**国家标准《钨精矿化学分析方法 第3部分：**

**磷含量的测定**

**磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》**

**编**

**制**

**说**

**明**

**（讨论稿）**

**赣州有色冶金研究所有限公司**

**二〇二二年五月**

**国家标准《钨精矿化学分析方法 第3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》**

**（讨论稿）编制说明**

一、工作简况

（一）任务来源

根据2021年7月21日，国家标准化管理委员会《关于下达2021年推荐性国家标准计划（修订）的通知〉》（国标委发[2021]19号）的要求，国家标准《钨精矿化学分析方法第3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》修订项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，项目计划编号：20211912-T-610，由赣州有色冶金研究所有限公司负责起草，项目周期18个月。

（二）主要参加单位和工作成员及其所作的工作

1.主要参加单位情况

本文件起草单位：赣州有色冶金研究所有限公司，广东省科学院工业分析检测中心，国标（北京）检验认证有限公司，洛阳栾川钼业集团有限公司，国合通用（青岛）测试评价有限公司，西安汉唐分析检测有限公司，中国有色桂林矿产地质研究院有限公司，北矿检测技术有限公司。

赣州有色冶金研究所有限公是本项目负责起草单位，公司前身赣研所正式成立于1952年，是新中国冶金系统最早成立的三个科研院所之一，现隶属于整合后的江西钨业控股集团有限公司，并承担江西钨业控股集团有限公司技术中心和博士后科研工作站运行和管理的工作职责。赣研所是一家集采矿、选矿、冶金、材料、环保、设备制造、自动化等多个专业，以有色金属、黑色金属和非金属为综合性研究主体，重点研发和推广钨、稀土、钽铌等有色金属资源采、选、冶、二次资源综合利用、节能环保、自动化新工艺、新技术和新设备以及非煤矿山工程设计、节能评估、安全检测、职业卫生以及有色金属产品分析检测、咨询等服务的综合性科研院所。赣州有色冶金研究所在标准修订过程中，负责提出标准修订的试验方案、试验报告，负责统一样品的制备与发放，汇总精密度数据，并进行数据处理，随后与其他标准参加单位共同形成标准征求意见稿，进行广泛的意见征集，并负责在标准预审会、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿，协助稀土标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

标准起草单位赣州有色冶金研究所有限公司在标准的编制过程中，积极主动收集国内外相关技术标准，到一些有代表性的钨产业相关企业进行调研钨精矿产品标准相关指标的变化、检测及应用情况，并收集相关试验样品，通过相关试验统计数据编写试验报告草案和标准文本草案。

广东省科学院工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司为第一验证单位，在标准修订过程中积极配合起草单位进行试验验证工作，对研究报告中的各项试验参数进行了验证，提供试验样品的精密度数据，对标准文件提出修改意见。

洛阳栾川钼业集团有限公司为第二验证单位，在标准修订过程中提供了统一样，为标准修订的顺利完成提供强有力的帮助。

国合通用（青岛）测试评价有限公司，西安汉唐分析检测有限公司，中国有色桂林矿产地质研究院有限公司，北矿检测技术有限公司4家单位均为第二验证单位，在标准修订过程中，对标准的编制提供有力的支撑。

2.主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
|  |  |

（三）主要工作过程

1**.**起草阶段

2021年7月，国家标准化管理委员会下达了修订《钨精矿化学分析方法第3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》国家标准的任务（国标委发[2021]19号），计划号20211912-T-610。

2021年10月底，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委组织召开了《钨精矿化学分析方法》等共8个部分的国家标准修订任务落实会，确定由广东省科学院工业分析检测中心，国标（北京）检验认证有限公司，洛阳栾川钼业集团有限公司，国合通用（青岛）测试评价有限公司，西安汉唐分析检测有限公司，中国有色桂林矿产地质研究院有限公司，北矿检测技术有限公司一共7家单位参与起草验证。

2021年11月，赣州有色冶金研究所组建《钨精矿化学分析方法第3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法》标准编制小组，确定编制组成员，落实试验任务分工，确定标准编审原则。

2022年5月，编制组完成方法相应试验样品的收集和所有试验工作，形成方法讨论稿和实验报告。

二、标准编制原则

本标准起草过程中遵循以下原则：

（一）规范性原则：本标准是根据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》和GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行编写的；

（二）先进性：本次修订的标准是首次采用电感耦合等离子体发射光谱法检测钨精矿中的磷量；电感耦合等离子体发射光谱法排除了杂质干扰，操作简单，检测速度快，体现了检测技术的进步，适应钨产业的发展，对国内钨精矿相关行业的技术进步产生积极的促进作用。

（三）适用性：本标准以满足我国钨精矿实际检测需求为原则，宜于应用，能够满足企业需求。本标准根据钨精矿中磷量的不同范围采用两种方法测定，反映了国内各企业的技术水平，适用性广。

（四）充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、标准主要内容、确定依据及主要试验和验证情况分析

（一）标准的主要内容、确定的依据

本次标准修订过程中主要对以下几个方面进行了确认：

1.测定方法

原标准采用磷钼黄分光光度法测定钨精矿中磷量。随着检测技术的更新和发展，电感耦合等离子体原子发射光谱法具有检测范围广，分析速度快，灵敏度高等优点，已广泛应用于矿产品检测领域。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨精矿中磷量，能更好的为钨精矿产品检测服务，满足钨精矿市场和应用要求。因此本次标准修订采用磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨精矿中磷量。

2.测定范围

在修订本方法时，根据最新版钨精矿产品标准和结合生产厂家及使用厂家的含量要求并在此基础上结合日常检测样品的实际情况，确定了磷钼黄分光光度法的测定范围为：0.005 0 % ~1.00 %，电感耦合等离子体原子发射光谱法的测定范围为：1.00 %~10.00 %。

（二）主要试验和验证情况分析

1 磷钼黄分光光度法条件试验

由于磷钼黄分光光度法为原标准方法，本次修订未做技术性调整，故试验主要考察了方法的准确度试验，并研制了6个不同梯度、不同类型的统一样作方法的精密度试验。

1.1 方法准确度试验

1.1.1 方法回收率试验

试验通过加标回收试验判断方法的准确度，采用加入磷标准溶液的方式进行加标实验。统一样1#称取0.500 0 g，统一样3#称取0.200 0 g，统一样5#称取0.100 0 g，将统一样融熔浸取、定容分取后，统一样1#中加入0.75 mL磷标准溶液（1.2.18），统一样3#中加入1.00 mL磷标准溶液（1.2.18），统一样5#中加入2.50 mL磷标准溶液（1.2.18），后续按试验方法进行操作测定。结果表明，样品加标回收率在95 %～105 %之间，方法准确度满足测定的要求。

1.1.2国家标准样品验证试验

为进一步考察磷钼黄分光光度法的准确度，选择国家标准样品黑钨精矿66 %（GSB 04-3544-2019）和白钨精矿66 %（GSB 04-3546-2019）验证，测定结果见表2。

表2国家标准样品验证，/%

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定值 | 标示值 |
| 黑钨精矿66 %（GSB 04-3544-2019） | 0.0237 | 0.024±0.005 |
| 白钨精矿66 % （GSB 04-3546-2019） | 0.00782 | 0.0079±0.002 |

表2结果表明，磷钼黄分光光度法测定钨精矿中磷量结果准确可靠。

1.2. 方法精密度试验

按照试验方法对统一样进行独立11次测定，考察本方法的精密度，结果见表3。

表3精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号测定次数 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
| 1 | 0.0062 | 0.0108 | 0.0448 | 0.0998 | 0.502 | 1.021 |
| 2 | 0.0066 | 0.0113 | 0.0456 | 0.105 | 0.504 | 1.043 |
| 3 | 0.0058 | 0.0105 | 0.0462 | 0.109 | 0.489 | 1.041 |
| 4 | 0.0065 | 0.0107 | 0.0467 | 0.110 | 0.493 | 1.072 |
| 5 | 0.0071 | 0.0106 | 0.0459 | 0.107 | 0.501 | 1.053 |
| 6 | 0.0065 | 0.0102 | 0.0465 | 0.103 | 0.498 | 1.028 |
| 7 | 0.0063 | 0.0105 | 0.0463 | 0.104 | 0.499 | 1.034 |
| 8 | 0.0057 | 0.0101 | 0.0458 | 0.107 | 0.503 | 1.049 |
| 9 | 0.0061 | 0.0102 | 0.0469 | 0.103 | 0.507 | 1.058 |
| 10 | 0.0063 | 0.00991 | 0.0462 | 0.107 | 0.509 | 1.067 |
| 11 | 0.0060 | 0.0104 | 0.0467 | 0.106 | 0.501 | 1.071 |
| 平均值/% | 0.0063 | 0.0105 | 0.0461 | 0.106 | 0.501 | 1.049 |
| SD | 0.0004 | 0.0004 | 0.0007 | 0.003 | 0.006 | 0.018 |
| RSD/% | 6.35 | 3.81 | 1.52 | 2.83 | 1.20 | 1.72 |

表3结果表明，样品测定RSD在含量＜0.01 %时小于7 %，其他均小于5 %，方法准确可靠。

2 电感耦合等离子体原子发射光谱法条件试验

2.1. 分析谱线的选择

通过查阅资料及谱线表，预选择谱线213.618 nm、214.914 nm、253.561 nm、255.328 nm，配置一套不含钠的磷标准系列：0 μg/mL，1 μg/mL，5 μg/mL，10 μg/mL，用此标准系列对预选择的谱线进行轮廓扫描。用共存元素溶液（含Ca 40 μg/mL，Sn、Mn、Al 各25 μg/mL，Mo 10 μg/mL，Ti、Ta、Nb、As、Bi、Co、Sb、Zn、Pb、Ni各5 μg/mL）及Fe（含Fe 250 μg/mL）、W（含W 70 μg/mL）溶液对预选择的分析谱线进行轮廓扫描。

 从图可知共存元素和Fe对谱线253.561 nm、255.328 nm有严重干扰，W对谱线214.914 nm和255.332 nm有干扰，故实验选择213.618 nm作为分析谱线。

2.2. 样品分解试验

 采用氢氧化钠、氢氧化钾和过氧化钠均能分解钨精矿中磷，实验分别考察在铁坩埚和镍坩埚下四种分解方式，称取统一样6#和8#各0.200 0 g，按试验方法进行操作测定。结果表明，四种分解方式均能分解样品，考虑经济性、空白影响、样品分解完全及对坩埚的保护，故实验选择用铁坩埚加入过氧化钠+氢氧化钠作为样品分解方式。

2.3. 钠量影响试验

为了考察试液中钠含量不同对测定结果的影响，试验分别移取5 mL磷标准贮存溶液于6个100 mL容量瓶中，分别加入0 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL、3.00 mL、3.50 mL氢氧化钠溶液（2.2.4），用水稀释至刻度，混匀，测定其强度。

表4钠量影响试验

|  |  |
| --- | --- |
| 磷量：5 μg/mL | 钠量/mg |
| 0 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 |
| 测定强度 | 289093.137  | 185625.333  | 185259.333  | 184,126.667  | 185259.333  | 181833.333  |

表4结果表明，钠对测定有影响，但钠量从150 mg到350 mg对测定结果影响一致。为保证标准与样品中钠量影响一致，试验选择标准中加入钠250 mg。

2.4. 酸度试验

样品碱熔后，需用盐酸将溶液酸化以便上机测定。为了考察不同酸度对测定结果的影响，试验分别移取5 mL磷标准贮存溶液于6个100 mL容量瓶中，分别加入0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL盐酸2.2.3）和2.50 mL氢氧化钠溶液（2.2.4），用水稀释至刻度，混匀，测定其强度。

表5酸度试验

|  |  |
| --- | --- |
| 磷量：5 μg/mL | 酸度/% |
| 0 | 0.50 | 1.00 | 1.50 | 2.00 |
| 测定强度 | 184126.667  | 184934.000 | 184561.3333 | 182566.000 | 180980.000 |

表5结果表明溶液酸度在2 %以内各酸度对测定结果基本没有明显影响。考虑到样品酸化时需一定酸量，为保证标准与样品中酸量一致，所以选择在标准中加入1 %盐酸。

2.5.沉淀吸附影响试验

试液酸化后，部分钨在酸性条件下形成钨酸沉淀析出。考察沉淀对磷是否存在吸附，从而影响测定结果。试验称取3份国家标准样品黑钨66 %（GSB 04-3544-2019，P：0.024 %）各0.200 0 g，在浸取溶液中分别加入2 mg、10 mg、20 mg磷，按分析步骤操作测定，计算其回收率。

表6沉淀吸附影响试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 本底值/mg | 加入量/mg | 测得值/mg | 回收率/% |
| 黑钨66 %GSB 04-3544-2019 | 0.048 | 2.00 | 1.972 | 96.20 |
| 10.00 | 9.968 | 99.20 |
| 20.00 | 19.978 | 99.65 |

表6结果表明，方法检测范围1.00 %~10.00 %内磷回收率在96 %~100 %之间，说明钨酸沉淀对磷不存在吸附作用，不影响测定结果。

2.6. 方法检出限和测定下限

对空白溶液测定11次，计算标准偏差，以3倍标准偏差作为检出限，10倍标准偏差作为测定下限。

表7检出限和检测下限，/μg/mL

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定值 | SD | 检出限 | 测定下限 |
| 0.042、0.032、0.057、0.046、0.044、0.033、0.030、0.038、0.028、0.038、0.027 | 0.0091 | 0.0272 | 0.0907 |

表7结果表明，检出限小于0.1 μg/mL，测定下限小于1.00 %，满足方法范围。

2.7. 方法准确度试验

2.7.1 方法回收率试验

在统一样6#中加入2.00 mg磷，统一样8#中加入10.00 mg磷，按分析步骤进行操作测定，

表8方法回收率试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 本底值/mg | 加入量/mg | 测得值/mg | 回收率/% |
| 6# | 2.012 | 2.00 | 3.974 | 98.10 |
| 8# | 10.578 | 10.00 | 20.304 | 97.26 |

结果可见回收率在95 %～105 %之间，满足测定的要求。

2.7.2方法比对试验

将统一样1#用磷钼黄分光光度法测定，测定结果见表9。

表9方法比对，/%

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 测定方法 样品编号 | 磷钼黄分光光度法 | ICP－OES法 |
| 1# | 1.049 | 1.006 |

从表9可见，磷钼黄分光光度法与ICP－OES法的结果保持一致，ICP－OES法准确可靠。

2.8.方法精密度

按照最佳条件对统一样6#、7#、8#和9#，进行了独立11次测定，考察本方法的精密度。测定结果见表10。

表10精密度试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号测定次数 | 6# | 7# | 8# | 9# |
| 1 | 1.005 | 2.580 | 5.344 | 9.115 |
| 2 | 1.010 | 2.535 | 5.269 | 9.217 |
| 3 | 1.002 | 2.600 | 5.294 | 9.204 |
| 4 | 0.994 | 2.471 | 5.424 | 9.098 |
| 5 | 0.989 | 2.607 | 5.346 | 9.118 |
| 6 | 1.045 | 2.585 | 5.314 | 9.328 |
| 7 | 0.983 | 2.591 | 5.216 | 9.234 |
| 8 | 0.978 | 2.516 | 5.240 | 9.153 |
| 9 | 1.015 | 2.466 | 5.235 | 9.314 |
| 10 | 1.034 | 2.534 | 5.267 | 9.268 |
| 11 | 1.008 | 2.478 | 5.227 | 9.098 |
| 平均值/% | 1.006 | 2.542 | 5.289 | 9.195 |
| SD | 0.021 | 0.054 | 0.064 | 0.085 |
| RSD/% | 2.09 | 2.13 | 1.21 | 0.93 |

表10结果表明，样品测定RSD均小于3 %，方法准确可靠。

3 重复性限和再现性限计算

在完成相关条件试验并汇总数据后，赣州有色冶金研究所有限公司按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》，对8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，得出各统一样的重复性限和再现性限。

3.1 重复性

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值的范围内，这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*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表11数据采用线性内插法或外延法求得。

表11 重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| wP/% |  |  |  |  |  |  |
| *r*/% |  |  |  |  |  |  |

3.2 再现性

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值的范围内，这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*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表12数据采用线性内插法或外延法求得。

表12 再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| wP/% |  |  |  |  |  |  |
| *R*/% |  |  |  |  |  |  |

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

本标准修订过程中，由起草单位对国际、国内标准进行了查阅和调研，制定的方法更能紧密联系实际检测工作，为国家标准《钨精矿化学分析方法 磷量的测定》的修订项目，修订后的分析方法，弥补了原标准的不足，提高了检测效率，有效拓宽了检测方法的上限，具有操作简单、测定结果精密度好、结果准确的优点，可进一步完善钨精矿化学分析方法的标准体系，促进钨行业发展，更好的服务于生产企业及市场贸易，为钨精矿产品市场更好的提供了技术支撑作用。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查，未发现相同类型的国际标准和国外先进标准。

七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准和强制性国家标准无冲突。本标准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

 无。

九、标准性质的建议说明

本标准为方法标准，不是通用性的安全规范或标准，仅是在涉及到的内容上引用相关的安全规范或标准作为本标准的规定，不属安全性标准。根据标准化法和有关规定，建议本标准的性质为推荐性国家标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

 本标准修订后增加了电感耦合等离子体发射光谱法，适用于钨精矿中磷量的测定，实施日期自发布之日起6个月。建议相关生产和检测单位积极组织本标准的培训和宣贯，可向企业、公司和科研院校推荐本标准。

十一、废止现行相关标准的建议

在本标准发布实施之日起，代替GB/T 6150.3-2009《钨精矿化学分析方法第3部分：磷量的测定 磷钼黄分光光度法》。

十二、其他应予说明的事项

 无。

 赣州有色冶金研究所有限公司

 二O二二年五