行业标准

《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》

编

制

说

明

（预审稿）

湖南柿竹园有色金属有限责任公司

二0二三年七月

**行业标准《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》**

**（预审稿）编制说明**

1. 工作简况

**（一）任务来源**

根据国家标准化管理委员会、工业和信息化部及中国有色金属工业协会下达的有关标准制修订计划的文件精神，2022年8月25日全国有色金属标准化技术委员会在湖北宜昌召开《铋精矿化学分析方法 第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法》等11项国家及行业标准任务落实会，会议上确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工（有色标秘【2021】60号）。《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》由湖南柿竹园有色金属有限责任公司负责起草。项目计划编号：2022-0819T–YS，项目计划完成时间为2023年。

**（二）主要参加单位和工作组成员及其所做的工作**

1.主要参加单位情况

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、中国检验认证集团广西有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、大冶有色设计研究院有限公司。

湖南柿竹园有色金属有限责任公司是一个具有悠久历史的矿山企业，于1986年由原冶金部直管的东波有色金属与柿竹园有色多金属矿合并组建。是一家集采矿、选矿、资源综合利用、冶炼加工、铋系新型材料研发于一体的大型国有矿山企业。为世界五百强企业中国五矿集团股份有限公司核心骨干子企业，是中钨高新材料股份有限公司直管企业。公司大力开展科技创新，取得了一大批国内外领先的采矿、选矿技术成果。以“崩落法”采矿工艺和独创的“柿竹园选矿法”，极大地提升了采矿和选矿回收率及资源综合利用率。公司获得中国有色金属工业科学技术进步奖一等奖3次，国家科技进步奖二等奖2次，省部级科技成果43项。公司现有专利67项，其中发明专利32项，参与制定国家标准10项和行业标准21项。近年来，公司荣获了“全国五一劳动奖状”“全国有色金属行业先进集体”“国家级绿色矿山”“湖南省文明单位”等荣誉称号，被认定为“高新技术企业”“国家企业技术中心”“院士工作站”。

湖南柿竹园有色金属有限责任公司在标准修订过程中，负责提出标准修订试验方案、试验报告，负责统一样品的制备与发放，汇总精密度数据，并进行数据处理，随后与其他标准参加单位共同形成标准征求意见稿，进行广泛的意见征集，并负责在标准预审会、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿，协助有色标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

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为一验单位。

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、铜陵有色金属集团控股有限公司、大冶有色设计研究院有限公司为二验单位。

2. 主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

1. 本标准主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
|  | 负责标准起草的组织协调、试验方案的确定和开展试验，以及各类报告、文本、材料的撰写工作。 |
|  | 参与标准试验一验的验证工作，对该方法的试验条件、加标回收、验证样品精密度等内容提供实验数据。 |
|  | 参与标准试验二验的验证工作，提供该方法验证样品的精密度数据 |

**（三）主要工作过程**

1.立项阶段

2020年10月，湖南柿竹园有色金属有限责任公司向全国有色金属标准化技术委员会重金属分标委（SAC/TC243/SC1）提交了行业标准YS/T 240-2007《铋精矿化学分析方法》标准修订的项目建议书、标准草案和立项报告等材料，经全体委员论证同意立项。随后由秘书处组织全体委员投票，投票通过后转报给工业和信息化部科技司，并挂网向社会公开征求意见。

2.起草阶段

全国有色标准化技术委员会于2022年8月25日在湖北宜昌召开了《铋精矿化学分析方法 第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法》等11项国家及行业标准任务落实会，会议确定了一验单位和二验单位。

接到标准制定任务后，湖南柿竹园有色金属有限责任公司组织成立了有色金属行业标准起草小组。明确了标准的进度安排、任务分工、确定了编制标准的工作计划及技术路线。

2023年7月初由主起草单位将样品和试验报告发给一验和二验单位，随即开展验证工作。

2023年7月，各验证单位陆续完成验证实验并返回5家验证报报告及反馈意见。在验证过程中，各验证单位提出意见如下：

1. 征求意见阶段
2. 审查阶段
3. 报批阶段

**二、标准编制原则**

（一）符合性

标准格式严格按照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》等文件的要求编写，并按照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：确定标准测试方法重复性与再现性的基本方法》的要求进行试验数据的统计及重复性线和再现性限的计算。

（二）适用性和先进性

本标准是对YS/T 240.5-2007《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》的修订起草。在充分调研国内外铋精矿相关产品标准及行业内铋精矿分析检测实际需求的基础上，对原标准的试验操作的技术细节、精密度数据进行修改或补充，进一步规范了铋精矿中钼含量的分析方法，同时又体现了行业内对铋精矿化学成分分析的技术水平，具有先进性、可操作性和广泛的适用性。主要修订内容如下：

1. 更改了样品的称样量，由原方法的固定称样改为分段称样。在样品钼含量在0.01%～1.00%时，称样量更改为0.5000克。
2. 更改了样品的溶解方式，将样品由碱熔改为硝酸、硝酸-氯酸钾饱和溶液溶解分离钼后，三氧化钨再由过氧化钠熔融。
3. 更改了样品中钨钼的分离方式，由有机溶剂萃取分离改为单宁-甲基紫沉淀分离。避免了使用有毒的有机试剂以及处置有机试剂的风险。

**三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析**

**（一）主要试验和验证情况分析**

2.1样品的溶解

称取2#样品0.25克按以下方式进行①加入硝酸20mL,盖上表皿于电炉上加热分解。②先加入盐酸15mL盖上表皿于电炉上加热分解至5mL左右，再加入硝酸10mL。③先加入15mL硝酸，盖上表皿，于电炉上加热至基本分解，再加入硝酸-氯酸钾饱和溶液10mL。结果如下表1

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 称样量（g) | 溶样方式 | 现象 |
| 0.25 | 加入硝酸20mL,盖上表皿于电炉上加热分解 | 有黑色残渣，杯壁有油状物 |
| 0.25 | 先加入盐酸15mL盖上表皿于电炉上加热分解至5mL左右，再加入硝酸10mL。 | 零星黑色残渣，杯壁有油状物 |
| 0.25 | 先加入15mL硝酸，盖上表皿，于电炉上加热至基本分解，再加入10mL硝酸-氯酸钾饱和溶液。 | 无黑色残渣，杯壁无油状物。 |

由上表可见，采用先加入15mL硝酸，再加入10硝酸-氯酸钾饱和溶液可以对试样进行完全分解。

2.2酸度的控制

称取3#样品0.25克三份按测定步骤处理样品至低温蒸干处，按下列方式进行①准确加入盐酸（1.1.4)5mL。②准确加入盐酸（1.1.4)10mL。③准确加入盐酸（1.1.4)20mL。继续按测定步骤完成实验。结果如下表2

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 称样量（g) | 测定结果 | 结论 |
| 0.25 | 2.16 | 沉淀前酸度过低对钨的回收有影响 |
| 0.25 | 2.32 | 严格控制酸度能保证钨的回收 |
| 0.25 | 2.09 | 沉淀前酸度过高对的钨的回收有影响 |

2.3硫酸联氨加入量

称取3#样品0.25克三份按测定步骤到加入EDTA（1.1.6）20mL,搅匀后，按下列方式进行①加入硫酸联氨饱和溶液（1.1.7)30mL。②加入硫酸联氨盐酸饱和溶液（1.1.7)35mL。③加入硫酸联氨饱和溶液（1.1.7)40mL。继续按测定步骤完成实验。结果如下表3

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 称样量（g) | 硫酸联氨加入量 | 实验现象 |
| 0.25 | 加入硫酸联氨饱和溶液30mL | 显色时无钼的橙红色干扰 |
| 0.25 | 加入硫酸联氨盐酸饱和溶液35mL | 显色时无钼的橙红色干扰 |
| 0.25 | 加入硫酸联氨饱和溶液40mL | 显色时无钼的橙红色干扰 |

由表3可知在加入硫酸联氨使钼还原至五价，以EDTA络合后能消除钼的干扰，为保证高含量钼能全部还原，本实验确定加入35mL硫酸联氨饱和溶液为宜。

2.4沉降时间

称取1#、2#、3#样品0.25克分别按下列方案进行沉降时间实验①沉降10分钟。②沉降20分钟。③沉降30分钟。④沉降40分钟。⑤沉降1晚上。结果如下表4

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 名称 | 沉降10分钟 | 沉降20分钟 | 沉降30分钟 | 沉降40分钟 | 沉降1晚上 |
| 1# | 0.53 | 0.52 | 0.53 | 0.54 | 0.53 |
| 2# | 1.32 | 1.25 | 1.27 | 1.23 | 1.33 |
| 3# | 2.32 | 2.28 | 2.25 | 2.30 | 2.38 |

由表4可知沉降的时间10分钟以上已经能满足溶解的钨以单宁-甲基紫沉淀回收，故本实验确定沉降时间为10分钟。

2.5 显色剂用量的选择

移取钨标溶液（1.1.19）2.00mL，按测定进行操作，以试剂空白作为参比，吸光度结果见表5。

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 显色剂用量 | 0.5mL | 1.0mL | 2.0mL | 3.0mL |
| 吸光度 | 0.101 | 0.105 | 0.115 | 0.115 |

由表5可知，当显色剂硫氰酸钾用量达到2.0mL以上后，吸光度值不再变化，因此本实验所选用的显色剂用量为2.0mL。

2.6标准工作曲线的数据及曲线的绘制

表6

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 钨浓度mg/mL | 0.00 | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 4.00 | 5.00 | 6.00 |
| 吸光度 | 0.000 | 0..066 | 0.115 | 0.168 | 0.210 | 0.255 | 0.305 |

上图表明在0～6.00 mg/mL范围内吸光度与浓度线性关系较好，相关系数R=0.9972，满足方法要求。

2.7 加标回收试验

试验通过加标回收试验判断方法的准确度，采用加入钼标准溶液的方式进行加标实验。测定结果见表7。

表7 方法回收率试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 试样含钨量  （%） | 试样中净钨量  （mg） | 钨标加入量（mg） | 测得钨量  （mg） | 回收率(%) |
| 2# | 1.30 | 3.25 | 3.5 | 6.02 | 96.3 |
| 3# | 2.33 | 5.83 | 6.0 | 11.53 | 97.46 |
| 4# | 3.10 | 7.75 | 8.0 | 14.98 | 95.11 |

结果表明，加入三氧化钨标准溶液，样品加标回收率在95%～105%之间，方法准确度满足测定的要求。

1. **精密度的确定依据**
2. **起草单位精密度实验**

按照选定的试验方法对5种试验样品中的铁含量进行9次独立测定，测定结果见表8。

表8起草单位精密度实验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 三氧化钨的质量分数% | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.532 | 1.28 | 2.40 | 3.10 | 3.94 |
| 2 | 0.526 | 1.37 | 2.30 | 3.08 | 3.85 |
| 3 | 0.540 | 1.30 | 2.26 | 2.97 | 3.78 |
| 4 | 0.546 | 1.28 | 2.33 | 3.09 | 3.74 |
| 5 | 0.522 | 1.21 | 2.35 | 3.05 | 3.85 |
| 6 | 0.530 | 1.30 | 2.32 | 3.08 | 3.92 |
| 7 | 0.525 | 1.25 | 2.20 | 2.98 | 3.88 |
| 8 | 0.536 | 1.32 | 2.28 | 3.23 | 3.87 |
| 9 | 0.537 | 1.43 | 2.35 | 3.18 | 3.69 |
| 平均值% | 0.533 | 1.30 | 2.31 | 3.08 | 3.84 |
| 标准偏差% | 0.0078 | 0.0646 | 0.0585 | 0.0835 | 0.0829 |
| RSD% | 1.46 | 4.96 | 2.53 | 2.71 | 2.16 |

从表8结果可知，7种试验样品精密度试验结果的RSD在1.46%~4.96%之间，说明该方法精密度良好，能够满足分析要求。

采用格拉布斯（Grubbs）检验法对上述样品的精密度试验结果数据进行异常值检验，结果见表9所示。

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 可疑值*x*i/% | 平均值 | *s*/% |  | *λ*（0.05, n） | 检验结果 |
| 1# | 0.522 | 0.533 | 0.0078 | 1.41 | 2.549 | 无离群值 |
| 2# | 1.43 | 1.3 | 0.0646 | 2.01 | 无离群值 |
| 3# | 2.2 | 2.31 | 0.0585 | 1.88 | 无离群值 |
| 4# | 3.23 | 3.08 | 0.0835 | 1.8 | 无离群值 |
| 5# | 3.69 | 3.84 | 0.0829 | 1.81 | 无离群值 |

从上表结果可以看出，在95%置信概率下，5种铋精矿样品的精密度试验结果中可疑值的*Grubbs*统计量均小于临界值*λ*（0.05,n），表明组内无异常值。

1. **各验证单位精密度试验**

4家验证单位按照既定的试验步骤开展精密度试验，即每家验证单位分别对每种样品在重复性条件下独立测定7~11次，结果见下表所示。

表9中国有色桂林矿产地质研究院有限公司的精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 三氧化钨的质量分数% | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.555 | 1.35 | 2.32 | 3.14 | 3.7 |
| 2 | 0.525 | 1.4 | 2.29 | 3.2 | 3.87 |
| 3 | 0.548 | 1.3 | 2.36 | 3.19 | 3.76 |
| 4 | 0.541 | 1.33 | 2.38 | 2.96 | 3.91 |
| 5 | 0.538 | 1.3 | 2.30 | 3.18 | 3.66 |
| 6 | 0.536 | 1.28 | 2.41 | 2.99 | 3.74 |
| 7 | 0.528 | 1.4 | 2.22 | 3.10 | 3.81 |
| 8 | 0.550 | 1.38 | 2.27 | 3.09 | 3.85 |
| 9 | 0.545 | 1.42 | 2.32 | 3.22 | 3.93 |
| 平均值% | 0.541 | 1.35 | 2.32 | 3.12 | 3.80 |
| 标准偏差% | 0.0100 | 0.0513 | 0.0582 | 0.0929 | 0.0943 |
| Gn | 1.433 | 1.342 | 1.566 | 1.088 | 1.343 |
| G1 | 1.567 | 1.385 | 1.699 | 1.710 | 1.519 |
| λ（0.05,n） | 2.549 | 2.549 | 2.549 | 2.549 | 2.549 |
| λ（0.01,n） | 2.806 | 2.806 | 2.806 | 2.806 | 2.806 |
| 异常值判断 | 无异常值 | 无异常值 | 无异常值 | 无异常值 | 无异常值 |

表10铜陵有色金属集团控股有限公司的精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 三氧化钨的质量分数% | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.527 | 1.42 | 2.39 | 3.15 | 3.92 |
| 2 | 0.534 | 1.37 | 2.41 | 3.18 | 3.87 |
| 3 | 0.525 | 1.35 | 2.38 | 3.11 | 3.88 |
| 4 | 0.538 | 1.40 | 2.43 | 3.16 | 3.84 |
| 5 | 0.526 | 1.41 | 2.42 | 3.12 | 3.88 |
| 6 | 0.536 | 1.38 | 2.35 | 3.18 | 3.87 |
| 7 | 0.534 | 1.34 | 2.37 | 3.25 | 3.90 |
| 平均值% | 0.531 | 1.38 | 2.39 | 3.16 | 3.88 |
| 标准偏差% | 0.0053 | 0.0302 | 0.0287 | 0.0465 | 0.0252 |
| Gn | 1.243 | 1.276 | 1.294 | 1.843 | 1.589 |
| G1 | 1.027 | 1.370 | 1.493 | 1.168 | 1.589 |
| λ（0.05,n） | 2.549 | 2.549 | 2.549 | 2.549 | 2.549 |
| λ（0.01,n） | 2.806 | 2.806 | 2.806 | 2.806 | 2.806 |
| 异常值判断 | 无异常值 | 无异常值 | 无异常值 | 无异常值 | 无异常值 |

表11郴州市产商品质量监督检验所的精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 三氧化钨的质量分数% | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.535 | 1.21 | 2.26 | 3.12 | 3.83 |
| 2 | 0.53 | 1.32 | 2.21 | 3.21 | 3.98 |
| 3 | 0.54 | 1.28 | 2.31 | 3.21 | 3.77 |
| 4 | 0.521 | 1.30 | 2.34 | 3.02 | 3.76 |
| 5 | 0.521 | 1.37 | 2.34 | 3.18 | 3.98 |
| 6 | 0.541 | 1.35 | 2.25 | 2.9 | 3.88 |
| 7 | 0.541 | 1.35 | 2.25 | 3.03 | 3.89 |
| 8 | 0.545 | 1.2 | 2.21 | 3.1 | 3.82 |
| 9 | 0.540 | 1.22 | 2.3 | 3.16 | 3.78 |
| 平均值% | 0.535 | 1.29 | 2.27 | 3.10 | 3.85 |
| 标准偏差% | 0.0089 | 0.0653 | 0.0503 | 0.1036 | 0.0843 |
| Gn | 1.131 | 1.243 | 1.304 | 1.030 | 1.490 |
| G1 | 1.554 | 1.362 | 1.282 | 1.963 | 1.121 |
| λ（0.05,n） | 2.549 | 2.549 | 2.549 | 2.549 | 2.549 |
| λ（0.01,n） | 2.806 | 2.806 | 2.806 | 2.806 | 2.806 |
| 异常值判断 | 无异常值 | 无异常值 | 无异常值 | 无异常值 | 无异常值 |

表12赣州有色冶金研究所有限公司的精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 三氧化钨的质量分数% | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.52 | 1.28 | 2.16 | 2.93 | 3.75 |
| 2 | 0.5 | 1.27 | 2.23 | 2.9 | 3.7 |
| 3 | 0.49 | 1.36 | 2.25 | 3.15 | 3.75 |
| 4 | 0.54 | 1.35 | 2.23 | 3.24 | 3.7 |
| 5 | 0.55 | 1.42 | 2.2 | 3.23 | 3.69 |
| 6 | 0.52 | 1.3 | 2.21 | 2.94 | 3.71 |
| 7 | 0.5 | 1.31 | 2.27 | 3.11 | 3.74 |
| 8 | 0.53 | 1.29 | 2.21 | 2.98 | 3.66 |
| 9 | 0.51 | 1.37 | 2.28 | 3.1 | 3.81 |
| 平均值% | 0.518 | 1.33 | 2.23 | 3.06 | 3.72 |
| 标准偏差% | 0.0199 | 0.0499 | 0.0371 | 0.1307 | 0.0442 |
| Gn | 1.622 | 1.846 | 1.438 | 1.343 | 1.963 |
| G1 | 1.399 | 1.157 | 1.798 | 1.258 | 1.434 |
| λ（0.05,n） | 2.549 | 2.549 | 2.549 | 2.549 | 2.549 |
| λ（0.01,n） | 2.806 | 2.806 | 2.806 | 2.806 | 2.806 |
| 异常值判断 | 无异常值 | 无异常值 | 无异常值 | 无异常值 | 无异常值 |

1. 方法的重复性和再现性
   1. 重复性限和再现性限的计算
2. **标准中涉及的专利情况**

本标准不涉及专利问题。

1. **标准预期达到的社会经济效益等情况**
2. **采用国际标准和国外先进标准的情况**

无。

1. **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**

本标准的技术内容与现行相关法律、法规和强制性国家标准没有冲突。在标准修订过程中充分考虑到了国内外镍基合金粉相关产品标准的技术内容，修订后钨元素的测定范围完全覆盖了目前所有的镍基合金粉品种，能够与国内外现行的镍基合金粉产品标准配套使用。本标准内容全面、条款详细、格式规范，符合GB/T 1.1-2020的相关要求。

1. **重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

1. **标准性质的建议说明**

根据标准化法和有关文件规定，建议本标准性质为推荐性行业标准。

1. **贯彻标准的要求和措施建议**
2. 在标准实施前应保证标准文本在镍基合金粉相关生产和应用单位及检测机构中有充足的供应，这是保证新标准贯彻实施的基础。
3. 针对标准使用的不同对象，有侧重地开展标准的宣贯培训，以保证标准的贯彻实施。
4. 对于标准使用过程中出现的疑问，起草单位有义务进行必要的解释。
5. 建议本标准批准发布6个月后实施。
6. **废止现行有关标准的建议**

建议废止原标准YS/T 240.6-2007《铋精矿化学分析方法 第5部分 钼含量量的测定 硫氰酸盐分光光度法》。

1. **其他应予说明的事项**

无。