

202X-XX-XX实施

202X-XX-XX发布

钨精矿化学分析方法

第15部分：铋含量的测定

氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子

吸收光谱法

Methods for chemical analysis of tungsten concentrates —

Part 15：Determination of bismuth content —

Hydride generation atomic fluorescence spectrometry

and flame atomic absorption spectrometry

（送审稿）

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

CCS H 14

C

GB/T 6150.15-202X

代替GB/T 6150.15-2008

**国家标准化管理委员会**

**国家市场监督管理总局**

发布

前  言

本文件按照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》的规定起草。

本文件是GB/T 6150《钨精矿化学分析方法》的第15部分。GB/T 6150已经发布了以下部分：

——第1部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法；

——第2部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第3部分：磷量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第4部分：硫量的测定 高频感应红外吸收法和燃烧-碘量法；

——钙量的测定 EDTA容量法和火焰原子吸收光谱法；

——第6部分：湿存水量的测定 重量法；

——钽铌量的测定 等离子体发射光谱法和分光光度法；

——第8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——铜量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第10部分：铅量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法；

——锌量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第12部分：二氧化硅量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法；

——第13部分：砷含量的测定 原子荧光光谱法和DDTC－Ag分光光度法；

——锰量的测定 硫酸亚铁铵容量法和火焰原子吸收光谱法；

——第15部分：铋量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法；

——铁量的测定 磺基水杨酸分光光度法；

——第17部分：锑含量的测定 原子荧光光谱法。

本文件代替GB/T 6150.15-2008《钨精矿化学分析方法 铋含量的测定 火焰原子吸收光谱法》，与GB/T 6150.15-2008相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a）更改了方法的测定范围，测定范围由0.010%～0.30%更改为0.0010%～0.50%（见第1章）；

b）增加了“规范性引用文件”（见第2章）。

c）增加了“术语和定义”（见第3章）。

d）增加了检测方法氢化物发生原子荧光光谱法（见第4章，2008年版的第1章）。

e）修改了火焰原子吸收法的称样量，由原来的“按表1称取0.30g～0.50g”调整为“称取0.2 g～0.3g试样，精确至0.000 1g”（见5.5.1，2008年版的6.1）。

f）将允许差更改为再现性（见4.7.3、5.7.3，2008年版的8.2）。

g）增加了试验报告条款（见第6章）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本文件起草单位：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、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、紫金铜业有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、铜陵有色金属集团控股有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、北矿检测技术股份有限公司、湖北绿钨资源循环有限公司

本文件主要起草人：谢玲君、张文星、肖娟、石象、张小燕、张碧兰、温智敏、罗燕生、廖彬玲、

陈晓冬、罗小兵、谢辉、李展鹏、汪光鑫、刘鸿、严鹏、宋艳梅、胡瑞芬、曾慕知、史博洋、陈涛、逯孟丽、冯浩

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——1985年首次发布为GB 6150.15-85，2008年第一次修订为GB/T 6150.15-2008；

——本次为第二次修订。

引  言

钨精矿是一种重要的战略资源，以其作为重要工业原料生产的钨及钨合金，由于具有高熔点、高比重、高硬度的特点，广泛应用于机械加工、冶金、采矿、电子电讯、建筑工业、兵器工业、航空航天等领域。GB/T 6150旨在通过实验研究建立一套完整、切实可行、且适应于钨精矿产品生产和贸易需求的化学成分分析的方法标准。限于文件篇幅、使用需求、适用范围以及各分析方法之间的技术独立性等方面原因，GB/T 6150拟由20个部分组成。

——第1部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法。

——第2部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法。

——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。

——第4部分：硫含量的测定 高频-红外吸收法和燃烧-碘量法。

——第5部分：钙含量的测定 EDTA容量法和火焰原子吸收光谱法。

——第6部分：湿存水含量的测定 重量法。

——第7部分：钽铌量的测定 等离子体发射光谱法和分光光度法。

——第8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法。

——第9部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法。

——第10部分：铅量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法。

——第11部分：锌量的测定 火焰原子吸收光谱法。

——第12部分：二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法。

——第13部分：砷含量的测定 原子荧光光谱法和DDTC-Ag分光光度法。

——第14部分：锰量的测定 硫酸亚铁铵容量法和火焰原子吸收光谱法。

——第15部分：铋量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法。

——第16部分：铁量的测定 磺基水杨酸分光光度法。

——第17部分：锑含量的测定 原子荧光光谱法。

——第18部分：钡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

——第19部分：氟含量的测定 离子选择电极法。

——第20部分：汞含量的测定 催化热解–冷原子吸收分光光度法。

钨精矿化学分析方法序列标准化文件主要依据钨精矿产品标准中技术指标而起草。自1985年以来，GB/T6150.15先后发布了2个版本，其中GB/T6150.15-2008发布实施已十余年，期间其适用的产品标准已于2015年进行了一次修订（YS/T 231-2015），各项技术指标都有了新的变化，钨行业上下游客户对产品检测的也有了新的要求，分析检测技术也有了发展和进步，国家对各行业的环保也有了进一步的严格要求。鉴于此，确有必要对GB/T6150.15-2008进行修订，确保标准适应行业变化和市场需求。

通过对现有标准中的分析方法进行改进、变更，以新的检测仪器进行替代或拓展检测范围，是保持分析方法标准适应性的主要方式。本次修订采用氢化物原子荧光光谱法替代原子吸收光谱法，使得方法检测下限更低，可以增加本文件的适用性，从而提高标准的采标率，更好的服务和促进生产、贸易及应用需求。

钨精矿化学分析方法

第15部分：铋含量的测定

氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1. 范围

本文件规定了钨精矿中铋含量的测定方法。

本文件适用于钨精矿中铋含量的测定，共包含两个方法，方法一：氢化物发生原子荧光光谱法，测定范围：0.001 %～0.30 %，方法二：火焰原子吸收光谱法，测定范围：0.050 %～0.50 %，当测定范围有重叠时，以方法二为仲裁方法。

1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语

1. 术语和定义

GB/T 17433 界定的术语和定义适用于本文件。

1. 方法一：氢化物发生原子荧光光谱法

4.1　原理

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，用硫脲-抗坏血酸做掩蔽剂，在氢化物发生器中，铋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。

4.2　试剂或材料

除另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

4.2.1 水，GB/T 6682,二级。

4.2.2　盐酸（ρ=l.19g/mL，优级纯）。

4.2.3　硝酸（ρ=l.44 g/mL，优级纯，）。

4.2.4　高氯酸（ρ=l.67 g/mL，优级纯）。

4.2.5　盐酸（1+1）。

4.2.6　硫脲-抗坏血酸预溶液：100 g/L硫脲溶液与100 g/L抗坏血酸溶液等体积混合，用时现配。

4.2.7　硼氢化钾溶液：称取1.00 g 氢氧化钾溶于100 mL水中，搅拌溶解后，加入10.00 g硼氢化钾搅拌溶解，以水稀至500 mL，混匀。此溶液硼氢化钾浓度为20 g/L，氢氧化钾浓度为2 g/L。用时现配。

4.2.8　铋标准贮存溶液：采用国内外可以量值溯源的有证溶液配制成1 mL含100 μg铋的贮存溶液或称取0.100 0 g金属铋[*w*(Bi)≥99.99 %于300 mL烧杯中，加10 mL 硝酸（4.2.3），盖上表面皿，低温加热至溶解完全，微沸驱除氮的氧化物，冷却，移入1 000 mL容量瓶中。此溶液1 mL含100 μg铋。

4.2.9　铋标准溶液A: 移取5.00 mL铋标准贮存溶液（4.2.8）溶液于100 mL容量瓶中，加入5 mL盐酸（4.2.2），以水稀释至刻度。此溶液1 mL含5 μg铋。。

4.2.10　铋标准溶液B: 移取10.00 mL铋标准贮存溶液（4.2.9）溶液于100 mL容量瓶中，加入5 mL盐酸（4.2.2），以水稀释至刻度。此溶液1 mL含0.5 μg铋。

4.2.11 氩气（体积分数>99.99%）。

4.2.12　盐酸溶液（5+95）。

4.3　仪器设备

4.3.1　氢化物发生原子荧光光谱仪。在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标的原子荧光光谱仪均可使用：

——检出限：不大于1 ng∕mL；

——工作曲线线性：将工作曲线浓度等分成五段，最高段的荧光强度差值与最低段的荧光强度差值的比应不小于0.90；

——精密度：最高浓度标准溶液荧光强度及“零”浓度溶液荧光强度相对于最高浓度标准溶液荧光强度平均值的变异系数应分别不大于5.0％和1.0％。

4.3.2　铋原子荧光专用灯。

4.4 样品

4.4.1　样品粒度小于0.074 mm。

4.4.2　样品预先在105 ℃～110 ℃烘2 h，置于干燥器中冷却至室温。

4.5　试验步骤

4.5.1　试料

称取0.10 g样品，精确至0.000 1 g。

4.5.2　平行测定

平行做两份试验，取其平均值。。

4.5.3　空白试验

随同试料（4.5.1）进行空白试验。

4.5.4　分析试液的制备

4.5.4.1将试料（4.5.1）置于250 mL烧杯中，用水湿润，加入30 mL盐酸（4.2.2），置于沸水浴加热50 min，取下冷却，加入15 mL硝酸（4.2.3），2 mL高氯酸（4.2.4），加热至冒浓白烟至体积约为1 mL，取下冷却，用水洗表面皿和杯壁，加5 mL盐酸（4.2.5），煮沸使可溶性盐类溶解，冷却后移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

4.5.4.2按表1移取一定体积的澄清或干过滤试液（4.5.4.1）于100 mL容量瓶中，加入5 mL硫脲-抗坏血酸溶液（4.2.5）、10 mL盐酸（4.2.1），以水稀释至刻度，混匀，待测。

表1 试液移取体积

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 铋的质量分数（%） | 移取试液体积（mL） | 测定体积（mL） |
| 0.0010～0.010 | 20.00 | 100 |
| >0.010～0.10 | 10.00 | 100 |
| >0.10～0.20 | 5.00 | 100 |
| >0.20～0.30 | 2.00 | 100 |

4.5.5　系列标准溶液的配制

分别移取0.00 mL、1.00 mL、2.00mL、5.00mL、10.00mL、20.00 mL铋标准溶液（4.2.9）于6个100 mL的容量瓶中，各加入5.0 mL硫脲-抗坏血酸溶液（4.2.5）、15mL盐酸（4.2.1），以水稀释至刻度，混匀，待测。

4.5.6　测定

将空白试液（4.5.3）、分析试液（4.5.4.2）、系列标准溶液（4.5.5）依次以盐酸溶液（4.2.11）为载流、硼氢化钾溶液（4.2.6）为还原剂在原子荧光光谱仪上测定其荧光强度。以系列标准溶液的铋浓度为横坐标，对应的荧光强度为纵坐标绘制工作曲线。根据分析试液的荧光强度，从工作曲线上查出其铋的浓度。

4.6　试验数据处理

铋含量以铋的质量分数*wBi*计，按公式（1）计算：

$W \_{Bi}=\frac{\left(ρ\_{1}-ρ\_{0}\right)V\_{0}V\_{2}}{m\_{0}V\_{1}×10^{6}}×100$%………………………………（1）

式中：

*ρ*1——自工作曲线上查得分析试液中铋的质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

*ρ*0——自工作曲线上查得空白试液中铋的质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

*V*0 ——试液定容的体积，单位为毫升（mL）；

*V*2 ——试液测定的体积，单位为毫升（mL）；

*m*0 ——试料的质量，单位为克（g）；

*V*1 ——试液分取的体积，单位为毫升（mL）。

计算结果保留两位有效数字，按GB/T 8170的规定修约。

4.7　精密度

4.7.1　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2数据采用线性内插法或外延法求得。

表2 重复性限（r）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Bib/% | 0.0032 | 0.063 | 0.11 | 0.21 | 0.30 |
| *r*/% | 0.0004 | 0.006 | 0.02 | 0.02 | 0.03 |

4.7.3　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3数据采用线性内插法或外延法求得。

表3　再现性限（R）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*bI/% | 0.0032 | 0.063 | 0.11 | 0.21 | 0.30 |
| *R*/% | 0.0006 | 0.008 | 0.02 | 0.03 | 0.04 |

5 方法二：火焰原子吸收光谱法

5.1原理

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223.1nm处，以空气-乙炔火焰测量铋的吸光度，用工作曲线法计算铋的含量。

5.2试剂或材料

除另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

5.2.1 水，GB/T 6682，二级。

5.2.2 盐酸(ρ=l.19 g/mL)。

5.2.3 硝酸(ρ=l.42 g/mL)。

5.2.4 高氯酸(ρ= l.67 g/mL)。

5.2.5 硝酸溶液(1+1)。

5.2.6 铋标准贮存溶液：采用国内外可以量值溯源的有证溶液配制成1 mL含400 μg铋的贮存溶液或称取0.400 0 g金属铋[*w*(Bi)≥99.99 %于300 mL烧杯中，加25 mL 硝酸（4.2.3），盖上表面皿，低温加热至溶解完全，微沸驱除氮的氧化物，冷却，移入1 000 mL容量瓶中。此溶液1 mL含400 μg铋。

5.3仪器设备

原子吸收光谱仪，附铋空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

——特征浓度：在与测量溶液基体相一致的溶液中，铋的特征浓度应不大于0.76 μg/mL。

——精密度：用最(ρ= l.67 g/mL)高浓度的标准溶液测量10次吸光度，其标准偏差应不超过平均吸光度的1.0％；用最低浓度的标准溶液（不是“零”浓度标准溶液）测量10次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度平均吸光度的0.5％。

——工作曲线线性：将工作曲线按浓度等分成五段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比应不小于0.7。

5.4 样品

5.4.1试样粒度小于0. 074 mm。

5.4.2试样预先在105℃～110 ℃烘2 h，置于干燥器中冷却至室温。

5.5分析步骤

5.5.1试料

称取0.2～0.3 g试样，精确至0.0001g 。

5.5.2测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

5.5.3空白试验

随同试料（3.5.1）进行空白试验。

5.5.4分析试液的制备

5.5.4.1将试料（5.4.1）置于250 mL烧杯中.，用水湿润，加入50ml盐酸（5.2.1），置于沸水浴中，加热溶解50min，取下稍冷，加入20ml硝酸（5.2.2），2ml高氯酸（5.2.3），加热至冒浓白烟，取下冷却，加入5ml硝酸（5.2.2），用水洗表面皿和杯壁，煮沸使可溶性盐类溶解，冷却后，移入50ml容量瓶中，以水定容，混匀。

5.5.4.2将澄清或干过滤的试液（5.5.4.1），在原子吸收光谱仪上，于波长223.1nm，用空气-乙炔火焰，以水调零，测定试液及随同试料空白的吸光度。在工作曲线上查出相应的铋的浓度。

5.5.5工作曲线的绘制

5.5.5.1铋标准工作溶液：分别移取0.00 mL、1.00mL、2.50mL、5.00 mL、10.00mL、15.00mL、20.00 mL铋标准溶液（5.2.5）于一系列200 mL的容量瓶中，各加入10mL硝酸溶液（5.2.2），以水定容，混匀。

5.5.5.2将标准溶液（5.5.5.1）在原子吸收光谱仪上，于波长223.1nm，用空气-乙炔火焰，以水调零，测定铋的吸光度。以铋浓度为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

5.6分析结果的计算

按式(2)计算铋的质量分数*wBi*，数值以%表示：

$W \_{Bi}=\frac{\left(ρ\_{1}-ρ\_{0}\right)V\_{1}}{m\_{0}×10^{6}}×100$%*=*……………(2)

式中：

*ρ*1——试样溶液中铋的质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

*ρ*0——空白溶液中铋的质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

*ρ*0——测定试液的体积，单位为毫升(mL)；

*m*0 ——试样量，单位为克(g)。

5.7精密度

5.7.1　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，在以下给出的平均值范围内，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5数据采用线性内插法或外延法求得。测量的原始数据见附录A2。

表5 重复性限（r）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*Bi/% | 0.064 | 0.21 | 0.44 |
| *r*/% | 0.005 | 0.02 | 0.03 |

5.7.2　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，在以下给出的平均值范围内，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6数据采用线性内插法或外延法求得。

表6 再现性限（R）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *wBi*/% | 0.064 | 0.21 | 0.44 |
| *R*/% | 0.009 | 0.03 | 0.05 |

6 试验报告

试验报告应包括以下内容：

——试验对象；

——所使用的标准（包括发布或出版年号）；

——所使用的方法（如果标准中包括几个方法）；

——分析结果及其表示；

——观测到的异常现象；

——试验日期。

附 录 A

（资料性）

氢化物发生原子荧光光谱法

A.1 方法一的精密度数据是在2022年由9家试验室对磷含量的5个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磷含量在重复性条件下独立测定11次。数据统计结果见表A.1。

表A.1 氢化物发生原子荧光光谱法精密度数据统计结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 结果可接受的实验室个数 | 可接受的数据个数 | 平均值% | 重复性标准差（*Sr*） | 再现性标准差（*SR*） | 重复性限(*r*）% | 再现性限(*R*）% |
| 1 | 9 | 99 | 0.0032  | 0.0002 | 0.0002 | 0.0004 | 0.0006 |
| 2 | 9 | 99 | 0.063  | 0.002 | 0.003 | 0.006 | 0.008 |
| 3 | 9 | 99 | 0.11  | 0.005 | 0.007 | 0.02 | 0.02 |
| 4 | 9 | 99 | 0.21  | 0.007 | 0.010 | 0.02 | 0.03 |
| 5 | 9 | 99 | 0.30  | 0.008 | 0.012 | 0.03 | 0.04 |

附 录 B

（资料性）

火焰原子吸收光谱法精密度数据统计

B.1 方法二的精密度数据是在2022年由9家试验室对磷含量的3个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磷含量在重复性条件下独立测定11次。数据统计结果见表B.1。

表B.1 火焰原子吸收光谱法精密度数据统计结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 结果可接受的实验室个数 | 可接受的数据个数 | 平均值% | 重复性标准差（*Sr*） | 再现性标准差（*SR*） | 重复性限(*r*）% | 再现性限(*R*）% |
| 1 | 9 | 99 | 0.064 | 0.002 | 0.004 | 0.005 | 0.009 |
| 2 | 9 | 99 | 0.21 | 0.007 | 0.03 | 0.02 | 0.03 |
| 3 | 9 | 99 | 0.44 | 0.02 | 0.05 | 0.03 | 0.05 |

