

202X-XX-XX实施

202X-XX-XX发布

钨精矿化学分析方法

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

Methods for chemical analysis of tungsten concentrates— Part 12： Determination of silicon dioxide content–

The silicomolybdenum blue spectrophotometry and the gravimetry

（送审稿）

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

CCS H 14

GB/T 6150.12-202X

代替GB/T 6150.12-2008

发布

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

1. 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12部分。GB/T 6150已经发布了以下部分：

—GB/T 6150.1：钨精矿化学分析方法 三氧化钨量的测定 钨酸铵灼烧重量法

—GB/T 6150.2：钨精矿化学分析方法 锡量的测定 碘酸钾滴定法和氢化物原子吸收光谱法

—GB/T 6150.3：钨精矿化学分析方法 磷量的测定 磷钼黄分光光度法

—GB/T 6150.4：钨精矿化学分析方法 硫量的测定 高频红外吸收法

—GB/T 6150.5：钨精矿化学分析方法 钙量的测定 EDTA容量法和火焰原子吸收光谱法

—GB/T 6150.6：钨精矿化学分析方法 湿存水量的测定 重量法

—GB/T 6150.7：钨精矿化学分析方法 钽铌量的测定 等离子体发射光谱法和分光光度法

—GB/T 6150.8：钨精矿化学分析方法 钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法

—GB/T 6150.9：钨精矿化学分析方法 铜量的测定 火焰原子吸收光谱法

—GB/T 6150.10：钨精矿化学分析方法 铅量的测定 火焰原子吸收光谱法

—GB/T 6150.11：钨精矿化学分析方法 锌量的测定 火焰原子吸收光谱法

—GB/T 6150.12：钨精矿化学分析方法 二氧化硅量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法

—GB/T 6150.13：钨精矿化学分析方法 砷量的测定 氢化物原子吸收光谱法和DDTC－Ag分光光度法

—GB/T 6150.14：钨精矿化学分析方法 锰量的测定 硫酸亚铁铵容量法和火焰原子吸收光谱法

—GB/T 6150.15：钨精矿化学分析方法 铋量的测定 火焰原子吸收光谱法

—GB/T 6150.16：钨精矿化学分析方法 铁量的测定 磺基水杨酸分光光度法

—GB/T 6150.17：钨精矿化学分析方法 锑量的测定 氢化物原子吸收光谱法

本文件代替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》，与GB/T 6150.12-2008相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a）修改了“硅钼兰分光光度法”的测定范围，由0.50%~3.00%修改为0.50%~10.00%（见1，2008年版的1）；

b）修改了“硅钼兰分光光度法”的溶样方法，试料以焦硫酸钾熔融，修改为试在料磷酸存在下用盐酸、硝酸溶解（见4.5.4.1，2008年版的6.4.1）；

c）修改了“硅钼兰分光光度法”的二氧化硅与钨的分离条件，试料熔融后由沸热的草酸一盐酸溶液浸出熔块使钨与二氧化硅分离修改为用在磷酸存在下用盐酸、硝酸溶解，加入高氯酸冒烟使硅沉淀与钨分离（见4.5.4.1，2008年版的6.4.4）；

d）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（见4.5.4.2，2008年版的6.4.6）；

e）精密度表达方式用统计得到的再现性R替代允许差。

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： 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 、北矿检测技术有限公司 、西安汉唐分析检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、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：

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，2008年第一次修订。

——本次为第二次修订。

1. 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：二氧化硅量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法。

——第13部分：砷量的测定 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：铁含量的测定 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，先后发布了2个版本的GB/T 6150。GB/T 6150.12-2008发布实施已十余年，期间其适用的产品标准已于2015年进行了修订（YS/T 231-2015），各项技术指标有了新的变化，钨行业上下游客户对产品检测也有了新的要求，同时分析检测技术也有了发展和进步。鉴于此，确有必要对GB/T 6150.12-2008进行修订，确保标准适应行业变化和市场需求。

本文件进一步提高了标准的适用性，在提升钨精矿产品质量、促进其生产、贸易及扩大应用需求方面具有重要的意义。

钨精矿化学分析方法

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

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二氧化硅含量的测定方法。

本文件适用于钨精矿中二氧化硅含量的测定。方法1：硅钼蓝分光光度法，测定范围：0.50%～10.00 %。方法2：重量法，测定范围：3.00 %～10.00 %。

方法1和方法2重叠部分用方法1仲裁。

2 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

3 术语和定义

GB/T 17433 界定的术语和定义适用于本文件。

4 方法1：硅钼蓝分光光度法

4.1 原理

试料在磷酸存在下用盐酸、硝酸溶解，加入高氯酸冒烟使硅沉淀与钨分离，用氢氧化钠熔解沉淀，用硫酸浸取，加入高锰酸钾氧化沉淀中夹杂的钨成钨酸，过滤后使硅进入溶液与钨进一步分离，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、砷等元素的干扰，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处测量其吸光度。

4.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

4.2.1 氢氧化钠。

4.2.2 盐酸（ρ=l.19 g/mL）。

4.2.3 硝酸（ρ=l.42 g/mL）。

4.2.4 磷酸（ρ=l.69 g/mL）。

4.2.5 高氯酸（ρ=l.67 g/mL）。

4.2.6 无水乙醇。

4.2.7 过氧化氢 (质量分数，30%)。

4.2.8 硫酸 (1+1)。

4.2.9 氯化铝溶液（200 g/L）。

4.2.10 盐酸洗液（5+95）。

4.2.11 高锰酸钾溶液（100 g/L）。

4.2.12 氨水（1+1）。

4.2.13 硫酸 (1+9)。

4.2.14 钼酸铵溶液（80 g/L）。

4.2.15草酸溶液（50 g/L）。

4.2.16 硫酸亚铁铵溶液（60 g/L）：6 g硫酸亚铁铵溶于适量水中，加入10mL硫酸（1+1），用水稀释至100 mL。

4.2.17 二氧化硅标准贮存溶液：称取0.5000 g二氧化硅[*ω*SiO2≥99．95％]，置于铂坩埚中，加入 6 g无水碳酸钠，在950℃高温炉中熔融30 min，取出稍冷。放入已盛有约70 mL热水的塑料杯中浸取，洗净坩埚，冷却后移入500 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。贮存于塑料瓶中。此溶液l mL 含1mg二氧化硅。

4.2.18 二氧化硅标准溶液：移取50.00 mL二氧化硅标准贮存溶液（4.2.17）于500mL的容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 ug二氧化硅。

4.2.19 对硝基苯酚溶液（1g/L）。

4. 3 仪器设备

分光光度计。

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

按表1称取样品（4.4），精确至0.000 1 g。

表1 样品称取量

|  |  |
| --- | --- |
| 二氧化硅含量/% | 试料/g |
| 0.5 0～3.00 | 0.500 |
| ＞3.00～10.00 | 0.250 |

4.5.2 平行试验

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）做空白试验。

4.5.4 测定

4.5.4.1 将试料（4.5.1）置于200mL烧杯中，加入5 mL氯化铝溶液（4.2.9），使试料分散开，加入40 mL盐酸（4.2.2）、3 mL硝酸（4.2.3）、5 mL磷酸（4.2.4），盖上表面皿于低温电炉加热，不时摇动烧杯，保持微沸约25 min，取下稍冷，取下表面皿，加入20 mL高氯酸（4.2.5），于电炉加热至冒高氯酸烟约10 min，取下冷却，加入10 mL盐酸（4.2.2）、加入100 mL热水，加热使盐类溶解，取下稍冷，用定量慢速滤纸过滤，用盐酸洗液（4.2.10）将烧杯中的沉淀全部转移到滤纸上，并洗涤沉淀5次～8次，再用温热水洗涤沉淀3次～5次。

4.5.4.2 将滤纸和沉淀转入30 mL镍坩埚中，于高温电炉灰化，加入 5 g 氢氧化钠（4.2.1），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（中间摇动二次），取出冷却。将坩埚外部用水洗净后放入250 mL聚四氟乙烯烧杯中，加入50 mL热水、20 mL硫酸（4.2.8）浸出完全后洗出坩埚，边加热边加入高锰酸钾溶液（4.2.11）至生成二氧化锰沉淀后过量2 mL。冷却，然后滴加过氧化氢（4.2.7）使二氧化锰分解后，煮沸分解过量的过氧化氢，取下冷却后移入250 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

4.5.4.3 移取5.00mL试液（4.5.4.2 ）于100mL容量瓶中（若试液有钨酸析出需干过滤），加20 mL水，加入1滴对硝基苯酚溶液（4.2.19），用氨水（4.2.12）和硫酸（4.2.13）调至溶液黄色恰好褪去，加2 mL硫酸（4.2.13）、8 mL无水乙醇（4.2.6）、5 mL钼酸铵溶液（4.2.14），每加一种试剂均需混匀，放置15 min后，加入 10 mL草酸溶液（4.2.15），混匀后立即加入5 mL硫酸亚铁铵溶液（4.2.16），用水稀释至刻度，混匀。放置20 min。

4.5.4.4 移取部分试液（4.5.4.3）于1cm比色皿中，以空白试液（4.5.3）作参比，于分光光度计波长660 nm处，测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的二氧化硅质量。

4. 6 工作曲线的绘制

4.6.1 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（4.2.18）于一组100 mL容量瓶中，加入5.00 mL空白试液（4.5.3），加20 mL水，以下按4.5.4.3加入1滴对硝基苯酚溶液（4.2.19）操作。

4.6.2 移取部分系列标准溶液（4.6.1）于1cm吸收池中，于分光光度计波长660 nm处，以水为参比，测量其吸光度，减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度，以二氧化硅质量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

4.7 试验数据处理

二氧化硅含量以二氧化硅的质量分数 *ω*SiO2计，按公式（1）计算：

*ω*SiO2*=*

式中：

*m0* ——试料的质量，单位为克（g）；

*m1* ——从工作曲线上查得的二氧化硅质量，单位为微克（μg）；

*V*0 ——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V*1 ——分取试液体积，单位为毫升（mL）。；

计算结果表示到小数点后两位，数字修约按GB/T 8170的规定执行。

4.8 精密度

4.8.1 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，在表2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2数据采用线性内插法或外延法求得。精密度数据统计结果参见附录A。

表2 重复性限（r）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*SiO2/% | 0.88 | 1.88 | 3.54 | 5.87 | 7.83 |
| *r*/% | 0.09 | 0.19 | 0.26 | 0.37 | 0.41 |

4.8.2 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，在表3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。精密度数据统计结果参见附录A。

表3　再现性限（*R*）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*SiO2/% | 0.88 | 1.88 | 3.54 | 5.87 | 7.83 |
| *R* /% | 0.11 | 0.21 | 0.29 | 0.37 | 0.48 |

5 方法2：重量法

5.1 原理

试料以焦硫酸钾熔融，用草酸–盐酸混合溶液浸取，用氨水中和并过量，然后加盐酸控制溶液酸度，大部分杂质进入溶液而与二氧化硅分离，过滤后残渣连同滤纸在高温炉内灼烧，加氢氟酸除去硅，两次重量之差，即为二氧化硅的量。

5.2 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

5.2.1 焦硫酸钾。

5.2.2 盐酸（*ρ =* 1.19 g/mL）。

5.2.3 氨水（*ρ =* 0.88 g/mL）。

5.2.4 氢氟酸（*ρ =* 1.15 g/mL）。

5.2.5 草酸饱和溶液：称取100 g草酸，加400 mL水，加热溶解，放置过夜后使用。

5.2.6 草酸–盐酸溶液：量取 20 mL草酸饱和溶液（5.2.5），加入5mL盐酸（1＋1）、95 mL水，混匀。

5.2.7 草酸–盐酸洗液：称取10 g草酸溶解于1000 mL盐酸（1＋49）溶液中。

5.2.8 甲基橙溶液（10 g/L）。

5.3 样品

5.3.1 样品粒度小于0. 074 mm。

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

5.4 试验步骤

5.4.1 试料

称取0.50g样品（5.3）精确至0.000 1 g 。

5.4.2平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

5.4.3空白试验

随同试料（5.4.1）做空白试验。

5.4.4 测定

5.4.4.1 将试料（5.4.1）置于预先盛有已在电炉上加热除去水分的6g焦硫酸钾（5.2.1）的30 mL 瓷坩埚中，再用1g焦硫酸钾（5.2.1）覆盖试料，在电炉上加热至冒白烟，摇动坩埚使试料散开，置于780℃～800℃高温炉中熔融10 min.取出，冷却。

5.4.4.2 将坩埚置于300 mL 烧杯中，加入120 mL.沸热的草酸–盐酸溶液（5.2.6）浸出熔块，用水洗净坩埚；加热使熔块溶解完全，取下，稍冷［对白钨精矿，加入1滴甲基橙溶液（5.2.8），用氨水（5.2.3）中和呈碱性，再过量 20 mL，然后用盐酸（5.2.2）中和呈酸性。按溶液体积在不断搅拌下加入盐酸（5.2.2），使加入盐酸量约为溶液体积的10%］。

5.4.4.3 用慢速定量滤纸过滤，以热的草酸–盐酸洗液（5.2.7）洗净烧杯及沉淀5次～8次，再用热水洗沉淀3次～5次。将沉淀连同滤纸置于铂坩埚中，先在电炉上烘干并灰化，然后移入高温炉内，在900℃ 下灼烧 30 min，取出，置于干燥器内，冷却至室温，称量，并反复灼烧至恒重。

5.4.4.4 用少量水先将残渣润湿，加入5 mL 氢氟酸（5.2.4），在低温电炉上缓慢加热，把酸蒸发至干，取下稍冷；加少量水冲洗坩埚壁，再加 2 mL氢氟酸（5.2.4），重复上述操作。将坩埚移入高温炉内，在750℃下灼烧 10 min，取出，置于干燥器内冷却至室温，称量，并反复灼烧至恒重。以差减法得出二氧化硅量。

5.5 试验数据处理

二氧化硅含量以二氧化硅的质量分数*ω*SiO2计，按公式（2）计算：

*ω*SiO2=

式中：

*m2*—试料的质量，单位为克（g）；

*m3*—氢氟酸处理前沉淀及坩埚的质量，单位为克（g）；

*m4*—氢氟酸处理后沉淀及坩埚的质量，单位为克（g）；

*m5*—氢氟酸处理前随同试料的空白和坩埚的质量，单位为克（g）；

*m6*—氢氟酸处理后随同试料的空白和坩埚的质量，单位为克（g）。

计算结果表示到小数点后两位，数字修约按GB/T 8170的规定执行。

5.6 精密度

5.6.1 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，在表4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4数据采用线性内插法或外延法求得。精密度数据统计结果参见附录B。

表4 重复性（*r*）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *ω*SiO2/% | 3.56 | 5.82 | 7.87 |
| *r*/% | 0.27 | 0.36 | 0.45 |

5.6.2 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，在表5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5数据采用线性内插法或外延法求得。精密度数据统计结果参见附录B。

表5 再现性（R）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *ω*SiO2/% | 3.56 | 5.82 | 7.87 |
| *R*/% | 0.29 | 0.40 | 0.49 |

6 试验报告

试验报告应给出以下几个方面的内容：

——试验对象；

——使用的标准（包括发布和出版年号）；

——使用的方法（如果标准中包括几个方法）；

——分析结果及其表示；

——与基本分析步骤的差异；

——观察到的异常现象；

——试验日期。

附 录 A

（资料性）

硅钼蓝分光光度法精密度试验原始数据

A.1 方法1硅钼蓝分光光度法精密度数据是在2022年由10家实验室对二氧化硅含量的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二氧化硅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 硅钼蓝分光光度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 | 10 | 110 | 0.88 | 0.032 | 0.040 | 0.09 | 0.11 |
| 2 | 10 | 110 | 1.88 | 0.067 | 0.075 | 0.19 | 0.21 |
| 3 | 10 | 110 | 3.54 | 0.093 | 0.10 | 0.26 | 0.29 |
| 4 | 10 | 110 | 5.87 | 0.13 | 0.13 | 0.37 | 0.37 |
| 5 | 10 | 110 | 7.83 | 0.15 | 0.17 | 0.41 | 0.48 |

附 录 B

（资料性）

重量法精密度数据统计

B.1 方法2重量法的精密度数据是在2022年由10家试验室对二氧化硅含量的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二氧化硅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 重量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 | 10 | 110 | 3.56 | 0.096 | 0.10 | 0.27 | 0.29 |
| 2 | 10 | 110 | 5.82 | 0.13 | 0.14 | 0.36 | 0.40 |
| 3 | 10 | 110 | 7.87 | 0.16 | 0.18 | 0.45 | 0.49 |

