**国家标准**

**《钨精矿化学分析方法 第12部分：**

**二氧化硅量的测定**

**硅钼蓝分光光度法》**

**编制说明**

**广东省科学院工业分析检测中心**

**二〇二二年五月**

**国家标准《钨精矿化学分析方法 第12部分：二氧化硅量的测定 硅钼蓝分光光度法》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年推荐性国家标准修订计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发〔2021〕19号）的要求，2021年10月25日~2021 年 10 月 28 日，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》共8个部分的国家标准修订任务落实会，来自广东省科学院工业分析检测中心、西安汉唐分析检测有限公司，紫金铜业有限公司，赣州华兴钨制品有限公司，金堆城钼业股份有限公司、赣州有色冶金研究所等单位的80余位代表参加了会议，会上对国家标准《钨精矿化学分析方法 第12部分：二氧化硅量的测定硅钼蓝分光光度法》进行了任务落实，会议确定由广东省科学院工业分析检测中心负责起草该国家标准，项目计划编号：国标委发〔2021〕19号20211907-T-610，计划完成时间周期为18个月，并同时确定参与起草单位、部分样品提供单位和时间节点。该标准项目修订任务参与单位情况见表1。

表 1国家标准《钨精矿化学分析方法 第12部分：二氧化硅量的测定硅钼蓝分光光度法》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** |
| 国标委发 [2021]19 号 20211907-T-610 | 钨精矿化学分析方法 第12部分：二氧化硅量的测定硅钼蓝分光光度法 | 广东省科学院工业分析检测中心 | 赣州有色冶金研究所有 限公司  | 1.西安汉唐分析检测有限公司 2.国标（北京）检验认证有限公司 3.北矿检测技术有限公司 4.湖南柿竹园有色金属有限责任公司 5.中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 6.国合通用（青岛）测试评价有限公司 7.深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 8.大冶有色设计研究院有限公司 |

（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

广东省科学院工业分析检测中心是我国南方从事金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测、欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测与咨询、评价以及分析测试技术研究的专业机构。先后隶属于广州有色金属研究院、广东省工业技术研究院（广州有色金属研究院），2015年12月经广东省机构编制委员会批准成为广东省科学院属下的独立事业法人单位。中心是一个检测设备配套齐全、检测技术完备、人员结构合理、管理科学的检测机构。近十年来获得省部级科技进步奖20项。累计申请专利15件，其中授权发明专利5件、授权实用新型专利2件。承担国家、省级各类项目50余项，主持和参与国家、行业标准300余项，发表专著5部，发表论文300余篇。

本文件起草单位：广东省科学院工业分析检测中心、赣州有色冶金研究所有限公司 、西安汉唐分析检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、北矿检测技术有限公司 、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司 、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 、大冶有色设计研究院有限公司。

本文件主要起草人：XXX、XXX、XXX。

其中广东省科学院工业分析检测中心负责样品的收集和分发，完成了分析方法研究工作，撰写了标准文稿、编制说明和研究报告。赣州有色冶金研究所有限公司负责对研究报告中条件实验进行了验证，并提供了实验样本的精密度数据。西安汉唐分析检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、北矿检测技术有限公司 、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司 、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 、大冶有色设计研究院有限公司提供实验样本的精密度数据，并对标准文稿等提出相应的修改意见。

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2。

表2 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| **起草人** | **工作职责** |
| XXX | 全面负责方法的起草，各阶段工作协调，标准文本、编制说明的编写，试剂材料准备，以及项目组织协调。 |
| XXX | 完成方法的实验，研究报告的撰写、数据处理，意见汇总、沟通联络。 |
| XXX | 完成统一样品制备，标准文本修改，组织协调。 |
| XXX、XXX | 作为一验，对方法的条件实验进行了验证，并完成精密度数据。 |
| XXX | 作为二验，提供了方法的精密度数据。 |

（三）主要工作过程

本标准主要工作过程如下

——2019年11月，编写国标起草标准项目建议书和可行性报告。

——2019年11月，向全国有色金属标准化技术委员会提出立项申请。

——2021年7月，获得国标委的批复，项目计划编号：国标委发 [2021]19 号 20211907-T-610

。

——2021年9月至，负责起草单位确定参与起草人员、准备统一样品及试验相关材料。

——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，广东省科学院工业分析检测中心、赣州有色冶金研究所有限公司 、西安汉唐分析检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、北矿检测技术有限公司 、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司 、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 、大冶有色设计研究院有限公司一共10家单位参与起草验证。

统一样品和项目时间进度计划如下：

本系列标准修订所需统一样品由赣研所公司、江钨集团下属企业、湖南柿竹园公司、章源钨业、洛阳栾川钼业、江西漂塘钨业、

赣州华兴钨制品公司共同协助提供。

1）2021 年 12 月 15 日前-主起草单位完成统一样品准备、试验准备工作；

2）2022 年 3 月 31 日前，主起草单位实验报告，并将试验报告和样品发给各验证单位；

3）2022 年 5 月 31 日前，验证单位完成验证工作，将验证报告返回给主起草单位；主起草单位进行数据统计，形成标准征求意见

稿。

4）2022 年 7 月 15 日前-召开标准预审会（具体时间根据标委会安排）；

5）2022 年 8 月 15 日前，根据预审会意见和征求意见，进行补充实验，完善标准文本，形成送审稿。

6）2022 年 11 月 30 日前-召开标准审定会（具体时间根据标委会安排）。

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

本标准为修订标准，原国家标准GB/T 6150.12-2008《钨精矿化学分析方法 二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法》从2008年发布至今已运行10余年，对钨精矿行业起到了积极的作用，但随着近年来原生钨精矿产量减少，人工合成白钨精矿和钼精矿生产过程中副产品高磷高钼钨精矿产量逐年增加，导致钨精矿化学成分发生了较大的变化。特别是高磷高钼钨精矿由于磷元素存在导致在酸性条件下三氧化钨沉淀率下降，原标准中采用的检测方法硅钼蓝分光光度法试料以焦硫酸钾熔融，用草酸一盐酸混合溶液浸取，大部分杂质进入溶液而与二氧化硅分离，但分离的溶液中硅也有少量溶解而损失，这可能对低含量二氧化硅的测试结果影响较大，重量法测试白钨矿采用焦硫酸钾熔融，用先氨水浸取后再用草酸一盐酸溶液浸取，大部分杂质进入溶液而与二氧化硅分离，但是少量草酸钙沉淀也可能夹杂在二氧化硅中，致使测定结果出现偏差，这一分离步骤不易掌握，在多年使用过程中诸多单位反映测试结果不稳定，甚至存在一定差异，原方法存在一定缺陷，不能满足该类产品的检测要求。本项目拟对GB/T 6150.12-2008《钨精矿化学分析方法 二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法》标准进行修订。修订的主要工作为硅钼蓝分光光度法：主要对样品的溶解方式进行技术调整，“试料用氢氧化钠和过氧化钠熔解，用硫酸浸取，加入高锰酸钾氧化钨成钨酸，过滤后使硅进入溶液与钨分离；修改了“硅钼兰分光光度法”的硅钼黄的还原显色条件，由加入草酸一硫酸一抗坏血酸混合溶液修改为加入草酸消除磷、砷等元素的于扰，用硫酸亚铁铵将硅钼黄还原为硅钼蓝，以缩短还原等待时间；扩大检测范围，由测定范围：0.50%～3.00 %修改为0.50%～10.00 %”，简化试验流程，节省试剂，提高效率。可进一步完善钨精矿化学分析方法的标准体系。

本标准确定的方法原理为：试料用氢氧化钠或氢氧化钠+过氧化钠熔解，用硫酸浸取，加入高锰酸钾氧化钨成钨酸，过滤后使硅进入溶液与钨分离，然后在稀硫酸介质中使硅与钼酸铵形成硅钼黄杂多酸，加入草酸消除磷、砷等元素的于扰，用硫酸亚铁铵将硅钼黄还原为硅钼蓝，于分光光度计波长660 nm处测。

（二）主要试验和验证情况分析

1. 样品的溶解

1.1 样品熔解熔剂和熔解时间试验

钨矿中二氧化硅的测定常用的熔剂有碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、过氧化钠、碳酸钠-过氧化钠、氢氧化钠-过氧化钠等。由于碳酸盐熔点高，一般需900℃方能使硅矿物熔解，过氧化钠分解效率较高，但仅使用此试剂时对坩埚腐蚀性较大，因此常采用氢氧化钠-过氧化钠（4：1）等熔解试样。

称取1#和3#试样0.25g，分别加入5g氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钠-过氧化钠（4：1）、碳酸钠-过氧化钠以下按照分析方法进行。结果见表1。

表1 样品溶解熔剂试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 熔剂 | 5g氢氧化钠 | 5g氢氧化钾 | 5g氢氧化钠-过氧化钠（4：1） | 5g碳酸钠-过氧化钠（2：3） |
| 1# | 750℃暗红后约12min试料熔解完全 | 750℃暗红后约15min试料熔解完全 | 750℃暗红后约8min试料熔解完全 | 900℃暗红后约5min试料熔解完全 |
| 3# | 750℃暗红后约12min试料熔解完全 | 750℃暗红后约16min试料熔解完全 | 750℃暗红后约8min试料熔解完全 | 900℃暗红后约5min试料熔解完全 |

从表1可以看出上述熔剂在一定时间均可将试料分解完全，氢氧化钾是片状不好与试料混匀，碳酸钠-过氧化钠（2：3）、氢氧化钠-过氧化钠（4：1）对坩埚有一定的腐蚀，使镍进入测试液，产生一定空白，综合考虑采用5g氢氧化钠暗红后约15min熔解试料。

1.2 试料倍比试验

分别称取不同质量的3#样品于30mL镍坩埚中，加入 4 g 氢氧化钠，与试料混匀，再覆盖 1 g氢氧化钠，以下按分析方法进行。结果见表2。

表2 试料倍比试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 称样量*m*/g | 0.10 | 0.20 | 0.30 | 0.40 |
| 试料熔解情况 | 试料熔解红色透亮分解完全 | 试料熔解红色透亮分解完全 | 试料熔解红色透亮分解完全 | 试料熔解红色透亮分解完全 |

从表2可以看出，称取0.40g以下量的3#试样用5g氢氧化钠暗红后约15min熔解试料，试料溶解能完全，样品分解情况满足试验。

1.3高锰酸钾溶液加入量

滴加高锰酸钾溶液氧化使硅酸离子全部转化成正硅酸离子，高锰酸钾溶液加入量不够，氧化不完全硅酸离子不能全部转化成正硅酸离子，会使测试结果偏低，分别称取3#试样0.25g，以下按分析方法进行。结果见表3。

表3高锰酸钾溶液加入量试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 高锰酸钾溶液过量体积*V*/mL | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Si质量分数*%* | 3.96 | 4.02 | 4.11 | 4.10 | 4.13 |

由表3可知，试验加人高锰酸钾溶液至生成二氧化锰沉淀后过量3 mL。

2. 测定波长的选择

 在钼蓝分光光度法测定硅时波长大多采用650nm～810nm。 用200.00ug二氧化硅进行显色，在400nm到810nm波长处进行扫描。在这个范围中随着波长的增加吸光度值也在增加。由于本方法测定上限较高，结合文献综合考虑本方法选择660nm为测定波长。

3. 显色条件的选择

3.1 显色酸度的选择

在200.00μg二氧化硅中分别加入不同量的硫酸（1+9），以下按分析方法进行，结果见表4。

表4 H2SO4(1+9)用量试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| H2SO4(1+9)加入体积/mL | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 |
| 吸光度 | 0.260 | 0.279 | 0.285 | 0.276 | 0.257 |

从表4可以看出，加入2mL硫酸（1+9）结果最佳。

3.2 钼酸铵用量的选择

分别称取3#试样0.25g，以下按分析方法进行，分别加入不同量的钼酸铵溶液（100g/L），进行测定。结果见表5。

表5 钼酸铵用量试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 钼酸铵溶液体积 V/mL | 2 | 3 | 5 | 10 | 15 |
| 3# Si/% | 3.51 | 4.03 | 4.10 | 4.06 | 4.12 |

从表5可以看出，加入5mL以上钼酸铵溶液（100g/L），显色完全，综合考虑本方法选择5mL。

3.3 加入钼酸铵溶液后放置时间的选择

在200.00μg二氧化硅中加入加人1滴对硝基苯酚溶液（1.2.13），用氨水（1.2.6）和硫酸（1.2.7）调至溶液黄色恰好褪去，加2mL硫酸（1.2.7）、加8 mL乙醇（1.2.2）、 5 mL钼酸铵溶液（1.2.8），放置不同的时间；以下按分析方法进行测定。结果见表6。

表6 加入钼酸铵溶液后放置时间试验

|  |  |
| --- | --- |
| 名称 | 加入钼酸铵溶液后放置时间 *t*/min |
| 5 | 10 | 20 | 30 |
| 吸光度 | 0.261 | 0.284 | 0.287 | 0.285 |

从表6可以看出，加入钼酸铵溶液（100g/L）后放置10min后，显色均完全。综合考虑本方法选择15min。

3.4 还原剂用量的选择

分别称取3#试样0.25g，以下按分析方法进行，分别加入不同量的硫酸亚铁铵溶液（60 g/L），进行测定。结果见表7。

表7 还原剂用量试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫酸亚铁铵溶液体积 V/mL | 1 | 3 | 5 | 10 |
| 3# Si/% | 2.58 | 4.02 | 4.13 | 4.09 |

从表7可以看出，加入5mL以上硫酸亚铁铵溶液（60 g/L），还原均完全。综合考虑本方法选择5mL。

3.5 加入还原剂后放置时间的选择

分别移取200.00μg二氧化硅于100mL容量瓶中，加20 mL水，人1滴对硝基苯酚溶液（1.2.13），以下按分析方法进行，显色后放置不同时间测定溶液吸光度，结果见表8。

表8 加入还原剂后放置时间试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入还原剂后放置时间*t*/min | 5 | 10 | 20 | 30 |
| 吸光度 | 0.281 | 0.284 | 0.286 | 0.284 |

从表8可以看出，加入还原剂后放置10min以上，结果均可。综合考虑本方法选择放置10min后进行比色测定。

4. 标准曲线的绘制

分别移取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、二氧化硅标准溶液（1.2.12）于一组100 mL容量瓶中，加20 mL水，按实验操作方法进行标准曲线的绘制，曲线的相关系数大于0.999，能满足分析测定的需要。

表9 标准曲线标准与吸光值的关系

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 移取二氧化硅量/μg | 0 | 50.00 | 100.00 | 200.00 | 300.00 | 400.00 | 500.00 |
| 吸光值 | 0.013 | 0.086 | 0.154 | 0.301 | 0.434 | 0.577 | 0.731 |
| 相关系数：0.9999 波长660nm 1cm 比色皿 |

图1 标准曲线标准与吸光值的关系



1. 方法比对试验

分别称取4个试样0.25g，以下按分析方法进行比色测定。同时对这4个试样分别称取0.10g置于于30mL镍坩埚中，加入 4 g 氢氧化钠，与试料混匀，再覆盖 1 g氢氧化钠，在电炉上脱水后放至750 ℃马弗炉中熔融至暗红后，保持约 15 min至试料熔解完全，浸取酸化后适当稀释后采用三台不同型号的等离子发射光谱仪测定，测试结果见表10.

表10 方法比对试验

|  |  |
| --- | --- |
| 测定方法 | SiO2质量分数 w/% |
| 1# | 2# | 3# | 4# |  |
| 本比色方法 | 1.84 | 2.71 | 4.12 | 6.40 |  |
| 1.86 | 2.80 | 4.06 | 6.50 |  |
| PE8300 | 1.88 | 2.87 | 4.29 | 6.50 |  |
| 1.86 | 2.83 | 4.20 | 6.61 |  |
| ULTIMA2 | 1.85 | 2.65 | 4.11 | 6.55 |  |
| 1.84 | 2.70 | 4.08 | 6.58 |  |
| ICAP7400 | 1.84 | 2.83 | 4.13 | 6.49 |  |
| 1.87 | 2.80 | 4.09 | 6.55 |  |

从表10可以看出，比色方法和三台不同型号的等离子发射光谱仪测定的二氧化硅的结果相近，测试结果满足样品要求。

6. 溶液中共存离子的影响

在自然界中钨精矿主要赋存状态为钨锰铁的钨酸钙矿，除主体元素钨、锰、铁、钙外，还共存有少量锡、钼、铋、铜、铅、锌、锑、磷、砷等元素，根据这些离子在溶液中的含量，在200.0μg二氧化硅中加入3mgW，5mg Mn，2 mg Fe，1 mg Ca，100ug的锡、钼、铋、铜、铅、锌、锑，20ug的磷、砷，按照分析方法进行测定，结果显示对测定没有影响。

7. 精密度（待完善）

称取0.250g试样，按照分析方法对5个试样独立进行11次试验，测定其结果见表11。

表11 精密度

|  |  |
| --- | --- |
| 测定次数 | SiO2质量分数 w/% |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 |  | 1.84 | 4.12 | 6.40 |  |
| 2 |  | 1.86 | 4.06 | 6.50 |  |
| 3 |  | 1.88 | 4.13 |  |  |
| 4 |  | 1.86 | 4.10 |  |  |
| 5 |  |  | 4.12 |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |
| 11 |  |  |  |  |  |
| 平均值/% |  |  |  |  |  |
| 标准偏差（SD） |  |  |  |  |  |
| RSD/% |  |  |  |  |  |

1. 精密度的确定依据（待完善）

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

本标准为国家标准《钨精矿化学分析方法 硅量的测定》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

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

十一、废止现行相关标准的建议

十二、其他应予说明的事项

无。