ICS 77.120.99

CCS H 13

20××-××-××实施

20××-××-××发布

铋精矿化学分析方法

第4部分：三氧化钨含量的测定

硫氰酸盐分光光度法

**Methods for chemical analysis of bismuth concentrate—**

**-Part 4: Determination of tungsten trioxide content**

**- Thiocyanate spectrophotometric method**

（预审稿）

**YS/T 240.7—20XX**

中华人民共和国有色金属行业标准

1. YS

中华人民共和国工业和信息化部 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。

本文件为YS/T 240《铋精矿化学分析方法》的第4部分。 YS/T 240已经发布了以下部分：

——第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第2部分：铅含量的测定 Na2EDTA滴定法和火焰原子吸收光谱法；

——第3部分：二氧化硅含量的测定 硅蓝分光光度法和重量法；

——第4部分：三氧化钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第5部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第6部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法；

——第7部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法；

——第8部分：砷含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和DDTC-Ag 分光光度法；

——第9部分：铜含量的测定 碘量法和火焰原子吸收光谱法；

——第10部分：三氧化二铝含量的测定 铬天青S光度法和Na2EDTA滴定法；

——第11部分：银含量的测定 火焰原子吸收光谱法。

本文件代替YS/T 240.7-2007《铋精矿化学分析方法三氧化钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》。与YS/T240.7-2007相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

1. 更改了样品的称样量，将XXXXX更改为XXXXXXX。（见X.X，2007年版的X.X）；
2. 更改了样品的溶解方式，将碱熔改为酸溶。（见X.X，2007年版的X.X）；
3. 更改了钨钼分离方式，将有机试剂萃取分离改为单宁-甲基紫沉淀分离。（（见X.X，2007年版的X.X）。

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。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：湖南有色金属研究院有限责任公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、国标（北京）检验认证有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、广东省先导稀材股份有限公司、广西分析测试研究中心、赣州有色冶金研究所有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司。

本文件主要起草人：

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——1982年首次发布为GB/T 3258.10-1982；1994年第一次修订为YS/T 240.7-1994；2007年为第二次修订；

——本次为第三次修订。

引  言

铋在自然界中主要以[硫化物](https://baike.so.com/doc/5029470-5255698.html%22%20%5Ct%20%22https%3A//baike.so.com/doc/_blank)的辉铋矿(Bi2S3)和氧化物氧化铋(Bi2O3)形式存在。中国铋资源储量居世界首位，中国的产量超过10,000吨，占全球产量70%以上。铋主要用于制造易熔[合金](https://baike.so.com/doc/46322-48418.html%22%20%5Ct%20%22https%3A//baike.so.com/doc/_blank)，最常用的是铋同铅、锡、锑、铟等金属组成的合金，是生产新型材料的重要原料。铋精矿是富集后得到的含量较高的产品，是冶炼金属铋的重要原料，此次铋精矿化学分析方法YS/T XXX的修订旨在通过实验研究建立一套满足产品需求的、完整的、切实可行的铋化学分析方法标准，拟由以下11部分组成。

——第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第2部分：铅含量的测定 Na2EDTA滴定法和火焰原子吸收光谱法；

——第3部分：二氧化硅含量的测定 硅蓝分光光度法和重量法；

——第4部分：三氧化钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第5部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第6部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法；

——第7部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法；

——第8部分：砷含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和DDTC-Ag 分光光度法；

——第9部分：铜含量的测定 碘量法和火焰原子吸收光谱法；

——第10部分：三氧化二铝含量的测定 铬天青S光度法和Na2EDTA滴定法；

——第11部分：银含量的测定 火焰原子吸收光谱法。

本文件提供了一套科学、准确、快速、适用的测定铋精矿中钨含量的分析检测方法，满足市场上铋精矿产品的质检要求，为铋生产和贸易提供技术支撑。

铋精矿化学分析方法

 第4部分：三氧化钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法

1. 范围

本文件规定了铋精矿中三氧化钨含量的测定方法。

本文件适用于铋精矿中三氧化钨含量的测定，测定范围为: 0.01%～5.00%。

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（包含所有的修改单）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

1. 术语及定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

1. 原理

试料经硝酸和硝酸-氯酸钾饱和溶液溶解，用硫酸联氨还原钼至五价，以EDTA络合，溶解的钨以单宁-甲基紫沉淀回收，过滤除去钼，残渣经灰化碱熔后用分光光度法测定三氧化钨质量。

1. 试剂和材料

除非另有说明，仅使用分析纯试剂和相当纯度的水（和符合GB/T 6682规定的二级水？）。

5.1 水，GB/T 6682，二级。

5.2 盐酸(ρ=1.19g/mL)。

5.3 硝酸(ρ=1.19g/mL)。

5.4 硝酸-氯酸钾饱和溶液。

5.5 盐酸(1+1)。

5.6 盐酸(0.2mol/L)。

5.7 EDTA溶液(80g/L)。

5.8 硫酸联氨饱和溶液。

5.9 单宁溶液(10g/L)。

5.10 甲基紫溶液(10g/L)。

5.11 洗液 在近沸水中加入饱和硫酸联氨（1.1.6）和EDTA溶液（各20毫升于500mL0.2mol/L的盐酸中，再加入单宁溶液和甲基紫溶液各5毫升。

5.12 过氧化钠。

5.13 硫氰酸钾溶液(500g/L）。

5.14 三氯化钛溶液(市售）。

5.15 二氯化锡溶液(15g/L）：称取15g二氯化锡溶解于550mL盐酸（5.2）中，再加450mL水，混匀。

5.16 二氯化锡-三氯化钛混合溶液：量取1L二氯化锡溶液(5.15)加入1.5mL三氯化钛(5.14)溶液，混匀（用时现配）。

5.17 氢氧化钠溶液(35 g/L)。

5.18 氢氧化钠溶液(200 g/L)。

5.19 氢氧化钠溶液(20g/L)。

5.20 三氧化钨标准溶液：称取1.0000g预先在750℃马弗炉灼烧过20min并于干燥器中冷至室温的三氧化钨（质量分数≥99.99％）于250mL烧杯中，加20mL氢氧化钠溶液（5.18），加热溶解，冷却后移人1L容量瓶中，用氢氧化钠溶液（5.19）定容。此溶液1mL含1.0mg三氧化钨。

6 仪器

分光光度计。

7 样品

7.1 样品应通过0.100 mm孔筛。

7.2 样品预先在105℃±5℃烘1h，置于干燥器中冷至室温。

8 试验步骤

8.1试料

按表1称取试样，精确至0.0001g。

表 1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 钨的质量分数/% | 试料量/g | 定容体积/mL | 分取试液体积/mL |
| 0.01~1.00 | 0.50 | 100 | 10 |
| ＞1.00~3.00 | 0.25 | 100 | 10 |
| ＞3.00～5.00 | 0.25 | 100 | 2 |

8.2平行试验

独立地进行两次测定，取其平均值。

8.3空白试验

随同试料做空白试验。

8.4测定

8.4.1 称取0.25克试样于300毫升烧杯中，加15毫升硝酸（5.3），盖上表皿，加热至试样基本分解，再加饱和硝酸氯酸钾溶液（5.4）10毫升，继续加热分解至无黑色残渣，蒸发至约2毫升左右。

8.4.2 沿烧杯壁加入10毫升盐酸（5.2），在低温处蒸干，取下。准确加入盐酸（5.5）8毫升，加沸水35毫升，煮沸后，加入20毫升EDTA（5.7），35毫升硫酸联氨饱和溶液（5.8），搅匀，于电炉上煮沸5至8分钟，取下。加入沸水130毫升，在近沸的温度下加入单宁（5.9）和甲基紫（5.10）溶液各10毫升，继续搅拌半分钟，盖上表皿，放置约10分钟，使沉淀下降。

8.4.3用普通快速滤纸过滤，用近沸的洗液（5.11)洗烧杯2-3次，将沉淀全部洗入漏斗，再吹洗漏斗7-10次，将滤纸放入铁坩埚中小心灰化后，取下，冷却。。

8.4.4将灰化后的试料中加入4g过氧化钠（5.12），用玻棒搅匀，并以小片滤纸擦净玻璃棒，滤纸投入铁坩埚。然后置于750℃马弗炉中熔融5min～10mir至桃红色，取出冷却。

8.4.5 将坩埚与熔融物一并移入预先盛有60mL温水的250mL塑料杯中，立即盖好表面皿。待块状完全浸出后，搅拌均匀，用水洗净表面皿，洗出坩埚，冷却。

8.4.6 将试液移入表1相应的容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，用滤纸干过滤。

8.4.7按表1分取试液于50mL容量瓶中，用氢氧化钠溶液（5.17）补至10mL，加入2mL硫氰酸钾溶液（5.13），用二氯化锡-三氯化钛混合溶液（5.15）释到刻度，摇匀。

8.4.8 将部分溶液移入1cm比色皿中，以随同试料的空白溶液为参比，于分光光度计波长420nm处测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的钨量。

8.5 标准曲线的配制

8.5.1移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL、6.00mL三氧化钨标准溶液于一组250mL烧杯中，以下按8.4.2～8.4.8步骤进行。

# 8.5.2 移取部分系列标准溶液（8.5.1）于1 cm比色皿中，于分光光度计波长420 nm处，以试剂空白为参比，测量其吸光度，以三氧化钨质量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线

**9 试验数据处理**

按公式(1)计算三氧化钨的质量分数*w*s：

………………………………（1）

式中：

m1—从标准曲线查得三氧化钨的质量，单位为微克（μg）；

*V*0—试液总体积，单位为毫升（mL）；

 m0—试料的质量，单位为克（g）；

*V1*—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，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

 计算结果表示到小数点后两位。

10精密度

10.1重复性

精密度数据是在2023年由11家实验室对钨含量5个不同水平样品进行共同试验确定的。每个水平的硫含量在重复性条件下有的实验室独立测定7次～11次，测量的原始数据见表A.1。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3数据采用线性内插法或外延法求得。

表3 重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *ws*/% |  |  |  |  |  |  |
| *rs*/% |  |  |  |  |  |  |

10.2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，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4再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *ws*/% |  |  |  |  |  |
| *Rs*/% |  |  |  |  |  |

11试验报告

试验报告所包括以下内容：

——试验对象；

——本文件编号；

——分析结果及其表示；

——与基本分析步骤的差异；

——测定中观察到的异常现象；

——试验日期。

附 录 A

（资料性）

硫氰酸盐分光光度法精密度试验原始数据

精密度数据是在2023年由11家试验室对铋精矿含三氧化钨量的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硫量在重复性条件下独立测定7次～11次。测量原始数据见表A.1：

 表A.1 燃烧中和滴定法测定硫量精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 实验室1 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| 实验室2 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| 实验室3 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| 实验室4 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| 实验室5 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| 实验室6 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| 实验室7 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| 实验室8 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| 实验室9 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| 实验室10 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| 实验室11 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |