**国 家 标 准**

**《钨精矿化学分析方法 第10部分：铅含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法》**

**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10部分：铅含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法 》**

**（讨论稿）编制说明**

**1、工作简况**

**1.1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年推荐性国家标准修订计划及相关外文版计划的通知》（国标委发【2021】19号）的要求，国家标准《第10部分：铅含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法》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：20211906-T-610，由赣州有色冶金研究所（2021年更名为赣州有色冶金研究所有限公司）负责起草，项目周期18个月。

表1国家标准《钨精矿化学分析方法 第10部分：铅含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法》任务落实情况

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **项目计划编号** | **项目计划名称** | **起草单位** | **第一验证单位** | **第二验证单位** |
| 20211906-T-610 | 钨精矿化学分析方法第10 部分：铅含量的测定氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法 | 赣州有色冶金研究所有限公司 | 1.广东省科学院工业分析检测中心  2.江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 1.湖南柿竹园有色金属有限责任公司  2.福建紫金矿冶测试技术有限公司  3.中国有色桂林矿产地质研究院有限公司  4.紫金铜业有限公司  5.湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司  6.赣州华兴钨制品有限公司 |

**1.2项目主编单位简况**

赣州有色冶金研究所有限公司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。

现行的《钨精矿化学分析方法铅量的测定》（GB/T6150.10-2008）是由赣研所制定的，同时多年来赣研所分析检测中心作为第三方检测机构一直使用该方法，项目组对采用氢化物发生原子荧光光谱法测定钨精矿中铅量的方法已经开展了前期探索试验，这些都为项目顺利完成提供了坚实的基础。

**1.3 主要工作过程**

**1.3.1起草阶段**

2021年7月21日，获得国标委的批复，项目计划编号：20211906-T-610。

2021年10月，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、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、紫金铜业有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司、赣州华兴钨制品有限公司8家单位参与起草验证。

2021年11月，赣州有色冶金研究所有限公司组建《钨精矿化学分析方法第10部分：铅含量的测定 火焰原子吸收光谱法》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，编制组完成统一样收集和所有试验工作，形成方法讨论稿和实验报告。

**2、标准编制原则和主要技术内容**

**2.1 编制原则**

标准的格式严格按照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》的规定进行。

本标准选择方法的原则主要是考虑方法的适用性和准确性和一定的先进性。

为了满足钨精矿产品生产和贸易的要求，规定了合适的测定范围。

**2.2标准技术内容**

**2.2.1方法1：氢化物发生原子荧光光谱法**

试样以盐酸，硝酸，高氯酸加热溶解至冒浓白烟，在除去了大量钨基体的酸性溶液中，用草酸做干扰元素掩蔽剂，以铁氰化钾做氧化剂，在氢化物发生器中，铅被硼氢化钾还原为氢化物，于原子荧光光谱仪上测定其荧光强度。测定范围（质量分数）：＞0.0010%~0.20%。

**2.2.1方法2：火焰原子吸收光谱法**

试样在沸水浴上以盐酸分解，加入硝酸，高氯酸加热溶解至冒浓白烟，冷却，在硝酸介质中，于原子吸收光谱仪波长283.3nm处，以空气-乙炔火焰测量铅的吸光度，用工作曲线法计算铅的含量。钨精矿中的杂质不干扰测定。测定范围（质量分数）：＞0.10%~0.50%。

**3、主要试验的分析、综述报告**

**3.1方法1：氢化物发生原子荧光光谱法**

3.1.1条件试验

3.1**.**1.1仪器条件试验

1）负高压试验

配制25μg/L的铅标准溶液和空白试液，酸介质固定为1.5%硝酸，测定其荧光强度。在仪器给定的负高压范围，进行试验，试验结果见表1。

表1负高压选择试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定项 | 负高压范围（V） | | | | | | | | |
| 220 | 230 | 240 | 250 | 260 | 270 | 280 | 290 | 300 |
| 空白试液荧光强度 | 105 | 133 | 190 | 246 | 342 | 472 | 615 | 790 | 1014 |
| 铅标准试液荧光强度 | 453 | 655 | 928 | 1265 | 1740 | 2464 | 3169 | 4216 | 5258 |
| 净荧光强度 | 348 | 522 | 738 | 1019 | 1398 | 1992 | 2554 | 3426 | 4244 |

试验表明，随着负高压的增大，荧光强度显著升高，适当提高负高压，可以获得较好的灵敏度，但信号和噪声同时增加，因此当灵敏度满足要求时，应尽可能采用较低的负高压，这样也有助于延长光电倍增管的使用寿命。本试验选择260 V的负高压。

2）灯电流选择试验

配制25μg/L的铅标准溶液和空白试液，酸介质固定为1.5%硝酸，测定其荧光强度，在仪器给定的负高压范围，进行试验，试验结果见表2。

表2灯电流选择试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定项 | 灯电流范围（mA） | | | | | |
| 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| 空白试液荧光强度 | 183 | 251 | 329 | 412 | 486 | 574 |
| 铅标准试液荧光强度 | 890 | 1228 | 1639 | 1983 | 2371 | 2753 |
| 净荧光强度 | 707 | 977 | 1310 | 1571 | 1885 | 2179 |

试验表明，随着灯电流的增大，荧光强度显著升高，适当提高灯电流，可以获得较好的灵敏度，过高的灯电流会影响空心阴极灯的使用寿命。本试验选择70mA的的灯电流。

3）载气流量的选择试验

原子荧光光谱分析法中，氩气作为氢化反应产生的氢气、被测元素的氢化物气体计入气路传输系统和进入原子化系统进行原子化的载气，其流量大小对试验有较大影响，载气流量小，氩氢火焰不稳定，测量的重现性差，载气流量大，原子蒸汽被稀释，测量的荧光信号低。试验以25μg/L的铅标准溶液和空白试液，酸介质固定为1.5%硝酸，在不同载气流量范围内进行试验，结果见表3。

表3载气流量选择试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定项 | 载气流量范围（L/min） | | | |
| 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 |
| 空白试液荧光强度 | 355 | 338 | 275 | 269 |
| 铅标准试液荧光强度 | 1526 | 1717 | 786 | 760 |
| 净荧光强度 | 1171 | 1379 | 511 | 491 |

试验表明，在载气流量为0.4L/min时，荧光强度最大，本试验选择0.4L/min 的载气流量。

4）屏蔽气流量的选择试验

原子荧光光谱分析法中，屏蔽气流可以起到防止氢化物被氧化，提高原子化效率，防止荧光猝灭，保持原子化环境的相对稳定的作用。屏蔽气流量太小会造成效果不好，影响信号的灵敏度和稳定性，太大则会影响原子化效率，灵敏度降低。

试验以25μg/L的铅标准溶液和空白试液，酸介质固定为1.5%硝酸，测定其荧光强度，不同的屏蔽气流量范围内，进行试验，试验结果见表4。

表4屏蔽气流量选择试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定项 | 屏蔽气流量范围（L/min） | | | |
| 0.8 | 0.9 | 1.0 | 1.1 |
| 空白试液荧光强度 | 338 | 340 | 330 | 336 |
| 铅标准试液荧光强度 | 1618 | 1654 | 1727 | 1778 |
| 净荧光强度 | 1280 | 1314 | 1397 | 1442 |

试验表明，屏蔽气流量在0.8L/min~1.1L/min范围内，荧光强度稳定。本试验选择1.0L/min的屏蔽气流量。

3.1.1.2 样品处理条件试验

1）样品分解试验

本试验样品分解主要参照了GB/T 6150-2008钨精矿化学分析方法系列标准中的分解方法，采用盐酸、硝酸、高氯酸分解。分解的要点则主要在样品前期需要低温分解（沸水浴）。如果温度过高，钨酸过早析出，会包裹待测元素，导致测定结果偏低，尤其低含量的待测元素需要特别注意。

2）测定酸度影响试验

根据大量文献和工作经验，矿物中的铅多易溶于硝酸，最后采取测定试液采用硝酸介质。由于酸度对原子荧光光谱法测定铅有较为显著的影响。本试验对测定体系的酸度进行试验，试验应始终保持载液酸度和样品酸度一致进行试验。

按试验方法，称取2#统一样品0.2g进行分解处理后，分取试液1组100mL容量瓶中，加入3mL草酸溶液，3mL铁氰化钾，加入不同体积的硝酸(1+1)，测定其荧光强度，同时按加入量配置不同的载流酸度。试验结果见表5。

表5测定酸度影响

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定项 | 硝酸量，% | | | | | | | | |
| 0 | 0.25 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 | 3.5 |
| 净荧光强度 | 0 | 0 | 43.84 | 989 | 1519 | 1449 | 1415 | 1388 | 1340 |

试验表明，当HNO3酸度达到1.5%时，荧光强度达到最大且趋于稳定，本试验选HNO3酸度为1.5%。

3）基体的影响

钨精矿中主要基体元素为钨。钨由于样品分解中，以钨酸沉淀形式分离，实际测试溶液中钨的含量极低，测定可不考虑钨基体浓度影响。

由于样品分解，钨以钨酸沉淀析出，需要考察钨酸沉淀对铅的吸附影响。称取2#样品0.15g 按2.4.4.1 分解，放置不同时间后，测定其铅的荧光强度。

表6 基体影响试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定项 | 放置时间，min | | | | | |
| 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| 试液荧光强度 | 1343 | 1390 | 1313 | 1351 | 1361 | 1348 |

试验结果表明：基体对试液的吸附作用不明显。

4）共存元素的干扰影响

钨精矿中共存元素如铁、锰、钼、铜、锡、铋、钙等，考察共存元素对铅的测定干扰情况。按试验方法，在一组含有20μg/L铅标准的100mL容量瓶中，分别加入以下共存元素，测定铅的浓度，（注意保持酸度一致，可适当高于合适酸度，如采用5%）。结果见表7.

表7 共存元素的干扰情况

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试验组 | 各元素加入的量，μg | | | | | | | 铅  测定值/μg/L | 回收率  & |
| 铁 | 锰 | 铜 | 锡 | 铋 | 钙 | 钼 |
| 1 | 3000 | 1000 | 100 | 100 | 100 | 200 | 100 |  |  |
| 2 | 500 | 100 | 100 | 500 | 100 | 3000 | 200 |  |  |
| 3 | 3000 | 300 | 100 | 100 | 300 | 2000 | 100 |  |  |
| 4 | 300 | 100 | 100 | 200 | 100 | 4000 | 200 |  |  |

注（100μg杂质元素，称样量以0.15g计，杂质含量约相当于0.8%）

结果表明，在草酸、铁氰化钾的作用下，上述杂质量的干扰，对测定不影响。

5）硼氢化钾的浓度

硼氢化钾的浓度对测定的影响较大，直接影响着氢化物发生的效率，反应在测定的荧光强度上。浓度太高时，由于生成氢气量太大而增加了噪音使荧光强度减弱，重现性变差；浓度太小，又不能完全还原铅，灵敏度降低。

按试验方法，在不同浓度的还原液作用下（KOH固定5g/L，维持还原液的稳定），测定一组含有25μg/L铅标准溶液，记录其荧光强度。试验结果如下表8。

表8 硼氢化钾浓度

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定项 | 硼氢化钾浓度（g/L） | | | | |
| 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| 试液荧光强度 | 1759 | 1822 | 1902 | 2120 | 2471 |

试验结果表明，30

6）草酸对共存元素的作用与用量

草酸是测定铅的荧光测定的常用干扰物拟制剂，对铜、铁、钼等的干扰具有很好的拟制作用。称取3#，4#，5#样品各0.15 g 按分析步骤操作，加入不同量的草酸溶液，测定其荧光强度。结果见表8。

表8 草酸用量试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 草酸用量（mL） | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 3# | 1941 | 2236 | 2240 | 2240 | 2216 |
| 4# | 2549 | 2579 | 2596 | 2600 | 2582 |
| 5# | 4720 | 4774 | 4751 | 4717 | 4447 |

试验表明，不同草酸体积下，测定结果没有明显差别。试验选择草酸加入量为3ml。

**7）铁氰化钾的作用与用量**

铅的四价氢化物常常不稳定，需要加入氧化剂（络合剂）以维持其稳定，提高氢化物发生效率，铁氰化钾因其有CN-，兼有杂质干扰元素的配位作用，是用于铅的原子荧光中分析的最佳试剂。

称取3#，4#，5#样品各0.15g按分析步骤操作，加入不同量的铁氰化钾，测定其荧光强度。结果见表9.

表9 铁氰化钾的用量试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 铁氰化钾用量（mL） | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 3# | 1807 | 2142 | 2250 | 2266 | 2288 |
| 4# | 2314 | 2498 | 2584 | 2613 | 2692 |
| 5# | 4362 | 4652 | 4785 | 4847 | 4867 |

试验表明，铁氰化钾加入量在2-5mL时，测定结果没有明显差别。试验选择铁氰化钾加入量为3ml。

3.1.1.3方法应用效果

1）方法检出限

按实验步骤，进行11次空白测试，分次测定结果(ng/mL)为：0.5436、0.6841、0.4847、0.5418、0.5582、0.4489、0.5787、0.5512、0.5616、0.5010、0.5800.平均值为XXXX ng/mL，标准偏差为XXX ng/mL，根据3 倍标准偏差计算的方法检出限为XXX ug/mL。

2）方法精密度

方法精密度是准确度的前提，在最佳实验条件下，对不同类型、不同含量的钨精矿统一样品共5个，独立进行测定11次，考察方法精密度，结果见表10。

表10 方法精密度结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品  编号 | 样品类型 | 测定结果(%) | 平均值(%) | SD | RSD(%) |
| 1# | 白钨矿 |  |  |  |  |
| 2# | 白钨矿 |  |  |  |  |
| 3# | 黑钨矿 |  |  |  |  |
| 4# | 白钨矿 |  |  |  |  |
| 5# | 混合钨 |  |  |  |  |

实验数据表明，精密度(RSD)小于5%，能够满足分析检测要求。

**3）方法准确度**

本实验采用在统一样品中加入不同量的铅标准溶液，进行加标实验。称取2#、3#样品各0.1000g，按下表加入铅标准溶液，按最佳检测条件进行测定，回收率结果见表11。

表11 方法准确度

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品类型 | Pb本底量（μg） | 加入Pb量  (μg) | 测得Pb量  (μg) | 回收率(%) | 备注 |
| 2# | 白钨精矿 |  |  |  |  |  |
| 3# | 黑钨精矿 |  |  |  |  |  |

实验结果表明，方法回收率在，本方法有良好的回收率和准确度。

**3.2方法2：火焰原子吸收光谱法**

由于没有对本方法进行技术性修订，只重新考察了方法的精密度，数据见下表。

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果(%) | 平均值(%) | SD | RSD(%) |
|  |  |  |  |  |

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 铅量的测定》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

本标准修订后适用于钨精矿中铅量的测定，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 6150.10-2008《钨精矿化学分析方法第10部分：铅量的测定 火焰原子吸收光谱法》。

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二二年五月