ICS 77.120.99

CCS H 13

　中华人民共和国工业和信息化部 发布

××××-××-××实施

××××-××-××发布

铋精矿化学分析方法

第3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 bismuth concentrate—

Part 3：Determination of silicon dioxide content —

The silicomolybdenum blue spectrophotometry and the gravimetry

（送审稿）

YS/T 240.3—202×

代替YS/T 240.3—2007







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YS/T 240《铋精矿化学分析方法》的第3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 硅钼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：银含量和金含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法；

——第12部分：铅、锌、铜、砷、锑和镉含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件代替YS/T 240.3-2007《铋精矿化学分析方法 二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法》，与YS/T 240.3-2007相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a）增加了“规范性引用文件”（见第2章）；

b）增加了“术语和定义”（见第3章）；

c）更改了方法一的稳定剂，将丙酮修改为无水乙醇（见4.5.4.3，2007年版的6.3.4）；

d）更改了方法一的还原显色条件（见4.5.4.3，2007年版的6.3.4和6.3.5）；

e）更改了“精密度”（见4.8和5.6，2007年版的8和16）。

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： 广东省科学院工业分析检测中心、北矿检测技术股份有限公司 、湖南柿竹园有色金属有限责任公司 、山东恒邦冶炼股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、昆明冶金研究院有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司 、~~绍兴市质量技术监督检测院~~、广西分析测试研究中心、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司。

本文件主要起草人：XXX、XXX、XXX。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

—— 1994年首次发布，2007年第一次修订；

—— 本次为第2次修订。

引言

铋精矿是提炼铋的主要原料，铋精矿化学成分测定方法标准在保证铋精矿产品质量方面发挥着里要作用，该系列方法标准服务于铋精矿的生产、贸易和应用，为我国有色金属行业高质量发展提供技术支撑。YS/T 240《铋精矿化学分析方法》目的在于描述铋精矿中铋、铅、钼、二氧化硅、三氧化钨、铁、硫、砷、三氧化二铝、银等不同化学元素成分的测定方法。本系列方法在满足行业对铋精矿产品的生产、贸易以及资源回收利用的要求、增加检测结果的可靠性和可比性等方面具有重要意义。

YS/T 240-202X 《铋精矿化学分析方法》由12个部分构成。

——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 硅钼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：银和金含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法；

——第12部分：铅、锌、铜、砷、锑和镉含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件描述了采用硅钼蓝分光光度法和重量法测定铋精矿中二氧化硅含量的方法，本次修订硅钼蓝分光光度法将原方法加入丙酮试剂修改为加入无水乙醇，借用无水乙醇水合放热反应提高显色液温度，缩短了试验时间也使显色更完全，将原方法先酸化再定量加入一定的硫酸显色，显色pH值不易控制，修改为采用加入对硝基酚溶液来调酸度，使显色酸度更易控制，提高了铋精矿中二氧化硅含量测定的准确性，对贸易结算和指导生产以及资源回收利用具有重要的现实性和必要性。

铋精矿化学分析方法

第3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，并保证符合国家相关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了铋精矿中二氧化硅含量的测定方法。

本文件适用于铋精矿中二氧化硅含量的测定。方法一：硅钼蓝分光光度法测定二氧化硅含量范围：0.50%～20.00%；方法二：重量法测定二氧化硅含量范围：>20.00%～40.00%。

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

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 硅钼蓝分光光度法

4.1 原理

试料用氢氧化钠熔融，用硫酸浸取，在pH为1.0～1.5的酸性介质中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。

4.2.1 水，GB/T 6682，二级。

4.2.2 氢氧化钠。

4.2.3 无水乙醇。

4.2.4 过氧化氢 (30%)。

4.2.5 硫酸 (1+1)。

4.2.6 高锰酸钾溶液（50 g/L）。

4.2.7 氨水（1+1）。

4.2.8 硫酸 (1+9)。

4.2.9 钼酸铵溶液（60 g/L）。

4.2.10 草酸溶液（50 g/L）。

4.2.11 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10 mL硫酸（4.2.5），用水稀释至100 mL。一周内有效。

4.2.12 对硝基苯酚溶液（1 g/L）。

4.2.13 二氧化硅标准贮存溶液：称取0.5000 g二氧化硅（*wsio2*≥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1 mg二氧化硅。或使用有证标准溶液。

4.2.14 二氧化硅标准溶液：移取50.00 mL二氧化硅标准贮存溶液（4.2.13）于500 mL的容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 μg二氧化硅。

4.3 仪器设备

分光光度计。

4.4 样品

4.4.1 样品粒度应不大于0.100 mm。

4.4.2 样品应在100 ℃～105 ℃烘箱中烘干2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

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 样品称取量和试液移取体积

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 二氧化硅含量  % | 试料  g | 移取体积  mL |
| 0.50～3.00 | 0.25 | 10.00 |
| ＞3.00～10.00 | 0.25 | 5.00 |
| ＞10.00～20.00 | 0.12 | 5.00 |

4.5.2 平行试验

平行做两份试验。

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）置于预先盛有已在带石墨圈的高温电炉上加热除去水分的 4 g氢氧化钠（4.2.2）的30 mL镍坩埚中，再用 1 g氢氧化钠（4.2.2）覆盖试料，在带石墨圈的高温电炉上加热除去水分，摇动坩埚使试料散开。

4.5.4.2 将镍坩埚移入750 ℃马弗炉中熔融至暗红后，保持约 20 min～30 min至试料溶解完全（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（4.2.5）浸出完全后洗净并取出坩埚，边加热边加入高锰酸钾溶液（4.2.6）至试液呈紫红色后过量2 mL。冷却，然后滴加过氧化氢（4.2.4）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 按表1移取试液（4.5.4.2）于100 mL容量瓶中（若试液有沉淀析出需澄清或干过滤），加入20 mL水，加入1滴对硝基苯酚溶液（4.2.12），用氨水（4.2.7）和硫酸（4.2.8）调至溶液黄色恰好褪去，加入2 mL硫酸（4.2.8）、8 mL无水乙醇（4.2.3）、5 mL钼酸铵溶液（4.2.9），每加一种试剂均需混匀。放置15 min后，加入 10 mL草酸溶液（4.2.10），混匀后立即加入5 mL硫酸亚铁铵溶液（4.2.11），用水稀释至刻度，混匀，放置40 min。

4.5.4.4 移取部分试液（4.5.4.3）于1 cm比色皿中，以空白试验试液（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（4.2.14）于一组100 mL容量瓶中，加入5.00 mL空白试液（4.5.3），加入20 mL水，以下按4.5.4.3加入1滴对硝基苯酚溶液（4.2.12）操作。

4.6.2 移取部分系列标准溶液（4.6.1）于1 cm比色皿中，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 *w*计，按公式（1）计算：

*w=*

式中：

*m*1——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）；

*m*0——试料的质量，单位为克（g）；

*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。

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.1。

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*/% | 0.87 | 5.33 | 10.33 | 17.53 |
| *r*/% | 0.06 | 0.16 | 0.26 | 0.31 |

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.1。

表3　再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*/% | 0.87 | 5.33 | 10.33 | 17.53 |
| *R*/% | 0.08 | 0.20 | 0.29 | 0.49 |

5 重量法

5.1 原理

试料经氢氧化钠熔融，使硅转化成硅酸盐，用盐酸酸化，以高氯酸两次冒烟使硅酸脱水。经过滤洗涤后，将沉淀于 950 ℃～1000 ℃灼烧至恒量，加氢氟酸使硅反应生成四氟化硅挥发除去，再于 750 ℃～800 ℃灼烧至恒量，由氢氟酸处理前后的质量差，计算二氧化硅含量。

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 水，GB/T 6682，二级。

5.2.2 氢氧化钠。

5.2.3 盐酸（*ρ* = 1.19 g/mL）。

5.2.4 高氯酸（*ρ*= 1.67 g/mL）。

5.2.5 醋酸（*ρ* = 1.05 g/mL）。

5.2.6 氢氟酸（*ρ*= 1.15 g/mL）。

5.2.7 氨水（*ρ*= 0.88 g/mL）。

5.2.8 盐酸-醋酸洗液：将50 mL盐酸（5.2.3）、5 mL醋酸（5.2.4）与 900 mL水混匀。

5.2.9 硫酸（1+1）。

5.2.10 硝酸银溶液（20 g/L）。

5.3 样品

5.3.1 样品粒度应不大于0.100 mm。

5.3.2 样品应在105 ℃～110 ℃烘箱中烘干2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

5.4 试验步骤

5.4.1 试料

称取0.30 g样品（5.3）精确至0.0001 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）置于预先盛有已在带石墨圈的高温电炉上加热除去水分的4氢氧化钠（5.2.2）的30 mL镍坩埚中，再用1 g 氢氧化钠（5.2.2）覆盖试料，在带石墨圈的高温电炉上加热除去水分，摇动坩埚使试料散开。将镍坩埚移入750 ℃马弗炉中熔融至暗红后，保持约20 min～30 min至试料溶解完全（中间摇动二次），取出冷却。

5.4.4.2 将坩埚外壁用水冲洗后，置于250 mL塑料烧杯中，加100 mL热水，盖上表皿，待反应停止后，以热水用一头裹有橡胶帽的玻璃棒洗净坩埚并取出。将试液缓慢移入盛有 60 mL盐酸（5.2.3）的 500 mL玻璃烧杯中，用水洗净塑料烧杯及表皿，洗液并入玻璃烧杯中，搅拌溶液。

5.4.4.3 加入50 mL高氯酸（5.2.4），盖上表皿，留有缝隙，置于电热板或低温电炉上，加热冒高氯酸白烟，直至残留物呈湿盐状，取下，冷却。沿杯壁加入35 mL盐酸（5.2.3），加入5 mL醋酸（5.2.5），用少许热水冲洗表皿及杯壁，加入100 mL热水，置于电热板或低温电炉上，加热搅拌使盐类溶解。

5.4.4.4 趁热用慢速定量滤纸过滤于500 mL烧杯中，将沉淀移入滤纸上用擦棒仔细擦洗玻璃棒及杯壁，用热盐酸-醋酸洗液（5.2.8）洗净烧杯及玻璃棒，洗涤沉淀至无铁(镍)离子（约洗5次～8次)，然后用热水洗至无氯离子（用硝酸银溶液（5.2.10）检查）。保留滤纸及沉淀。

5.4.4.5 将滤液及洗液（5.4.4.4）移入原烧杯中，加入20 mL高氯酸（5.2.4），随后按5.4.4.3盖上表皿，留有缝隙，后续操作及5.4.4.4步骤进行。

5.4.4.6 将两次沉淀连同滤纸置于铂钳锅中，加入4滴氨水（5.2.7），先在低温烘至近干，再于带石墨圈的最高温度500 ℃～600 ℃高温电炉上加热使滤纸炭化完全，将其置于950 ℃～1000 ℃高温炉中灼烧30 min，取出，稍冷，置于干燥器中，冷却至室温，称量，并反复灼烧至恒重。

5.4.4.7 将不纯的二氧化硅用数滴水湿润，加入4滴硫酸（5.2.9），4 mL氢氟酸（5.2.6），置于电热板或低温电炉上，蒸发至冒硫酸烟，取下稍冷，再沿铂钳锅内壁加入2 mL氢氟酸（5.2.6），继续加热蒸发至冒尽硫酸烟。将坩埚置于750 ℃～800 ℃高温炉，灼烧15 min，取出，置于干燥器中。冷却至室温，称量，并反复灼烧至恒重。

5.5 试验数据处理

二氧化硅含量以二氧化硅的质量分数*w*计，按公式（2）计算：

式中：

*m*3——氢氟酸处理前沉淀及坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*4——氢氟酸处理后沉淀及坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*5——氢氟酸处理前随同试料的空白和坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*6——氢氟酸处理后随同试料的空白和坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*2——试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示到小数点后两位。

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A.2。

表4 重复性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*/% | 21.04 | 29.72 | 37.90 |
| *r*/% | 0.33 | 0.34 | 0.41 |

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A.2。

表5 再现性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*/% | 21.04 | 29.72 | 37.90 |
| *R*/% | 0.37 | 0.41 | 0.48 |

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；

——本文件编号；

——使用的方法；

——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

（资料性）

硅钼蓝分光光度法和重量法精密度数据统计

A.1 硅钼蓝分光光度法的精密度数据是在2023年由13家试验室对二氧化硅含量的4个不同水平样品进行共同试验确定的。其中12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，1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7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 | 13 | 139 | 0.87 | 0.0215 | 0.0288 | 0.06 | 0.08 |
| 2 | 13 | 139 | 5.33 | 0.0558 | 0.0709 | 0.16 | 0.20 |
| 3 | 13 | 139 | 10.13 | 0.0935 | 0.1009 | 0.26 | 0.29 |
| 4 | 13 | 135 | 17.53 | 0.1074 | 0.1736 | 0.31 | 0.49 |

A.2 重量法的精密度数据是在2023年由13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A.2。

表A.2 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 | 12 | 132 | 21.04 | 0.1164 | 0.1313 | 0.33 | 0.37 |
| 2 | 12 | 132 | 29.72 | 0.1220 | 0.1444 | 0.34 | 0.41 |
| 3 | 13 | 143 | 37.90 | 0.1447 | 0.1699 | 0.41 | 0.48 |

