

钨精矿化学分析方法
第 20 部分：汞含量的测定
固体进样直接测定法

编

制

说

明

(讨论稿)

江西省钨与稀土产品质量监督检验中心

2023 年 7 月

钨精矿化学分析方法 第 20 部分：汞含量的测定 固体进样直接测定法 编制说明

一、工作简况

1.1 任务来源

根据国标委《国家标准化管理委员会关于下达 2022 年第二批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发〔2022〕22 号）的要求，由江西省钨与稀土产品质量监督检验中心负责起草《钨精矿化学分析方法 第 20 部分 汞含量的测定 固体进样直接测定法》国家标准，江西理工大学、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、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司参与起草。计划编号为 20220740-T-610，计划完成年限为 2024 年 5 月。

1.2 项目编制组单位变化情况

根据标准编制工作任务量和实际情况，重新调整了编制组结构，具体为：江西省钨与稀土产品质量监督检验中心、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宁波检验检疫科学技术研究院、江西理工大学。该标准验证单位情况见表 1。

表 1 国家标准《钨精矿化学分析方法 第 20 部分：汞含量的测定
固体进样直接测定法》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
--------	--------	------	--------	--------

20220740-T-6 10	钨精矿化学分析方法 第20部分： 汞含量的测定 固体 进样直接测定法	江西省钨与 稀土产品质量 监督检验 中心	1. 中国有色桂林矿产地 质研究院有限公司 2. 深圳市中金岭南有色 金属股份有限公司	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. 宁波检验检疫科学技 术研究院 4. 江西理工大学
--------------------	--	-------------------------------	--	---

1.3 主要参加单位情况及其所作的工作

标准起草单位江西省钨与稀土产品质量监督检验中心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和标准文本草案。

中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宁波检验检疫科学技术研究院、江西理工大学6家单位积极配合起草单位进行标准验证工作，并提出宝贵的修改意见，对标准的编制提供有力的支撑。

本标准主要起草人及其工作职责见表2。

表2 主要起草人及工作职责

起草人	单位	工作职责
	江西省钨与稀土产品质量监督检验中心	
	中国有色桂林矿产地质研究院有限公司	
	深圳市中金岭南有色金属股份有限公司	
	西安汉唐分析检测有限公司	
	宁波检验检疫科学技术研究院	
	江西理工大学	

1.4 主要工作过程

江西省钨与稀土产品质量监督检验中心在接到标准制订任务后，立刻成立了标准编制组，并召开了标准编制工作启动会议，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 预研阶段

随着国际上对环保理念的关心越来越高，近年来矿产品进出口对有毒有害元素的含量要求愈发严格，必须准确知道这些有毒有害元素的含量。其中钨精矿中汞含量的检测没有相应标准方法，严重影响其进出口贸易。在此背景下，单位通过组织人员检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，借鉴环保行业土壤样品和其它进出口矿物中汞含量检测方法，依据钨精矿产品的特性，从样品前处理、检测仪器的选择等方面进行了试验研究，并合相关企业进行了充分交流。通过讨论和试验结果确定采用固体进样直接测定钨精矿中汞的含量，并初步确定了本文件制订的工作方案和技术路线，形成了《钨精矿化学分析方法 第 20 部分：汞含量的测定 固体进样直接测定法》的标准草案。

1.4.2 立项阶段

2021 年 10 月 8 日，江西省钨与稀土产品质量监督检验中心向全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委全体委员会议提交了《钨精矿化学分析方法 第 20 部分：汞含量的测定 固体进样直接测定法》标准项目建议书、标准草案及标准立项说明等材料，全体委员会议论证结论为同意国家标准立项。由秘书处组织委员现场投票，投票通过后转报国标委，并挂网向社会公开征求意见。

2022 年 7 月，国家标准化管理委员会下达了制定《钨精矿化学分析方法 第 20 部分：汞含量的测定 固体进样直接测定法》国家标准的任务，计划号为 20220740-T-610，完成年限为 2024 年 5 月，技术归口为全国有色金属标准化技术委员会。

1.4.3 起草阶段

(1) 2023 年 4 月，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委会在湖北武汉市召开工作会议，对《钨精矿化学分析方法 第 20 部分：汞含量的测定 固体进样直接测定法》进行了任务落实。会议确定由江西省钨与稀土产品质量监督检验中心负责起草，中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宁波检验检疫科学技术研究院、江西理工大学协助起草。

(2) 2023年5月~2023年7月,江西省钨与稀土产品质量监督检验中心成立了标准编制组,明确了标准的进度安排、任务分工,确定了工作计划和技术路线。完成了统一样品的收集和 Related 试验工作,形成了《钨精矿化学分析方法 第20部分:汞含量的测定 固体进样直接测定法》的讨论稿、试验报告、征求意见表等,并连同验证样品一起分别寄往各验证单位。

二、标准编制原则

(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) 合理性:本标准是在进行充分调研的基础上编制的,符合相关企业的需求,具有非常重要的现实意义。

(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、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

试验中所用4个统一样品由起草单位于各生产企业收集,包含了黑钨精矿和白钨精矿,具有一定的代表性。样品经过制样后充分混匀并通过多次检验来确保其均匀性。

3.1 测定范围的确定

通过对市场上的不同级别的钨精矿样品分析发现其汞含量都比较低,大部分只有 $0.05 \mu\text{g/g} \sim 1 \mu\text{g/g}$ 之间,考虑到现有钨精矿的品质问题和固体测汞仪的线性范围等原因,将钨精矿汞含量的测定范围定为 $0.010 \mu\text{g/g} \sim 15.0 \mu\text{g/g}$ 。

3.2 样品分解条件及各因素重要性分析

样品分解条件是钨精矿中汞检测的关键。由于采用的是热分解法对试样进行分解,因此热解温度和热解时间两个因素是决定了样品是否能完全分解,即汞完全从样品中释放出来,同时不同的称样量也会对热解的效果产生影响,本部分的试验通过选取1#和3#两个样品,考察同时称样量(g)、分解温度($^{\circ}\text{C}$)、分解时间(s)三个因素对分解效果的影响,采用正交法对样品热解条件进行3因素4水平的实验研究,结果见表3和表4。

从正交试验的结果来看,对于低含量样品的1#样,影响因素的顺序。热解温度<称样量<热解时间,但各因素的差异对检测结果的影响相对不明显;而代表高含量的3#样品,影响测定结果的因素顺序是称样量<热解时间<热解温度,热解温度的差异对检测结果影响

尤为明显。

表 3 1#样品分解条件正交实验结果

序号	称样量 g	分解时间 s	分解温度 °C	汞的含量 ug/g
1	0.100	120	700	0.0159
2	0.100	180	800	0.0161
3	0.100	210	850	0.0162
4	0.100	240	900	0.0166
5	0.150	120	800	0.0161
6	0.150	180	700	0.0164
7	0.150	210	900	0.0168
8	0.150	240	850	0.0165
9	0.200	120	850	0.0167
10	0.200	180	900	0.0166
11	0.200	210	700	0.0162
12	0.200	240	800	0.0164
13	0.250	120	900	0.0163
14	0.250	180	850	0.0165
15	0.250	210	800	0.0164
16	0.250	240	700	0.0163
K1	0.0648	0.0650	0.0648	
K2	0.0658	0.0656	0.0650	
K3	0.0659	0.0656	0.0659	
K4	0.0655	0.0658	0.0663	
极差	0.0007	0.0008	0.0005	

表4 3#样品分解条件正交实验结果

序号	称样量 g	分解时间 s	分解温度 °C	汞的含量 ug/g
1	0.025	120	700	3.069
2	0.025	180	800	3.606
3	0.025	210	850	3.664
4	0.025	240	900	3.613
5	0.050	120	800	3.622
6	0.050	180	700	3.336
7	0.050	210	900	3.634
8	0.050	240	850	3.639
9	0.075	120	850	3.568
10	0.075	180	900	3.536
11	0.075	210	700	3.319
12	0.075	240	800	3.570
13	0.100	120	900	3.438
14	0.100	180	850	3.458
15	0.100	210	800	3.494
16	0.100	240	700	3.275
K1	13.952	13.697	12.999	
K2	14.231	13.936	14.292	
K3	13.993	14.111	14.329	
K4	13.665	14.097	14.221	
极差	-0.287	0.400	1.222	

3.3 热解温度、热解时间和称样量的确定

从正交试验的结果来看，高含量样品(3#样)最大值出现在第3和第8组实验，称样量、分解时间、分解温度各水平的最大值分别出现在2、3、3水平；对于低含量样品(1#样)最大值出现在第7组和第9组实验，称样量、分解时间、分解温度各水平的最大值分别出现在3、4、4水平；从分解时间和分解温度来看，较高的分解温度和较长的分解时间更有利于样品的分解，这在高含量样品的3#样表现尤为明显；从理论上分析，在一定的分解时间和

分解温度下，称样量越大，分解越不完全，这在 3#样品表现得比较明显。

对于分解时间和分解温度，选取 210 s 和 850 °C，1 #和 3 #样品均可达到最佳的分解效果，称样量对 1 #样品影响不大，对于 3 #样品，较低的称样量，更利于样品的分解，而且减少称样量可以延长仪器耗材的使用寿命，故称样量选取 0.02 g~0.10 g。

3.4 等待时间

在金汞齐加热释放汞之前，高纯氧气流对气路及吸收池进行一定时间吹扫，排出气路及吸收池中可能残留的由样品分解和燃烧产生的水汽、氮化物、氧化物、卤化物、硫化物等干扰检测的气体，并使吸收池达到稳定状态。由于不同的仪器厂商不同的仪器型号要求的等待时间不同，故具体测试时，以仪器推荐的等待时间为准。

3.5 标准曲线的绘制

在选定的仪器工作条件下，以汞的含量（ng）为纵坐标，以低吸收池和高吸收池吸收信号（A）值为横坐标，分别绘制低标工作曲线和高标工作曲线。

低标工作曲线：汞含量：0 ng、2 ng、5 ng、10 ng、15 ng、20 ng、30 ng，线性回归方程： $Hg=0.00005459A-0.27643864$ 相关系数： $R^2=0.9997$ ，曲线图见图 1。

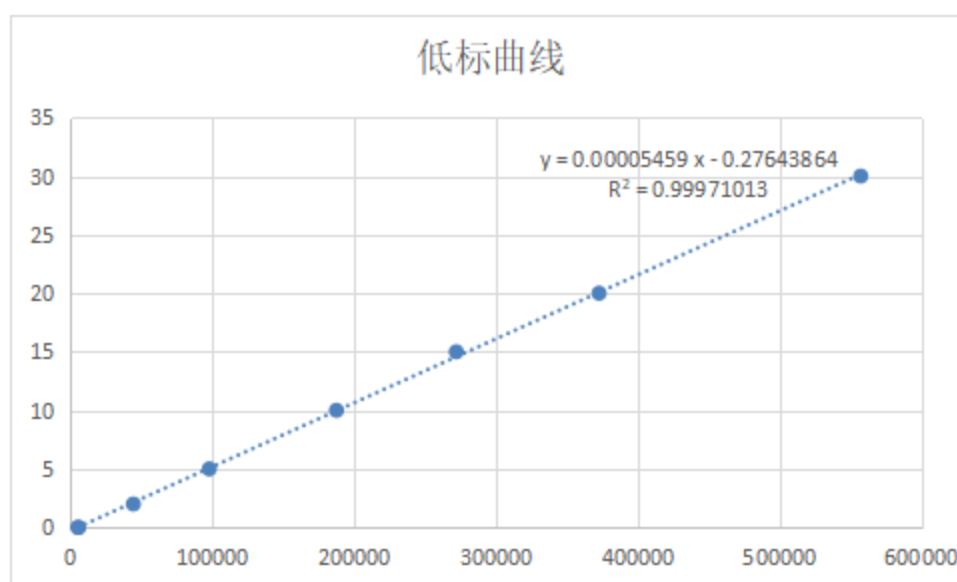


图 1 低标标准曲线图

高标工作曲线：汞含量：30 ng、50 ng、100 ng、200 ng、300 ng、400 ng，线性回归方程： $Hg=0.00092293A-6.57280442$ 相关系数： $R^2=0.9998$ ，曲线图见图 2。

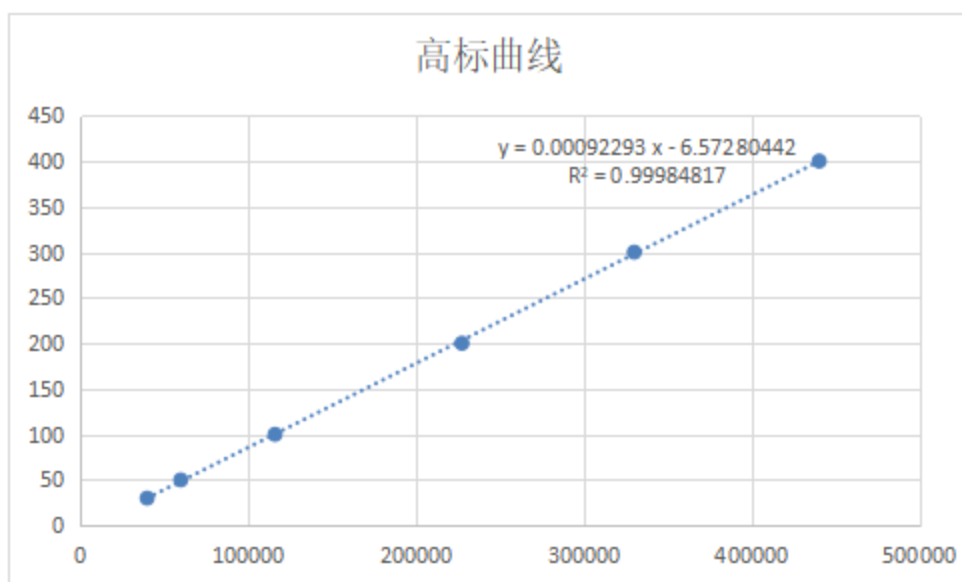


图 2 高标标准曲线图

3.6 检出限、定量限的确定

在选定实验条件下，选取一个低含量钨精矿样品，分别称取 0.100 g 进行 11 次测定，以 3 倍的标准偏差计算出仪器的检出限，4 倍的检出限为定量限，按 0.1 g 称样量计算出方法的定量限，实验数据及检测结果见表 5。

表 5 检出限试验数据

序号	测定结果
	ng
1	0.32
2	0.30
3	0.30
4	0.29
5	0.26
6	0.27
7	0.29
8	0.28
9	0.29
10	0.29
11	0.28
平均值	0.29
标准偏差	0.016
仪器检出限	0.048

仪器定量限	0.192
方法定量限 $\mu\text{g/g}$	0.0020

3.7 方法精密度

对 4 个不同梯度汞含量的钨精矿统一样品，分别进行 11 次测定，计算相对标准偏差，结果见表 6。

表 6 精密度试验数据及统计结果

测定次数	样品编号			
	1#	2#	3#	4#
1	0.0158	0.3379	3.515	10.226
2	0.0167	0.3246	3.630	10.149
3	0.0162	0.3245	3.529	10.057
4	0.0166	0.3264	3.562	10.183
5	0.0160	0.3287	3.512	10.140
6	0.0164	0.3259	3.636	10.134
7	0.0169	0.3297	3.545	10.196
8	0.0166	0.3291	3.560	10.330
9	0.0165	0.3224	3.631	10.486
10	0.0161	0.3306	3.589	10.250
11	0.0168	0.3339	3.536	10.112
平均值	0.0164	0.3285	3.568	10.206
标准偏差	0.00035	0.00451	0.0469	0.119
RSD(%)	2.14	1.37	1.31	1.16

3.8 加标回收实验

按照本标准的分析步骤，对 1 #至 3 #样品进行加标回收实验，测得回收率结果见表 7。

表 7 加标回收试验结果

编号	称样量 g	本底值 $\mu\text{g/g}$	加入量 ng	测得汞含量 ng	回收率 %
1#	0.1009	0.017	2	4.03	115.74
	0.1005		2	4.04	116.58
2#	0.1008	0.33	30	63.04	99.25
	0.1008		30	62.35	96.95
3#	0.0252	3.60	75	164.02	97.73

	0.0254		75	166.09	99.53
--	--------	--	----	--------	-------

3.9 主要试验（或验证）的分析

按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》的内容，通过对江西省钨与稀土产品质量检验检测中心、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宁波检验检疫科学技术研究院、江西理工大学 7 家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。

四、标准中涉及专利的情况

本文件不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益等情况

5.1 标准项目的必要性

汞是一种有毒有害元素，汞的毒性是积累的，需要很长时间才能表现出来。汞及其化合物可由呼吸道、消化道及受损的皮肤进入体内，危害人体健康。元素汞具有挥发性，汞蒸气吸入肺部后，会对中枢神经系统造成伤害，会产生肠胃溃疡、腹泻、呕吐、神智错乱、呼吸困难、肺水肿、呼吸衰竭、甚至死亡。

汞在全世界的矿产中都有产出，汞容易与大部分普通金属形成合金。在钨精矿的开采、冶炼、加工和利用过程中，其中的汞将随之迁移和浓缩富集，进入到废渣、废水中。我国每年产出大量钨精矿，随之也产生大量的废渣、废水，若不加以重视，含汞废料可能会对环境造成污染。2016年8月1日，中华人民共和国国家发展和改革委员会根据《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》颁布了国家危险废物名录（环境保护部令第39号），名录中仲钨酸铵生产过程中碱分解产生的碱煮渣（钨渣）被列为毒性有色金属冶炼废物，而汞元素是危险废物鉴别中浸出毒性的指标元素，其含量的高低直接影响到钨渣是否为危险废物的鉴别。目前国内外尚未检索到有关钨精矿中汞含量的检测标准，锡精矿、铜精矿、金精矿等精矿均有汞含量的检测标准，故亟需建立钨精矿中汞含量的测定方法。

5.2 标准项目的可行性

当前汞成分检测技术主要包括质谱法、冷原子吸收分光光度法、原子荧光法等技术。而氢化原子荧光法是当前汞成分检测应用最广泛的技术，但因其样品处理时间过长、程序较复杂等原因，可能对检测结果造成直接影响，其检出限也只能达到 0.5 ug/g 左右，无法满足

钨精矿中超低含量汞的检测要求。固体测汞仪是在冷原子技术结合热分解技术形成的检测技术，该设备技术主要有无腐蚀性试剂、分析效率较高、不受检测样本类型影响、低耗材、动态范围较广等特点，还有效避免原子荧光因素影响，并极大程度减少实验室人力、物力等支出。结合这些原因，本文件采用固体测汞仪直接测定钨精矿中汞的含量。

5.3 标准项目的预期作用

本文件的制定可以满足市场对钨精矿质量检验的需求，同时新标准方法的建立有利于大家采用统一的分析方法开展产品质量检测工作，有利于市场公平交易环境的形成。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查，国内外无相同类型的标准。

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

建议该标准为国家标准，供相关组织参考采用。

十、贯彻标准的要求和措施建议

本文件规范了钨精矿中氟元素含量的测定，有利于整个行业市场交易的公正性。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