

焙烧钼精矿化学分析方法
第 4 部分：锡含量的测定
原子荧光光谱法

编

制

说

明

（预审稿）

金堆城钼业股份有限公司

2022 年 5 月

焙烧钼精矿化学分析方法

第 4 部分：锡含量的测定

原子荧光光谱法

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 4 部分：锡量的测定 原子荧光光谱法》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：2020-0704T-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 项目编制组单位情况

根据标准编制工作任务量，编制组单位构成具体为：金堆城钼业股份有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、广东省工业分析检测中心等单位。

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。
国家钨与稀土产品质量监督检验中心	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。
广东省工业分析检测中心	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。编制标准文件、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 4 部分：锡量的测定 原子荧光光谱法》的标准制定工作；会议明确由国家钨与稀土产品质量监督检验中心为第一验证单位、广东省工业分析检测中心为第二验证单位，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，交国家钨与稀土产品质量监督检验中心、广东省工业分析检测中心，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）2022 年 2 月，修改编制说明和标准文本，起草小组进行专题讨论。

（7）2022 年 3 月，参加全国稀有金属标准化技术委员会召开的焙烧钼精矿化学分析方法讨论网络工作会议，全国有色金属标准化委员会稀有金属秘书处、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多名专家对标准文本和编制说明（讨论稿）提出了修改

意见。

(8) 2022 年 4 月,网络工作会议结束之后,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,形成了预审稿。

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 4 部分:锡量的测定 原子荧光光谱法》征求意见稿征询意见。

(2) 2022 年 2 月 28 日~3 月 1 日,参加全国稀有金属标准化技术委员会网络召开的标准讨论会。会上有色金属技术经济研究院、国标(北京)检验认证有限公司等单位的二十余位专家代表,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。

(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 4 部分:锡量的测定 原子荧光光谱法》(征求意见稿),收到回函的单位数为 XX 个,回函并有建议或意见的单位数为 XX 个,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 4 月形成了《焙烧钼精矿化学分析方法 第 4 部分:锡量的测定 原子荧光光谱法》(预审稿)。

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 锡元素测定范围的确定

在确定本标准中锡元素含量测定范围时,依据了产品标准 GB/T 24482—2009《焙烧钼精矿》。焙烧钼精矿产品中的锡含量范围为:≤0.05%,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锡元素含量的测定范围为:0.0001 %~0.050%。

3.2 负高压影响

光电倍增管负高压是指施加于光电倍增管两端的电压,负高压越大,放大倍数越大,但同时暗电流等噪声也相应增大。为了选择最佳负高压,通过仪器设置负高压分别为 260V、270V、280V、290V、300V 进行试验,测定 10 μg/L 锡标准溶液在不同负高压下的荧光强度值,结果如图 1。

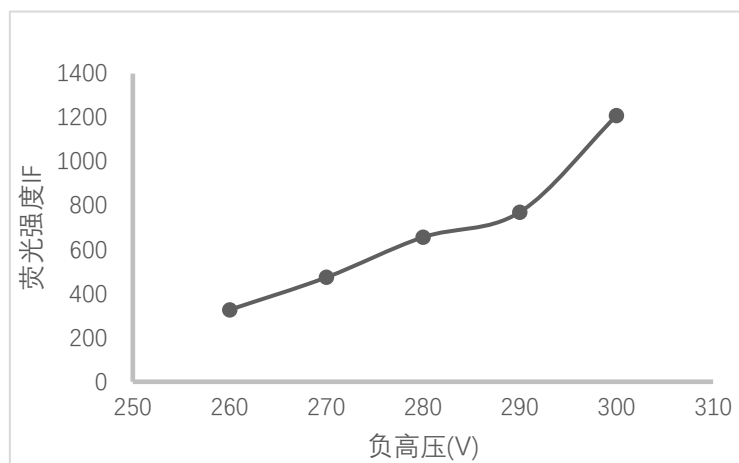


图1 负高压与荧光强度趋势图

可以得出：随着负高压的增加，荧光强度呈上升趋势，但在 280V-290V 之间，曲线比较平缓，考虑到暗电流等噪声随负高压增大也随之增大的影响，本试验选取 280V 的负高压最为合适。

3.3 灯电流影响

在一定范围内灯电流增大，荧光值增强，灵敏度高，但灯电流过大会降低灯的使用寿命。为了选择最佳灯电流，通过仪器设置总灯电流分别为 60mA、70mA、80mA、90mA、100mA 进行试验，测定 5 μ g/L 锡标准溶液在不同灯电流下的荧光强度值，结果如图 2。

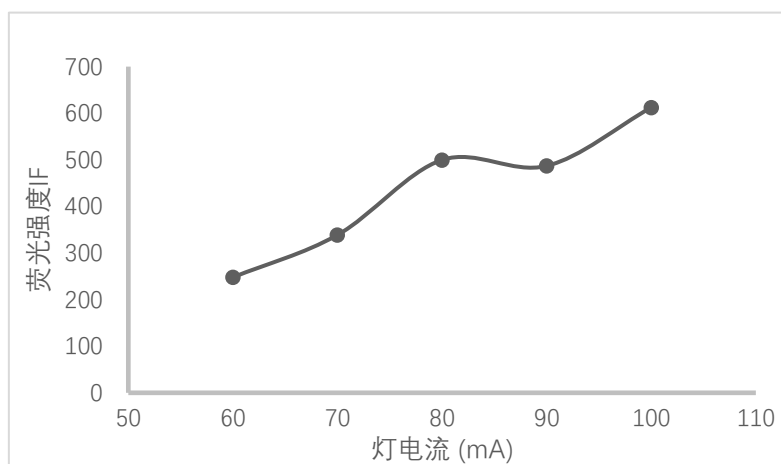


图2 灯电流与荧光强度趋势图

可以得出：随着灯电流的增大，荧光强度值也随之增大，但在 80-90mA 之间趋于平稳，由于灯电流过大会降低灯的使用寿命，因此本试验的最佳灯电流为 80mA。

3.4 原子化器高度影响

为了获得最佳试验结果，需要调整原子化器高度，使空心阴极灯的辐射光照射在基态原子密度最大的区域，从而得到较强的稳定信号。本试验通过调整原子化器高度分别为 6mm、7mm、8mm、9mm、10mm 进行试验，测定 25 μ g/L 锡标准溶液在不同原子化器高度下的荧光强度值，结果如图 3。

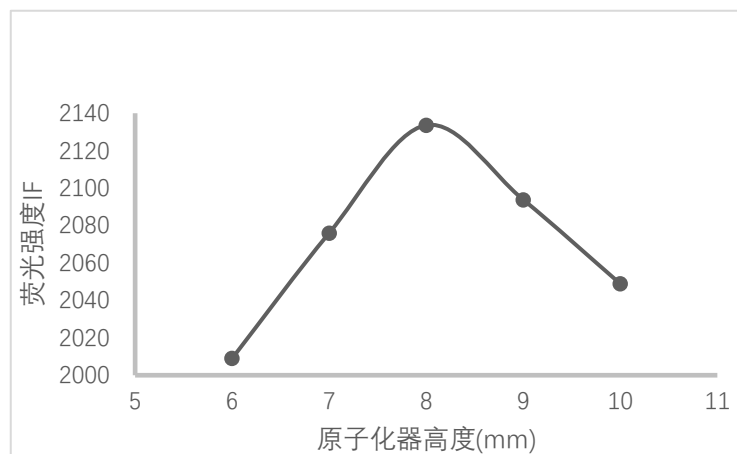


图3 原子化器高度与荧光强度趋势图

可以得出：荧光强度随着原子化器高度的增大逐渐增大，在 8mm 处达到最高值，随后又逐渐降低，说明原子化器高度为 8mm 时空心阴极灯的辐射光照射在基态原子密度最大的区域，可得到较强的稳定信号，因此本试验选择的原子化器高度为 8mm。

3.5 载气流量影响

载气流量对氩氢火焰的稳定性、荧光强度的大小影响很大。载气流量太小，氩氢火焰不稳定，重现性差；载气流量过大，原子蒸汽被稀释，荧光信号降低，过大的载气流量还可能导致氩氢火焰被中断，无法形成，使测量没有信号，同时也会造成氩气浪费。为了选择合适的载气流量，本试验通过调整载气流量分别为 200mL/min、300mL/min、400mL/min、500mL/min、600mL/min 进行试验，测定 1 μ g/L 锡标准溶液在不同载气流量下的荧光强度值，结果如图 4。

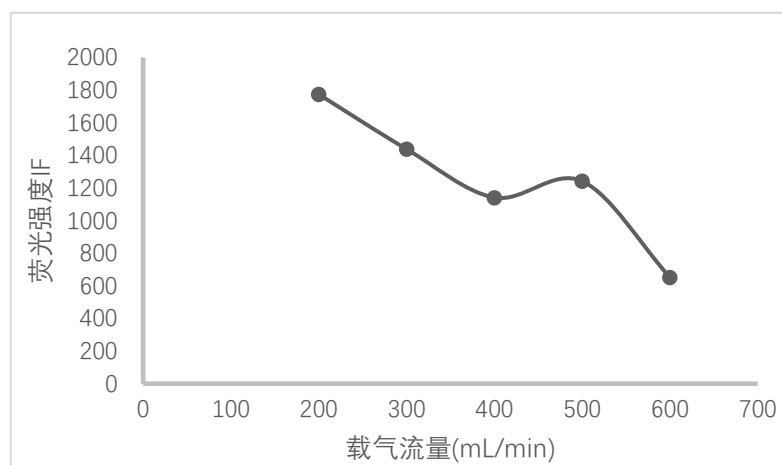


图4 载气流量与荧光强度趋势图

可以得出：随着载气流量的不断增大，荧光强度逐渐减小，在 400-500mL/min 之间略有波动，趋于平稳，在保证数据准确且节约成本的前提下，本试验选择 400mL/min 为最佳载气流量。

3.6 屏蔽气流量影响

石英炉芯的外管和内管之间通有氩气，作为氩氢火焰的外围保护气体，称为屏蔽气，具有保持火焰形状温度、防止氢化物被氧化及防止荧光猝灭的作用。为了获得合适的屏蔽气流量，结合仪器本身条件，本试验通过调整屏蔽气流量分别为 800mL/min、900mL/min、1000mL/min、1100mL/min、进行试验，测定 25 μ g/L 锡标准溶液在不同屏蔽气流量下的荧光强度值，结果如图 5。

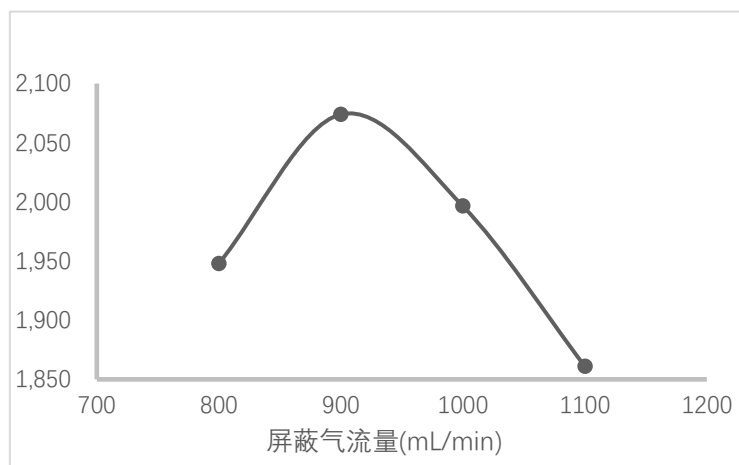


图 5 屏蔽气流量与荧光强度趋势图

可以得出：荧光强度随着屏蔽气流量的增大逐渐增大，在 900mL/min 处达到最高值，随后又逐渐降低，为保证试验数据准确性，本试验选择 900mL/min 的屏蔽气流量。

3.7 酸度影响

酸度对原子荧光的影响非常突出，为提高数据准确度及灵敏度，本次试验载流与样品处理均选择硫酸，测定了 15 μ g/L 锡标准溶液在不同酸度 0.5%、1.0%、1.5%及 2.0%下的荧光强度值，结果如图 6。

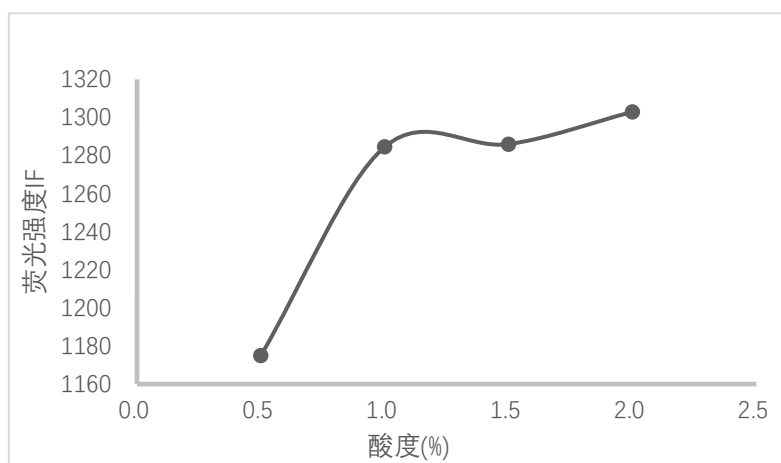


图 6 酸浓度与荧光强度趋势图

可以得出：当酸度为 0.5%时，荧光强度值很低；酸度值在 1.0-1.5%时，荧光强度值稳定；当酸度为 2.0%时，荧光强度值不稳定，因此在满足试验分析条件下，选择 1%的酸度最合适。

3.8 硼氢化钾浓度影响

硼氢化钾浓度影响锡的氢化物的产生速度和氬氢火焰大小和稳定性。试验比较了 15 μ g/L 锡标准溶液在硼氢化钾浓度为 15g/L、20g/L、25g/L、30g/L 和 35g/L 时的荧光强度值，结果如图 7。

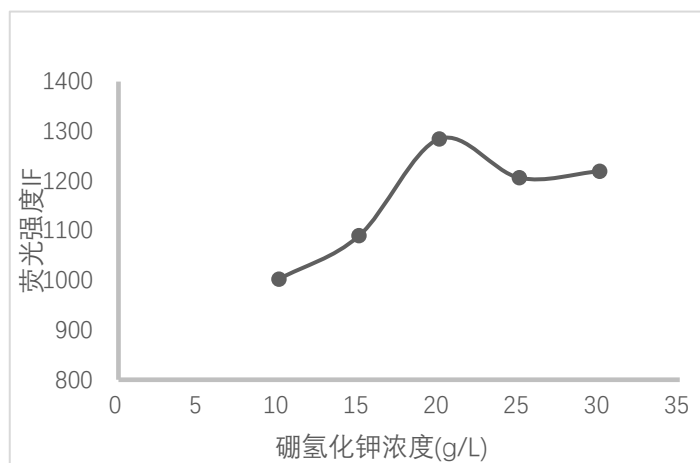


图 7 硼氢化钾浓度与荧光强度趋势图

可以得出：硼氢化钾浓度小于 20g/L 时，荧光强度随硼氢化钾浓度增大而增大，在 20g/L 时达到最大；当硼氢化钾浓度大于 20g/L 时，荧光强度反而降低，且稳定性差，这是因为反应产生的氢气量太大。因此选择 20g/L 的硼氢化钾浓度最合适。

3.9 酒石酸浓度影响

锡在强酸溶液中形成氢化物的酸度范围很窄，且容易水解，溶液中加入弱酸不但可以使锡稳定存在，还可以使锡氢化物发生的酸度范围显著变宽。试验通过向 25 μ g/L 锡标准溶液中分别加入 1mL、2mL、3mL、4mL 和 5mL 酒石酸溶液（20g/L），测定其荧光强度，结果如下图 8。

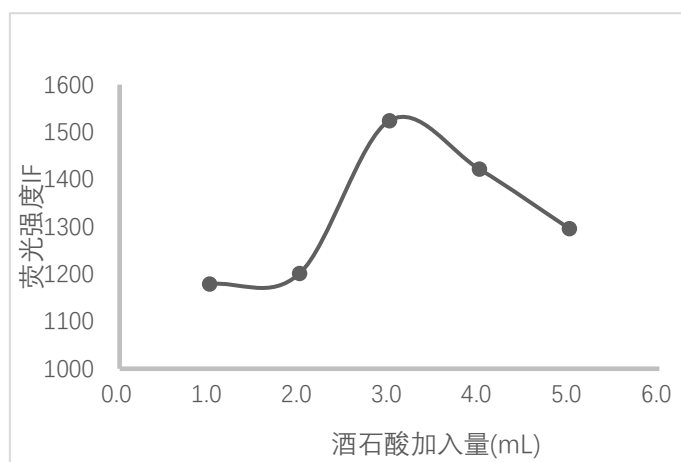


图 8 酒石酸浓度与荧光强度趋势图

可以得出：随着酒石酸加入量的不断增大，荧光强度值升高，且荧光强度在酒石酸加入量为 3.0mL 时达到最大值，随后又逐渐降低，因此本试验选择加入 3mL 的酒石酸。

3.10 基体影响

在光谱分析中，必须考察基体元素以及其他共存元素对待测元素的干扰。本实验采用标准加入法来验证基体干扰。第一组：移取 1.35mL 钼基体溶液（3.11）至 5 个 100mL 容量瓶中，分别加入 0mL、0.5mL、1.0mL、2.0mL、5.0mL 锡标准溶液，再加入 8 mL 硫酸，用水定容。第二组：分别移取 0mL、0.5mL、1.0mL、2.0mL、5.0mL 锡标准溶液至 5 个 100mL 容量瓶中，再加入 8 mL 硫酸，用水定容。在仪器选定参数下测定加入两组溶液中锡的浓度，结果见图 9。

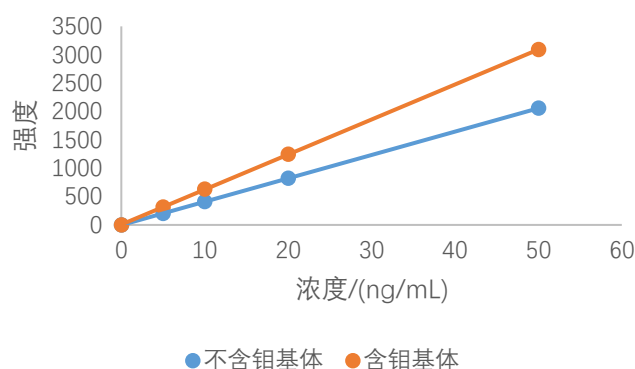


图 9 铋基体对锡的影响

图 9 结果表明，铋基体对锡的测定有一定的干扰，存在基体效应，影响测定结果，故需用基体匹配的方法来消除基体效应。

3.11 精密度试验

选择均匀性满足分析要求 6 个水平的焙烧铋精矿样品作为方法精密度实验样品。

按照样品测定方法平行称取 1#、2#、3#、4#、5#和 6#样品 0.2000g (± 0.0001 g) 各 11 份，溶解完样品后分别转移至 100mL 容量瓶，加入 8mL 硫酸 (1+3)，摇匀，再加入 3mL 酒石酸溶液 (20g/L)，摇匀，用水稀释至刻度，混匀，干过滤，进行测定。对测定结果进行数理统计，计算其相对标准偏差，结果见表 3。

表 3 精密度试验

样品编号	结果值(%)	平均值(%)	相对标准偏差 %
1#	0.000068、0.000072、0.000073、0.000071、0.000068 、 0.000072、0.000075、0.000067、0.000066、0.000068 、 0.000077	0.000071	4.96
2#	0.00030、0.00031、0.00030、0.00031、0.00030、0.00030、 0.00030、0.00030、0.00030、0.00030、0.00031	0.00030	1.03
3#	0.00089、0.00087、0.00088、0.00089、0.00086、0.00090、 0.00088、0.00088、0.00086、0.00087、0.00087	0.00088	1.42
4#	0.00020、0.00020、0.00021、0.00021、0.00021、0.00019、 0.00020、0.00020、0.00021、0.00022、0.00021	0.00021	3.76
5#	0.00014、0.00015、0.00013、0.00015、0.00014、0.00015、 0.00015、0.00014、0.00015、0.00013、0.00015	0.00014	4.87
6#	0.00038、0.00038、0.00038、0.00039、0.00038、0.00039、 0.00039、0.00037、0.00039、0.00039、0.00037	0.00038	1.88

现有样品锡含量均在 0.0001~0.0020%，无法覆盖全部测定范围，因此，本试验选取焙烧铋精矿 3#和 5#样品，分别加入不同量的锡标准溶液合成模拟样，并采用拟定的试验方法进行 11 次独立测定，计算平均值及相对标准偏差，结果见表 4。

表 4 精密度试验

模拟样	焙烧铋精矿 g	锡加入量 ug	测定结果 %	平均值 %	SD %	RSD %
模拟样品 1#	0.2	12	0.0068,0.0071,0.0067,0.0068, 0.0069,0.0071,0.0070,0.0070, 0.0069,0.0069,0.0071	0.0069	0.00013	1.88

模拟样品 2 [#]	0.2	90	0.047,0.046,0.047,0.046, 0.046,0.048,0.047,0.045, 0.048,0.045,0.046	0.046	0.00081	1.76
模拟样品 3 [#]	0.2	12	0.0062,0.0060,0.0060,0.0059 0.0062,0.0063,0.0061,0.0063, 0.0062,0.0062,0.0059	0.0061	0.00014	2.30
模拟样品 4 [#]	0.2	90	0.045,0.044,0.045,0.046, 0.046,0.043,0.045,0.044 0.045,0.046,0.045	0.045	0.00094	2.09

由表 3、表 4 可以看出：相对标准偏差均小于 5%，说明该方法精密度好，数据可靠。

3.12 加标回收试验

根据试样中锡的含量，选取 2[#] 和 3[#] 两个样品，按照样品测定进行样品制备，定容前分别加入不同量的 1ug/mL 标准溶液，再定容混匀。测定结果如表 5。

表 5 加标回收试验

样品编号	测量值(ug/L)	加标量(ug/L)	测定总量(ug/L)	回收率 %
2 [#]	6.04	3.0	9.18	104.7
		4.0	10.15	102.8
		5.0	11.13	101.8
3 [#]	17.51	2.0	19.43	96.0
		3.0	20.52	100.3
		4.0	21.68	104.3

从加标回收实验结果可以看出：锡的回收率在 96.0%~104.7%，满足分析要求。

3.13 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 5 个水平样品中锡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 6 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	国家钨与稀土产品质量监督检验中心	广东省工业分析检测中心
		起草	一验	二验
水平 1	$\bar{x}$	0.00088	0.00082	0.00093
	RSD	1.5	3.2	1.6
水平 2	$\bar{x}$	0.00014	0.00014	0.00012
	RSD	5.6	5.5	4.4
水平 3	$\bar{x}$	0.00038	0.00035	0.00036
	RSD	2.0543	1.9	0.8
水平 4	$\bar{x}$	0.0069	0.0060	0.0069
	RSD	2.0	1.6	3.3
水平 5	$\bar{x}$	0.0449	0.0455	0.0456

	RSD	2.1	1.8	1.5
--	-----	-----	-----	-----

3.14 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 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 7 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 7 重复性限

$w_{Sn}/\%$	0.00014	0.00037	0.00087	0.0066	0.045
$r/\%$	0.00002	0.00002	.00005	0.0005	0.002

3.15 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 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 8 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 8 再现性限

$w_{Sn}/\%$	0.00014	0.00037	0.00087	0.0066	0.045
$R/\%$	0.00004	0.00005	0.00016	0.0016	0.002

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。近几年国内各大型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的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锡元素含量的测定，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5月