

焙烧钼精矿化学分析方法
第 10 部分：硅含量的测定
钼蓝分光光度法

编

制

说

明

（讨论稿）

《焙烧钼精矿化学分析方法》编制组

2022 年 2 月

焙烧钼精矿化学分析方法

第 10 部分：硅含量的测定

钼蓝分光光度法

编制说明

一、 工作简况

1.1 任务来源

根据《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】，由西安汉唐分析检测有限公司负责起草《焙烧钼精矿化学分析方法 第 10 部分：硅含量的测定 钼蓝分光光度法》行业标准。项目计划编号为 2020-0710T-YS，项目周期为 24 个月，计划完成年限为 2022 年，归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

1.2 主要参加单位和工作成员及其所做的工作

本文件起草单位：西安汉唐分析检测有限公司、洛阳钼业集团股份有限公司、酒泉钢铁有限责任公司。

本文件主要起草人：。

西安汉唐分析检测有限公司作为标准起草负责单位，在工作前期，对焙烧钼精矿的检测需求和现阶段国内外检测方法现状进行了充分的调研和梳理，并制定了系统的研究方案。在标准制定过程中，完成了试验样品的搜集和分发；完成了分析方法的研究工作；撰写了标准文件、研究报告和编制说明；完成了数据分析统计工作；广泛征求了国内同行试验室及相关企业的意见。

洛阳钼业集团股份有限公司为第一验证单位，在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。酒泉钢铁有限责任公司为第二验证单位，在标准制定过程中对试验样品进行了测试，提供了精密度数据，并对标准文件提出了修改建议。

1.3 主要工作过程

西安汉唐分析检测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。

1.3.1 起草阶段

(1) 2020 年 7 月，接到【工信厅科函〔2020〕181 号】文件通知。

(2) 2020 年 11 月，在桐乡有色金属标准工作会议上，形成《焙烧钼精矿化学分析方法 第 10 部分：硅含量的测定 钼蓝分光光度法》标准任务落实会会议纪要，确定了由洛阳钼业集团股份有限公司为第一验证单位，酒泉钢铁有限责任公司为第二验证单位。

(3) 2021 年 1 月，组建《焙烧钼精矿化学分析方法 第 10 部分：硅含量的测定 钼蓝分光光度法》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 10 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、酒泉钢铁有限责任公司，并连同验证样品一起分别寄往各验证单位。

(5) 2022 年 2 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，完善试验报告，撰写编制说明。

二、 标准化文件编制原则

2.1 符合性：本文件按照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、 标准主要内容的确定依据

本文件是首次制定，是在充分调研了生产的实际水平后完成的。

3.1 试料溶解方法的

焙烧钼精矿可以用碱熔融-酸化或硝酸-氢氟酸混酸进行溶解。采用碱熔融需在银坩埚中高温加热熔融后采用硝酸酸化，操作步骤较繁琐并易引入污染。本法选择使用硝酸-氢氟酸混酸溶解试样，过量的氢氟酸则通过加入饱和硼酸溶液予以掩蔽。而采用微波消解可以快速溶解样品，并且消解时可以保证硅不会挥发。样品溶解效率高、操作简单、硅的测定结果稳定可靠。

为防止试剂空白高的问题，试验中所用试剂，包括氢氟酸、硝酸均为优级纯。

3.2 吸收曲线

取 40 μg 硅标准溶液，按实验步骤进行显色，并选择在 700 nm~900 nm 波长范围内进行吸光度值测定，吸收曲线见图 1。由图 1 可见，络合物在 800 nm 处有最大吸收峰。因此，本法选择测定波长为 800 nm。

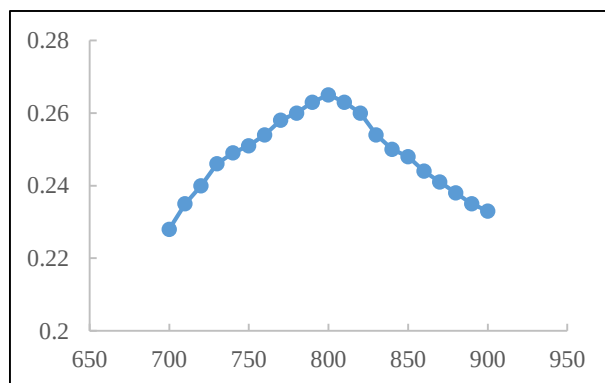


图 1 硅吸收曲线

3.3 硝酸加入量影响

溶液酸度对硅显色液吸光度值影响很大，溶液的 pH 值一般应控制在 0.5~1.0 之间。实验移取 40 μg 硅标准溶液 4 份于一组 100 mL 容量瓶中，分别加入 0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL 硝酸，以下按实验步骤进行显色并测定其吸光度，结果见表 1 所示。

表 1 硝酸加入量

硝酸/mL	0.5	1.0	2.0	3.0
吸光度	0.125	0.268	0.270	0.242

由表 1 数据可见，当硝酸加入量为 1.0 mL 和 2.0 mL 时，吸光度值最大且数值稳定。本方法选择加入硝酸 1.0 mL。

3.4 钼酸铵溶液加入量影响

加入钼酸铵溶液是为了与溶液中的正硅酸形成硅钼杂多酸络离子，钼酸铵加入量应稍过量。因为一方面，钼酸铵过量太多会使显色液酸度发生改变；另外，钼酸铵本身的高价钼在加入抗坏血酸后，也可能被还原至低价生成钼蓝，致使吸光度值成倍增加。

实验移取 100 μg 硅标准溶液，按条件试验方法进行操作，仅改变钼酸铵溶液加入量，实验结果见表 2。由表中数据可见：加入钼酸铵加入量为 1 mL~2 mL 时，吸光度明显偏低；钼酸铵加入量为 15 mL~20 mL 时，吸光度明显偏高；钼酸铵加入量在 4 mL~10 mL 时，硅的吸光度值基本一致。本方法选择加入钼酸铵溶液 5 mL。

表 2 钼酸铵加入量

钼酸铵/mL	1	2	4	5	10	15	20
吸光度	0.611	0.639	0.661	0.665	0.663	0.681	0.711

3.5 草酸-硫酸混酸加入量影响

在形成硅钼杂多酸的条件下，磷和砷也同时形成杂多酸。为了消除磷和砷对硅测定的影响，一般可采用硫酸提高溶液酸度或加入酒石酸、草酸等有机酸使钼磷及砷磷杂多酸分解。本方法选用加入草酸-硫酸混酸。

移取 40 μg 硅标准溶液，按条件试验方法进行操作，仅改变草酸-硫酸混酸的加入量，考察草酸-硫酸混酸加入量对硅测定结果的影响。试验结果证明：当草酸-硫酸混酸加入量小于 5 mL 时，显色液吸光度值偏高；而当草酸-硫酸混酸加入量在 10 mL~25 mL 时，吸光度值基本一致。本方法选择加入草酸-硫酸混酸 20 mL。

3.6 抗坏血酸溶液加入量

实验移取 100 μg 硅标准溶液，按条件试验方法进行操作，仅改变抗坏血酸溶液的加入量，考察抗坏血酸溶液加入量对硅测定结果的影响，实验结果见表 3。

表 3 抗坏血酸加入量

抗坏血酸/mL	0.5	1	2	5	7	8
吸光度	0.604	0.661	0.668	0.668	0.665	0.670

表中结果表明：当抗坏血酸加入量小于 1 mL 时，吸光度偏低，即还原剂加入量不足；当抗坏血酸加入量在 2 mL 以上时，吸光度基本一致。本方法选择加入抗坏血酸溶液 5 mL。

3.7 共存元素的干扰

按试验方法于一系列 100 mL 容量瓶中，根据 GB/T 24482—2009《焙烧钼精矿》，分别加入基体钼和共存元素钨、铜、铅、铁等元素的最大量，考察各元素对 20 μg 和 80 μg 硅测定的干扰情况。试验结

果表明：5 mg 钼，1 mg 铅、铁，0.5 mg 钨、铜，10 μg 的 P、As 等元素均不干扰硅的测定。

3.8 精密度试验

对从各生产单位搜集到的焙烧钼精矿合金系列样品中的硅含量按试验方法进行 11 次平行测定，计算平均值及相对标准偏差，测得数据见表 4。

表 4 精密度试验结果

品名	硅测定结果 %	平均值 %	SD %	RSD %
样品 1	0.631、0.644、0.641、0.639、0.648、0.654、0.651、0.649、 0.658、0.641、0.653	0.646	0.008	1.22
样品 2	3.761、3.813、3.766、3.641、3.824、3.815、3.758、3.762、 3.666、3.843、3.756	3.764	0.063	1.67
样品 3	6.322、6.339、6.217、6.223、6.326、6.320、6.123、6.322、 6.226、6.225、6.319	6.269	0.070	1.11
样品 4	4.471、4.438、4.475、4.573、4.369、4.475、4.372、4.468、 4.473、4.470、4.464	4.458	0.055	1.23
样品 5	7.462、7.463、7.458、7.562、7.464、7.468、7.454、7.391、 7.458、7.542、7.502	7.474	0.046	0.618

从表 4 结果可以看出：针对硅含量为 0.6%~8.0%的焙烧钼精矿样品，本方法的相对标准偏差均小于 2.00%，证明该法精密度较好。

3.9 准确度试验

样品 1~样品 4 为工业氧化钼标准样品(YSS 104-2020),通过与标准值对比(样品 1(0.63%±0.04)、样品 2 (3.72%±0.09%)、样品 3 (6.29%±0.07%)和样品 4 (4.38%±0.13%))，满足扩展不确定度的要求，证明方法准确度较高。

3.8 主要试验（或验证）的分析、综述报告

3.8.1 实验室间数据比对结果汇总

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 4 个焙烧钼精矿样品中硅元素的含量进行了平行测定，实验结果见表 5。在汇总数据后，西安汉唐分析检测有限公司按照 GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》，对 3 家参编单位的试验验证数据进行统计计算，重复性限和再现性限分别见表 6 和表 7。

表 5 实验室间数据比对结果汇总

试验单位		西安汉唐分析检测有限公司	洛阳钼业集团股份有限公司	酒泉钢铁有限责任公司
水平 1	平均值/%	0.646		0.646
	RSD/%	1.22		0.58
水平 2	平均值/%	3.764		3.764
	RSD/%	1.67		0.14

表 5 实验室间数据比对结果汇总（续）

水平 3	平均值/%	4.459		4.457
	RSD/%	1.23		0.09
水平 4	平均值/%	6.269		6.265
	RSD/%	1.11		0.10
水平 5	平均值/%	7.475		7.476
	RSD/%	0.62		0.10

3.8.2 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 6 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 6 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 6 重复性限

<i>w</i> _{Si} /%	0.65	3.76	4.46	6.27	7.47
<i>r</i> /%					

3.8.3 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 7 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 7 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 7 再现性限

<i>w</i> _{Si} /%	0.65	3.76	4.46	6.27	7.47
<i>R</i> /%					

四、 标准中涉及专利的情况

本文件不涉及专利问题。

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。

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。

6.4 标准水平分析

本标准的建立提升了检测效率，有利于生产单位生产效率的提高，标准总体达到了国内先进水平。

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硅元素含量的测定，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
2022 年 2 月