（1mg/L），加入10mL盐酸、1mL硝酸，用水定容。第二组：分别移取0mL、0.5mL、1.0mL、2mL、5mL铋标准溶液（1mg/L）至5个100mL容量瓶中，加入10mL盐酸、1mL硝酸，用水定容。在仪器选定参数下测定加入两组溶液中铋的浓度，结果见图3。

图3 基体对铋的影响

图3结果表明，钼基体对铋的测定有一定的干扰，存在基体效应，基体产生了增敏效应，影响测定结果，但是影响不是太大，因此可以采用基体匹配的方法来消除基体效应。

3.3.14共存离子的干扰

根据焙烧钼精矿中可能存在元素含量的上限和分析中可能引入的其它杂质离子，在含有基体的20ng/mL 铋标准溶液中，分别加入一定浓度的共存元素Al、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、V、Ti、Zn，在选定条件下测定20ng/mL铋的含量，结果见表32。实验表明，上述共存元素对铋基本不产生干扰。

表32 共存离子对铋荧光强度的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 含量 | 铋测定值 | 元素 | 含量 | 铋测定值 |
| /（ng/mL） | /（ng/mL） | /（ng/mL） | /（ng/mL） |
| Si | 20 | 20.89 | Mg | 20 | 20.26 |
| Cu | 10 | 20.09 | Fe | 20 | 20.49 |
| Pb | 10 | 19.38 | Na | 10 | 20.08 |
| Bi | 10 | 20.61 | Ni | 50 | 19.43 |
| Zn | 10 | 20.48 | K | 20 | 19.86 |
| Ca | 20 | 20.41 | Al | 10 | 19.62 |

3.3.15工作曲线及检出限

在选定的实验条件下，氢化物发生—原子荧光光谱法测定焙烧钼精矿中铋的工作曲线、线性范围、回归方程、相关系数见表33、图4，检出限见表34。其中检出限是测定空白溶液11次，根据3倍标准偏差计算的方法检出限为0.293ng/mL。

表33 工作曲线、回归方程和相关系数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 线性范围/(ng/mL) | 回归方程 | 相关系数(r) |
| 铋 | 0-50 | y = 53.674x+24.213 | 0.9999 |

图4 氢化物发生-原子荧光测定铋的工作曲线

表34 检出限

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 空白溶液测定值/(ng/mL) | 标准偏差/(ng/mL) | 检出限/(ng/mL) |
| -1.6765 -1.9057 -1.8356 -1.8442 -1.8981 -1.9304 -1.9538 -1.9954 -1.9572 -1.9892 -1.7735 | 0.098 | 0.293 |

3.3.16方法精密度

按方法对6个焙烧钼精矿样品测定11次，结果见表35。

表35 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# | 0.0080 0.0079 0.0076 0.0072 0.0071 0.0073 0.0072 0.0077 0.0077 0.0076 0.0074 | 0.0075 | 0.0003 | 3.8 |
| 2# | 0.0090 0.0094 0.0084 0.0095 0.0093 0.0092 0.0095 0.0096 0.0084 0.0094 0.0086 | 0.0091 | 0.0004 | 4.9 |
| 3# | 0.0433 0.0423 0.0423 0.0423 0.0414 0.0433 0.0423 0.0443 0.0433 0.0443 0.0433 | 0.0429 | 0.0009 | 2.1 |
| 4# | 0.0531 0.0551 0.0520 0.0551 0.0569 0.0531 0.0531 0.0540 0.0541 0.0531 0.0560 | 0.0541 | 0.0015 | 2.7 |
| 5# | 0.0067 0.0064 0.0064 0.0064 0.0064 0.0064 0.0062 0.0062 0.0064 0.0062 0.0061 | 0.0064 | 0.0002 | 2.5 |
| 6# | 0.0280 0.0281 0.0282 0.0293 0.0294 0.0286 0.0293 0.0281 0.0296 0.0297 0.0279 | 0.0287 | 0.0007 | 2.5 |

数据表明，精密度(RSD)小于5%，满足分析要求。

3.3.17方法准确度

按方法对5个焙烧钼精矿样品进行溶解，并加入一定量的的铋标准溶液，测定其结果，测定结果和回收率见表36。

表36 方法回收率

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 称样量/g | 定容体积/mL | 稀释移取体积/mL | 稀释定容体积/mL | 原含量/(ng/mL) | 铋加标量/(ng/mL) | 铋测得量/(ng/mL) | 回收率/% |
| 1# | 0.1 | 100 | 10 | 100 | 7.51 | 10 | 17.1 | 96.1 |
| 2# | 0.1 | 100 | 10 | 100 | 9.12 | 10 | 19.4 | 102.8 |
| 3# | 0.1 | 100 | 5 | 100 | 21.47 | 10 | 30.8 | 92.9 |
| 4# | 0.1 | 100 | 5 | 100 | 27.07 | 10 | 36.3 | 92.1 |
| 5# | 0.1 | 100 | 5 | 100 | 3.18 | 5 | 7.8 | 91.9 |

3.3.18 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个水平样品中铋元素的含量进行了测定。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37 焙烧钼精矿中锡含量数据结果统计

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试验单位 | | 金堆城钼业股份有限公司 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 西安汉唐分析检测有限公司 |
| 起草 | 一验 | 二验 |
| 水平1 | x | 0.0075 | 0.0081 | 0.0083 |
| RSD | 4.0 | 5.0 | 1.1 |
| 水平2 | x | 0.0091 | 0.0088 | 0.0087 |
| RSD | 4.9 | 4.6 | 0.8 |
| 水平3 | x | 0.0429 | 0.0437 | 0.0425 |
| RSD | 0.0009 | 2.1 | 5.4 |
| 水平4 | x | 0.0541 | 0.0544 | 0.0537 |
| RSD | 2.7 | 4.0 | 0.5 |
| 水平5 | x | 0.0061 | 0.0056 | 0.0070 |
| RSD | 2.6 | 4.6 | 1.1 |
| 水平6 | x | 0.028 | 0.027 | 0.03 |
| RSD | 2.49 | 3.74 | 1.79 |

3.3.19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38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35数据采用线性内插法或外延法求得。

表38 重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WBi*% | 0.0063 | 0.0080 | 0.0089 | 0.0287 | 0.0431 | 0.0541 |
| r/% | 0.0005 | 0.0008 | 0.0010 | 0.0023 | 0.0042 | 0.0043 |

3.3.20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39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35数据采用线性内插法或外延法求得。

表39 再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WBi*% | 0.0063 | 0.0080 | 0.0089 | 0.0287 | 0.0431 | 0.0541 |
| R/% | 0.0017 | 0.0014 | 0.0012 | 0.0024 | 0.0043 | 0.0042 |

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，给生产和拥护多年来许多不便，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铋元素含量的测定，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