

焙烧钼精矿化学分析方法

第 5 部分

铈含量的测定

原子荧光光谱法

编

制

说

明

（送审稿）

金堆城钼业股份有限公司

2022 年 6 月

焙烧钼精矿化学分析方法

第 5 部分

铈含量的测定

原子荧光光谱法

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 5 部分：铈含量的测定 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：2020-0705T-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铈含量的方法，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。编制标准文本、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 5 部分：铈含量的测定 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。

(9) 2022 年 5 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（预审稿）提出了修改意见。

(10) 2022 年 6 月，网络工作会议会议结束之后，标准编制组根据讨论结果，对预审稿进行进一步的修改完善，形成了审定稿。

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 5 部分：铈含量的测定 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 5 部分：铈含量的测定 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 5 部分：铈含量的测定 原子荧光光谱法》（预审稿）。根据 2022 年 5 月网络工作会议专家的意见对预审稿进行修改，于 2022 年 6

月形成《焙烧钼精矿化学分析方法 第 5 部分：铈含量的测定 原子荧光光谱法》（审定稿）。

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 铈元素测定范围的确定

在确定本标准中铈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铈含量范围为不大于 0.04%，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铈元素含量的测定范围为：0.0002%~0.05%。

3.2 样品称取和分取

依据线性范围和铈的质量分数计算称样量和移取体积，使得称量、分取引入相对误差为最小。
按表 3 称取试样量，精确至 0.0001g。

表 3 样品称取和分取体积

铈的质量分数 %	试料量 g	试液总体积 mL	移取体积 mL
0.0002~0.0025	0.2	100	全量
>0.0025~0.0100	0.2	100	10
>0.0100~0.0500	0.2	100	5

3.2 载气流量的选择

载气流量会影响荧光强度，固定屏蔽气流量为 800mL/min,按试验方法，以 20ng/mL 铈标准进行载气流量试验，数据见表 4。

表 4 载气流量选择

载气流量(mL/min)	300	400	500	600
空白	56.8	73.1	48.9	46.1
荧光强度	1093.9	1445.9	627.8	521.8
净荧光值	1037.1	1372.8	578.9	475.6

表 4 数据表明，载气流量在 400mL/min 时荧光强度最大。载气流量低于 300 mL/min 时，无法使生成的氢化物迅速进入原子化器进行原子化，荧光强度变小；载气流量 600 mL/min 时，会稀释氢化物使荧光强度降低。本试验采用 400mL/min 载气流量。

3.3 屏蔽气流量的选择

氩气作为屏蔽气可以防止周围空气进入火焰，提高荧光效率。固定载气流量 400mL/min，按试验方法，以 20ng/mL 铈标准进行屏蔽气流量试验，数据见表 5。

表 5 屏蔽气流量选择

屏蔽气流量(mL/min)	700	800	900	1000
空白	58.7	58.2	68.0	63.4

荧光强度	1122.1	1170.3	1047.1	933.1
净荧光值	1063.4	1112.1	979.0	869.7

表 5 数据表明, 屏蔽气流量在 700mL/min~1000mL/min 范围内, 荧光强度稳定, 本试验采用 800mL/min 屏蔽气流量。

3.4 原子化器高度的选择

按试验方法, 以 20ng/mL 铈标准进行原子化器高度试验, 数据见表 6。

表 6 原子化器高度选择

原子化器高度(mm)	5	6	7	8	9	10
空白	149.7	157.7	167.2	148.3	140.1	134.2
荧光强度	1354.9	1517.0	1631.2	1618.4	1555.1	1481.1
净荧光值	1205.2	1359.3	1464.0	1470.1	1415.0	1346.9

表 6 数据表明, 原子化器高度在 5~10mm 时, 荧光强度稳定, 本实验选取仪器推荐使用的 8mm。

3.5 负高压的选择

按试验方法, 以 20ng/mL 铈标准进行负高压试验, 数据见表 7。

表 7 负高压选择

负高压(V)	200	230	260	280	300	320
空白	4.3	10.9	39.8	69.9	143.4	191.5
荧光强度	86.9	203.4	707.5	1152.1	2343.2	3103.8
净荧光值	82.6	192.5	667.6	1082.2	2199.8	2912.2

表 7 数据表明, 负高压在 200V~320V 范围内, 荧光强度和负高压成正比, 在满足分析的情况下, 尽量不把负高压设置过大, 以免影响光电倍增管使用寿命, 本试验采 280V~300V 负高压。

3.6 灯电流的选择

按试验方法, 以 20ng/mL 铈标准进行灯电流试验, 数据见表 8。

表 8 灯电流选择

灯电流(mA)	50	60	70	80	90	100
空白	40.2	63.1	83.9	117.1	127.8	149.6
荧光强度	714.2	923.1	1138.2	1360.5	1513.2	1682.6
净荧光值	674.0	860.0	1054.3	1243.4	1385.4	1533.0

表 8 数据表明, 灯电流在 50mA~100mA 范围内, 荧光强度和灯电流成正比, 在满足分析的情况下, 尽量不把灯电流设置过大, 以免影响灯的使用寿命, 本试验采用 70mA~90mA 灯电流。

3.7 溶样方法的选择

焙烧钼精矿主要成分为氧化钼。氧化钼易溶于氨水和氢氧化钠, 也溶解于 HCl+HNO₃ 体系。钼易被 H₂O₂ 氧化而溶解。所以本实验选用了“HCl+HNO₃”、“NH₃•H₂O+H₂O₂+HCl+HNO₃”、“NH₃•H₂O+HCl”三种溶样方法溶解 1#焙烧钼精矿样品, 在选定的仪器条件下测定铈的含量, 测定结果见表 9。

表 9 溶样条件的选择

样品溶解方法	溶解步骤	1#样品测定值 ng/mL
HCl+HNO ₃	称取 0.2g 样品置于 150mL 烧杯中, 加入 15mL HCl, 5mL HNO ₃ , 盖表面皿, 置于电热板上, 于 200~300℃加热至溶液稳定, 取下冷却至室温, 用水冲洗表面皿及烧杯壁, 转移至 100mL	3.44

	容量瓶中。	
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{HNO}_3$	称取 0.2g 试样于 150mL 烧杯中，加入 10mL 水，加入 1mL 氨水，置于电热板上，在 200℃~300℃ 加热溶解或者溶液不再继续反应，取下冷却至室温，缓慢加入 2mL 过氧化氢，加热煮沸 1 分钟~2 分钟，取下冷却至室温，加入 10mL 盐酸，加热煮沸至清亮，取下冷却至室温，加入 1mL 硝酸，转移至 100mL 容量瓶中，	3.48
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	称取 0.2g 试样于 150mL 烧杯中，加入 10mL 水，加入 1mL 氨水，置于电热板上，在 200℃~300℃ 加热溶解或者溶液不再继续反应，取下冷却至室温，加入 10mL 盐酸，加热煮沸至清亮，取下冷却至室温，转移至 100mL 容量瓶中，	3.07

从表 9 可以看出，“ $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ ”、“ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{HNO}_3$ ”溶解方式测定同一样品的测定值没有显著性差异，“ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ ”溶解后测定结果偏低。但是，“ $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ ”溶解方式释放大量的氮氧化合物，对环境不友好。因此，综合考虑，本实验选择了 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{HNO}_3$ 低温溶解样品，经过煮沸排除 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O_2 对测定结果的干扰，得到了较好的结果，同时也保证了氢化物发生所需的酸度。

因本方法采用了干过滤操作，因此将干过滤操作得到的滤渣彻底溶解后采用原子荧光光谱法测定锑含量为负值（荧光强度小于等于空白溶液强度），结果远远小于 0.00001%，对测定结果没有显著性干扰，过滤的滤渣不含有锑，对测定结果没有影响。

为了进一步验证干过滤操作得到的滤渣对测定结果的影响，开展了过滤渣试验：称取 0.2 克 6#样品，采用本标准方法溶解，定容至 100mL，干过滤。过滤渣加入硝酸 5mL，氢氟酸 5mL 溶解，转移至 100mL 塑料容量瓶，加入内标，定容至 100mL，采用 ICP-MS 测定滤渣中锑含量，测定值远远小于 0.00001%，。6#样品采用本标准方法测定锑含量为 0.0011%，滤渣中锑含量占比远远小于等于 0.9%。对测定结果没有显著影响。因此，本实验采用本标准方法的干过滤操作得到澄清的待测溶液可以进行锑含量的准确测定。

3.8 NaBH_4 浓度的优化

NaBH_4 在体系中作为还原剂，对方法的灵敏度、准确度和稳定性有很大影响。浓度过高，与酸产生大量的 H_2 不仅稀释了氢化物的浓度，而且还会使噪声增大，过低则使火焰不稳定，氢化物也难以形成。在扣除空白后测定 NaBH_4 浓度对 10ng/mL 锑的荧光强度的影响结果见表 10。表 10 表明，锑的荧光强度随着 NaBH_4 浓度的增大而升高，锑在 NaBH_4 浓度为 2.0%（W/V）以后减小，因此，测定钼中的锑选择浓度为 2.0%（W/V）的 NaBH_4 的溶液作为还原剂。

表 10 NaBH_4 浓度对锑荧光强度的影响

NaBH_4 浓度/%（W/V）	0.5	1.5	2.0	2.5
荧光强度	588.8	1183.1	1290.2	988.2

3.9 氨水用量选择

在溶解样品中，使用了氨水作为溶解试剂。因此，本实验称取 1#焙烧钼精矿样品 0.2g，在溶解过程中加入不同体积的氨水，其他试剂加入量不变，测定其浓度，结果见表 11。

表 11 氨水用量的选择

氨水加入量/mL	样品测定值/(ng/mL)
0.5	溶解不彻底
1	3.36
2	3.38

3	3.44
5	3.48

从表11可以看出：称取0.2g焙烧钼精矿样品，加入1mL–5mL氨水溶解同一样品测定结果基本没有明显变化。因此，本实验选择0.2g样品溶解时加入1mL氨水。

3.10 过氧化氢用量选择

在溶解样品中，使用了过氧化氢作为溶解钼的试剂。因此，本实验称取1#焙烧钼精矿样品0.2g，在溶解过程中加入不同体积的过氧化氢，其他试剂加入量不变，测定其浓度，结果见表12。

表12 过氧化氢用量选择

过氧化氢加入量/mL	样品测定值/(ng/mL)
1	3.35
2	3.37
3	3.33
5	3.36

从表12可以看出：称取0.2g焙烧钼精矿样品，加入大于1mL过氧化氢时，测定结果没有明显变化。因此，本实验选择0.2g样品溶解时加入1mL过氧化氢。

3.11 盐酸用量选择

在溶解样品中，使用了盐酸作为酸性介质。因此，本实验称取1#焙烧钼精矿样品0.2g，在溶解过程中加入不同体积的盐酸，其他试剂加入量不变，测定其浓度，结果见表12。

表13 盐酸用量选择

盐酸加入量/mL	样品测定值/(ng/mL)
5	3.09
8	3.34
10	3.35
15	3.21

从表13可以看出：称取0.2g焙烧钼精矿样品，测定值随着盐酸介质的增大而变大，当盐酸加入量大于10mL时，测定结果趋于平稳或者有下降的趋势。因此，本实验选择0.2g样品溶解时加入10mL盐酸介质。

3.12 硝酸用量选择

在溶解样品中，使用了硝酸作为钼离子的酸性阴离子介质。因此，本实验称取1#焙烧钼精矿样品0.2g，在溶解过程中加入不同体积的硝酸，其他试剂加入量不变，测定其浓度，结果见表14。

表14 硝酸用量选择

硝酸加入量/mL	样品测定值/(ng/mL)
0.5	1.92
1	4.70
2	3.35
3	3.69
5	3.91

从表14可以看出：称取0.2g焙烧钼精矿样品，测定值随着硝酸介质的增大而变大，当硝酸加入量大于1mL时，测定结果最大，之后趋于平稳。因此，本实验选择0.2g样品溶解时加入1mL硝酸介质。

3.13 基体影响

基体是指分析样品的主体组分。基体对预测组分的影响成为基体效应。本实验采用标准加入法来验证基体干扰。第一组：分别移取 1.35mL 50mg/mL 钼基体溶液至 5 个 100mL 容量瓶中，分别移取加入 0mL、0.5mL、1.0mL、2mL、5mL 钼标准溶液（1mg/L），加入 10mL 盐酸、1mL 硝酸，用水定容。第二组：分别移取 0mL、0.5mL、1.0mL、2mL、5mL 钼标准溶液（1mg/L）至 5 个 100mL 容量瓶中，加入 10mL 盐

酸、1mL 硝酸，用水定容。在仪器选定参数下测定加入两组溶液中铈的浓度，结果见图 1。

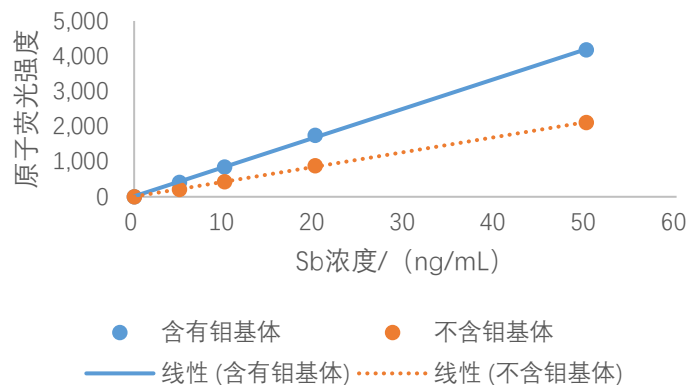


图 1 基体对铈的影响

图 1 结果表明，钼基体对铈的测定有一定的干扰，存在基体效应，基体产生了增敏效应，影响测定结果，但是影响不是太大，因此可以采用基体匹配的方法来消除基体效应。

3.14 共存离子的干扰

根据焙烧钼精矿中可能存在元素含量的上限和分析中可能引入的其它杂质离子，在含有基体的 20ng/mL 铈标准溶液中，分别加入一定浓度的共存元素 Al、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、V、Ti、Zn，在选定条件下测定 20ng/mL 铈的含量，结果见表 15。实验表明，上述共存元素对铈基本不产生干扰。

表 15 共存离子对铈荧光强度的影响

元素	含量 / (ng/mL)	铈测定值 / (ng/mL)	元素	含量 / (ng/mL)	铈测定值 / (ng/mL)
Si	20	20.45	Mg	20	20.82
Cu	10	20.98	Fe	20	21.12
Pb	10	20.87	Na	10	20.14
Bi	10	20.92	Ni	50	20.72
Zn	10	20.68	K	20	21.06
Ca	20	20.28	Al	10	21.35

3.15 工作曲线及检出限

在选定的实验条件下，氢化物发生—原子荧光光谱法测定焙烧钼精矿中铈的工作曲线、线性范围、回归方程、相关系数见表16、图2，检出限见表17。其中检出限是测定空白溶液11次，根据3倍标准偏差计算的方法检出限为0.079ng/mL。

表16 工作曲线、回归方程和相关系数

元素	线性范围 ng/mL	回归方程	相关系数 r
铈	0~80	y=83.613x+6.5855	0.9999

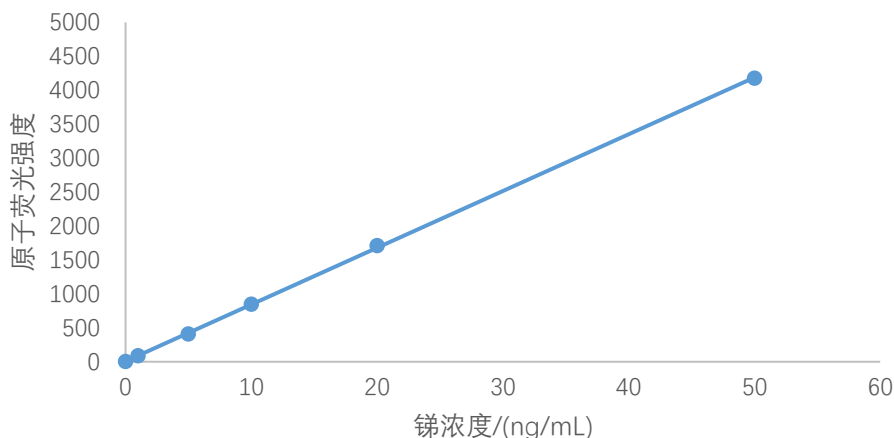


图 2 原子荧光测定锑的工作曲线

表17检出限

空白溶液测定值 ng/mL	标准偏差 ng/mL	检出限 ng/mL
0.5002 0.5075 0.4903 0.4941 0.4827 0.5034 0.5010 0.4976 0.4973 0.4872 0.4099 0.5082	0.026	0.079

3.16 方法精密度

选择均匀性满足分析要求 6 个水平的焙烧钼精矿样品作为方法精密度实验样品。

现有样品无法形成锑元素的含量梯度。因此，本实验向焙烧钼精矿 1#样品中加入一定量锑元素的方法合成 7#(模拟样)、8#(模拟样)。

7#(模拟样)：称取 1#样品 0.2000g，加入 20 μ g 锑，定容体积 100mL，分取体积 10mL，分取液定容体积 100mL；

8#(模拟样)：称取 1#样品 0.2000g，加入 100 μ g 锑，定容体积 100mL，分取体积 5mL，分取液定容体积 100mL。

按方法对 6 个焙烧钼精矿样品、两个模拟样测定 11 次进行精密度试验，结果见表 18。

表 18 方法精密度

样品编号	测定结果 %	平均值 %	标准偏差	相对标准偏差 %
1#	0.00018 0.00017 0.00017 0.00017 0.00019 0.00017 0.00017 0.00017 0.00017 0.00018 0.00017	0.00017	0.000006	3.2
2#	0.00049 0.00048 0.00048 0.00049 0.00044 0.00050 0.00051 0.00049 0.00049 0.00050 0.00049	0.00049	0.000019	4.0
3#	0.00066 0.00069 0.00065 0.00064 0.00065 0.00070 0.00070 0.00065 0.00065 0.00065 0.00064	0.00066	0.000023	3.5
4#	0.0057 0.0056 0.0060 0.0057 0.0059 0.0057 0.0057 0.0057 0.0056 0.0060 0.0057	0.0058	0.00014	2.5
5#	0.00065 0.00065 0.00064 0.00064 0.00060 0.00064 0.00063 0.00069 0.00064 0.00064 0.00064	0.00064	0.000020	3.2
6#	0.0012 0.0012 0.0011 0.0011 0.0010 0.0011 0.0011 0.0010 0.0011 0.0012 0.0011	0.0011	0.000045	4.0

7#	0.0100、0.0098、0.0107、0.0099、 0.0101、0.0099、0.0096、0.0096、 0.0098、0.0108、0.0102	0.0100	0.0004	3.9
8#	0.0494、0.0493、0.0500、0.0497、 0.0494、0.0517、0.0503、0.0493、 0.0493、 0.0497、0.0506	0.0499	0.0007	1.5

数据表明，精密度(RSD)小于5%，满足分析要求。

3.17 方法准确度

按方法对5个焙烧钼精矿样品进行溶解，并加入一定量的的铈标准溶液，测定其结果，测定结果和回收率见表19。

表19 方法回收率

样品	称样量 g	定容体积 mL	原含量 ng/mL	铈加标量 ng/mL	铈测得量 ng/mL	回收率 %
1#	0.2	100	3.46	5	8.909	109.0
2#	0.2	100	9.72	5	14.940	104.4
5#	0.2	100	12.86	10	22.773	99.2
5#	0.2	100	12.86	20	32.581	98.6
6#	0.2	100	22.22	20	42.618	102.0

数据表明，加标回收率在94.2~109.4%之间，满足分析要求。

3.18 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6个水平样品中铈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20 焙烧钼精矿中铈含量数据结果统计

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	$\bar{x}$	0.0002	0.0001	0.0002
	RSD	3.9	3.3	11.6
水平2	$\bar{x}$	0.0006	0.0006	0.0006
	RSD	3.3	4.4	4.1
水平3	$\bar{x}$	0.0011	0.0011	0.0010
	RSD	6.3	5.7	4.3
水平4	$\bar{x}$	0.010	0.010	0.010
	RSD	4.0	4.2	2.8
水平5	$\bar{x}$	0.0058	0.0057	0.0056
	RSD	2.5	4.1	2.8
水平6	$\bar{x}$	0.050	0.050	0.050
	RSD	1.5	1.3	0.5

3.19 重复性

重复性是根据参编单位精密度数据计算所得。精密度数据是由验证单位对铈含量的不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的铈含量在重复性条件下独立测定 11 次。在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 21 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 21 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 21 重复性限

$w_{\text{Sb}}/\%$	0.0002	0.0006	0.0011	0.0057	0.010	0.050
$r/\%$	0.00004	0.0001	0.0002	0.0005	0.001	0.001

3. 20 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 22 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 22 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 22 再现性限

$w_{\text{Sb}}/\%$	0.0002	0.0006	0.001	0.006	0.010	0.050
$R/\%$	0.0001	0.0002	0.0003	0.0006	0.001	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控制在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铈元素含量的测定，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 6 月