行业标准

《选矿药剂苯甲羟肟酸》（讨论稿）

编 制 说 明

矿冶科技集团有限公司

二○二三年十二月

**《选矿药剂苯甲羟肟酸》**

**标准（讨论稿）编制说明**

一、任务来源

工业和信息化部2023年4月17日下发了《工业和信息化部办公厅关于印发2023年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函〔2023〕18号）文件，由矿冶科技集团有限公司（以下简称矿冶集团）承担《选矿药剂苯甲羟肟酸》行业标准的制定工作，计划项目代号为2023-0411T-YS，计划完成年限为2024年。

二、 工作简况

2.1标准制定的必要性

非硫化矿资源，在矿产资源综合利用中占有极其重要的地位，但是针对非硫化矿的浮选药剂近十年来进展并不大。捕收剂以脂肪酸类、胺类和石油磺酸盐为主，药剂用量大，捕收剂大多数没有选择性，主要用于铁矿、钛铁矿等矿石的浮选。而锡、白钨、黑钨、稀土、金红石及部分经济价值高的钛铁矿的浮选则用羟肟酸和砷酸作为捕收剂。砷酸因其毒性较强逐渐被取代。羟肟酸是一种用于浮选的螯合剂，通过双配位基，形成羟肟酸金属络合物。经过红外光谱测定及分析羟肟酸中各官能团的电子净电荷和螯合物的结构和稳定性，验证羟肟酸的捕收作用主要是生成五元环的螯合物，以化学吸附为主。苯甲羟肟酸属于芳香烃基羟肟酸的一种，分子结构中存在孤对电子，并存在存在 π-π 键而具有共轭效应，增加了其键合原子氧的电子云密度，这种特殊化学结构致使羟肟酸具有很强的螯合性，比较容易地跟金属阳离子发生配位反应而形成很稳定的五元环或六元环状螯合物。羟肟酸能与钛离子（Ti4+）、镧离子（La2+）、铁离子（Fe3+）、铜离子（Cu2+）等许多金属离子形成稳定的金属螯合物。因此，苯甲羟肟酸是一种高效的螯合氧化矿捕收剂，广泛浮选钨矿、锡石、稀土矿、氧化铜矿、钛铁矿、金红石、稀土矿等的浮选。由于其独特的分子特性，在湿法冶金、生物医药、化学分离、有机合成等领域均得到了广泛的应用。羟肟酸不仅能催化氧化过渡金属配合物、选择性萃取金属离子、提取和分离稀土金属，还能与矿物金属离子稳定鳌合而吸附在矿物表面，被广泛用于多种金属氧化矿物及稀土矿物的回收。

苯甲羟肟酸工业品稍带红色，纯品为白色晶体，熔点126～130℃，微溶于水，6℃时在水中溶解度为22克/升，在水中电离溶液呈酸性，电离平衡常数（Ka）为1.3×10-9。易溶于碱液。主要合成方法有羟胺法、硝基烷烃重排法、酰胺氧化法、硝基铜还原法、热裂解制取法、生物酶催化转化法和同相合成法等。羟胺法合成工艺相比其他工艺简单、生产流程较短，是目前广泛采用的合成方法。

苯甲羟肟酸国内目前还没有统一的行业标准，国内生产厂家国企主要包括铁岭选矿药剂有限公司、北矿化学科技（沧州）有限公司、广州院等，民企包括包头蒙荣、湖南岳阳、湖北成丰、长沙恒顺、武汉远成等大大小小数十家工厂，生产过程各自执行本企业的内控标准，含量从40%-60%不等，检测标准不统一，导致产品质量、外观等因素参差不齐，供应商与使用方的检测结果常常存在差异，制约了该产品的发展和销售。因此迫切的需要制定产品的行业标准，来规范产品质量等因素，在达到国内外要求的前提下，进一步提高国际市场的权威性，推动我国选矿药剂产品行业的发展，制订《苯甲羟肟酸》产品行业标准势在必行。

2.2申报单位简况

本标准负责起草单位为矿冶科技集团有限公司，是隶属于国务院国资委管理的中央企业，建于 1956 年，属国家首批创新型企业，是我国以矿冶科学与工程技术为主的规模最大的综合性研究与设计机构，具有工程设计、建设项目环境影响评价和地质实验测试甲级资质，拥有先进的大型设备仪器和工程化能力较强的中试及生产装备，拥有2个国家重点实验室、3个国家级工程(技术)研究中心和1个国家重有色金属质量监督检测中心。矿冶集团获得国家和省部级科技成果奖励1100余项，授权专利和制订国家及行业标准1100余项；矿冶集团作为我国历史最久、实力最强的选矿药剂研究开发机构之一，在选矿药剂研发及行业发展起到了积极的促进和引领作用。

北矿化学科技（沧州）有限公司成立于2017年7月，2019年7月建成试生产。北矿化学科技（沧州）有限公司作为矿冶集团矿山化学品研发与生产基地，是一座功能齐备的万吨级现代化选矿药剂生产基地，建有硫氨酯、巯基乙酸钠、羟肟酸、硫氮酯等生产线，生产各类BK系列起泡剂、捕收剂、调整剂。形成了以提供选厂药剂整体配送服务为主的运营方式，为用户提供定制工艺与药剂相结合的选矿药剂应用技术专属方案。

沈阳有研矿物化工有限公司隶属于中国有色矿业集团公司，公司前身为沈阳有色金属研究院化工厂，始建于1978年，堪称国内最早从事研发和生产第三代高效环保选矿药剂专业厂家。2007年4月搬迁，2009年10月重组扩建，2013年按照“做大做强”药剂板块战略，与铁岭选矿药剂有限公司高度融合，实现两个专业生产选矿药剂企业资源共享和优势互补。公司现有生产能力8000吨，主导产品三大系列即：硫氨酯系列、烷基黄原酸酯系列和巯基乙酸钠系列。公司秉承“以科技为先导”的发展理念，被辽宁省认定为高新技术企业和沈阳市小巨人培育入库企业。

铁岭选矿药剂有限公司(原铁岭选矿药剂厂)是由中国有色矿业集团控股，北京矿冶研究总院参股的中央直属企业。始建于1942年，堪称中国选矿药剂行业的鼻祖和摇篮，是中国有色金属工业协会选矿药剂分会常务副会长、秘书长单位，是国家选矿药剂产品标准起草的主要单位，有省、市两级技术研发中心。公司是集生产、研发、营销为一体的选矿药剂生产企业，地处辽宁省铁岭市和沈阳市经济技术开发区。目前公司生产能力5.5万吨/年，60余个品种,主要用于浮选铜、铅、锌、金、银、镍、钴等有色金属硫化矿和氧化矿、稀土金属矿、铜-钼矿、铜-金矿、铜-锌矿、钨矿细泥和铁精矿除硫等，产品包括黄药、黑药、起泡剂、羟肟酸、硫氨酯、黄原酸酯、巯基乙酸钠等，近几年，开发了一系列捕收剂力强、选择性好，可在弱碱性条件下使用的高效低毒特色药剂，曾荣获国家、辽宁省银质奖、优质产品奖、新产品开发奖。

2.3主要工作过程

2.3.1立项过程

2023年矿冶科技集团有限公司接到有色金属行业标准《苯甲羟肟酸》制定任务后成立了标准编制工作组，确定了各成员的工作职能和任务，制订了工作计划和进度安排。

为了做好本标准的制订工作，编制小组通过相关标准、资料查询、市场调研，走访了铁岭选矿药剂有限公司、北矿化学科技（沧州）有限公司；包钢稀土高科技股仹有限公司等部分企业和用户，充分听取用户建议，结合我国的实际生产状况和用户需求，认真收集、整理、分析、研究技术资料，确定标准的主要技术指标内容，编制小组对技术要素、性能指标进行了确定。

2.3.2主要起草过程

标准讨论会：在经过了充分调研和试验的基础上，矿冶科技集团有限公司与三家参与单位经过修改、讨论于2023年11月完成了行业标准《苯甲羟肟酸》（讨论稿），形成了讨论稿编制说明。

三、 标准编制原则

标准编制工作组负责调研、收集数据、市场需求及客户要求等信息，确定了《苯甲羟肟酸》行业标准的编制原则和编制依据：

1）符合《中华人民共和国产品质量法》、《中华人民共和国安全生产法》等有关法律、法规、政策和标准；

2）标准制订工作按国家标准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，并符合《国家、行业标准编写模板》的电子文本要求；

3）为适应推荐性标准体系，标准制订过程中注重市场属性，强调供需方的协调一致，把产品标准与销售、贸易紧密结合，提高了标准的市场适应性。

4）随着设备的更新、生产工艺的改进及节能减排、减污增效，主要技术指标的确定科学、经济、合理，生产技术和产品质量指标都可以有一定程度的提高，根据国内外用户的需求，可以满足用户更高的产品技术指标及包装的需求。

5）充分考虑生产企业的产品质量和相关单位的意见，以及用户的需求，为用户提供满意的产品。

6）坚持以生产实际和可操作性为前提，以满足其实践性、适应性、先进性等需要为原则，做到科学合理、切实可行。

四、 确定标准主要内容的论据

4.1产品性质

产品为淡粉色至橘红色固体粉末，不应混有机械杂质。产品的运输和贮存条件应为阴凉、通风、干燥、防晒、防火。

4.2产品用途

苯甲羟肟酸能与锡、钨、稀土、铜、铁等金属形成稳定的螯合物，而与碱土金属及碱金属形成不稳定的螯合物，所以，苯甲羟肟酸具有较好的选择性。

4.3化学成分及物理性能

产品的牌号、化学结构式、化学名称和产品状态应符合表1的规定。

表1 产品的化学名称、牌号、化学结构式和产品状态

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 化学名称 | 牌号 | 化学结构式 | 产品状态 |
| 苯甲羟肟酸 | B7-51 | 分子式:C7H7NO2结构式：分子量(按2016年国际原子量): 137.14 | 淡粉色至橘红色固体 |

4.4 化学成分

苯甲羟肟酸含量（质量分数）按照等级分别不小于40.0%、55.0%、60.0%为合格品。

4.5 组批

苯甲羟肟酸应成批提交验收，产品应成批提交验收,每批应有同一生产批次组成。

4.6 取样和制样

产品的取样方法按GB/T 6679的规定进行，产品采样单元数按GB/T 6678的规定进行。采样的总量应不少于100g。

将所取试样混合均匀，分成两份，每份试样量不少于50g，分别装入两个密封瓶中，做好标识。一瓶供检验用，另一瓶保存，以备查用，保存期限为30天。

4.7 检验原理：

苯甲羟肟酸在催化剂存在下，加浓硫酸5mL，消解后生成硫酸铵。加氢氧化钠溶液后，硫酸铵与碱生成的氨由水蒸气带出，以定量的盐酸标准溶液吸收，再以氢氧化钠标准溶液回滴剩余的盐酸标准溶液，由此计算出苯甲羟肟酸的含量。

五、 标准验证试验报告分析

5.1试验内容

5.1.1考察在同一时空下，行业标准《苯甲羟肟酸》在其规定的操作方法下的检测误差。

5.1.2考察不同时空条件下，行业标准《苯甲羟肟酸》在其规定的操作方法下的检测误差。

5.2试验方法

参考行业标准《苯甲羟肟酸》

5.2.1方法提要

苯甲羟肟酸在催化剂存在下，加浓硫酸5mL，消解后生成硫酸铵。加氢氧化钠溶液后，硫酸铵与碱生成的氨由水蒸气带出，以定量的盐酸标准溶液吸收，再以氢氧化钠标准溶液回滴剩余的盐酸标准溶液，由此计算出苯甲羟肟酸的含量。

5.2.2仪器设备及材料

本方法所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和GB/T 6682中规定的三级水或相当纯度的水。试验中所用的标准滴定溶液，在没有注明其他要求时，均按GB/T 601规定制备。

（1） 仪器设备：自动凯式定氮仪

（2） 试剂与仪器

① 催化剂

1g硒粉，1g五水合硫酸铜及20g硫酸钾研成粉末，混合均匀。

②盐酸标准滴定溶液［=0.1mol/L］

③ 氢氧化钠标准滴定溶液［=0.1mol/L］

④ 氢氧化钠溶液（40%）。

称取40g氢氧化钠加入60g蒸馏水中，摇匀，使其充分溶解。

⑤ 浓硫酸（ρ=l.84 g/mL）。

⑥ 甲基红指示剂（1g/L）。

称取0.1g甲基红，溶于乙醇（95%），用乙醇（95%）稀释至100mL。

5.2.3分析步骤

（1）准确称取0.2g（精确至0.0001g,用m表示）的样品于消化管中，加入0.5g催化剂（A.2.3.1），5mL浓硫酸，使其充分溶解，放在电炉上加热，加热沸腾至溶液从黑色转为亮绿色后再继续加热 30min 后冷却至室温。

（2）将自动凯式定氮仪开机后用10ml 40%氢氧化钠溶液空蒸两个空白样品，清洗管路；将消化管样品转移到定氮仪中，在250ml吸收瓶中加入0.1mol/L盐酸标准滴定溶液20ml，加入50ml水，吸收液管插入吸收瓶底部；在定氮仪中设置加入40% 氢氧化钠溶液40ml，蒸馏时间为9min，消化管中溶液变为褐色，用少量水冲洗吸收液管末端，洗液收集到吸收瓶中，用pH试纸检测吸收液管末端为中性后，准备滴定；吸收瓶中加2～3滴甲基红指示剂，用0.1mol/L氢氧化钠标准滴定溶液滴定至吸收液由粉红色变为亮黄色即为终点,记录所用氢氧化钠标准滴定溶液的体积。

5.2.4试验数据处理

苯甲羟肟酸含量（质量分数）用 w 表示，按式（A.1）计算：

  ……………………A.1

式中：

0.137—每毫摩尔苯甲羟肟酸的质量，单位为克每毫摩尔（g/mmol）；

—滴定用盐酸标准滴定溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

—滴定用盐酸标准滴定溶液的用量，单位为毫升（mL）；

—滴定用氢氧化钠标准滴定溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

—滴定用氢氧化钠标准滴定溶液的用量，单位为毫升（mL）；

—试样的质量，单位为克(g)；

分析结果保留小数点后两位。

5.2.5试验结果

（1）同一实验室试验

实验结果如下：

表1：矿冶科技集团羟肟酸含量结果

|  |  |
| --- | --- |
| 实验编号 | 苯甲羟肟酸含量（%） |
|  | 46.55 |
|  | 46.95 |
|  | 46.45 |
|  | 46.22 |
|  | 46.54 |
| SD（方差） | 0.3048  |
| RSD%(相对标准偏差) | 0.6548  |

由表一可以看出，检验分析苯甲羟肟酸含量最大差值在0.73%，误差范围在0.80%之内，因此确定实验室间结果绝对误差不大于0.80%。具体误差原因分析：

在相同条件下，对同一样品进行多次测量，由于各种偶然因素，包括人为因素，环境因素，测量仪器因素等会出现测量值时而偏大，时而偏小的误差现象，影响精确度。

（2）不同实验室间对比

①试验内容：考察不同时空条件下，不同实验室间试验结果。邀请北矿化学（沧州）有限公司、铁岭选矿药剂有限公司作为验证单位，对该方法进行验证，按起草标准制定的试验方法对提供的试验样品进行了验证工作，并考察了该方法的精密度。

②试验方法：试验方法同上。

③试验结果：

北矿化学（沧州）按本标准测定试验结果详见表2。

表2北矿化学（沧州）检测结果

|  |  |
| --- | --- |
| 实验编号 | 苯甲羟肟酸含量（%） |
| 1 | 46.88 |
| 2 | 46.76 |
| 3 | 46.25 |
| 4 | 46.35 |
|  | 46.56 |
| SD（方差） | 0.3069  |
| RSD%(相对标准偏差) | 0.6592  |

铁岭选矿药剂有限公司按本标准测定试验结果详见表3。

表3铁岭选矿药剂有限公司检测结果

|  |  |
| --- | --- |
| 实验编号 | 苯甲羟肟酸含量（%） |
| 1 | 46.25 |
| 2 | 46.64 |
| 3 | 46.56 |
| 4 | 46.85 |
|  | 46.575 |
| SD（方差） | 0.2488  |
| RSD%(相对标准偏差) | 0.5342  |

1. 试验结论：

两家公司按照试验方法《苯甲羟肟酸》进行了方法验证工作。结果表明该方法再现性好，精密度好，满足测定要求，两家验证单位均同意推荐为有色金属行业标准。

（4）具体定值依据：

本标准属国内首次制定，它将为生产商、用户提供最基本的技术依据，本标准制定后，能更加有效的规范苯甲羟肟酸的生产，提升产品的技术水平和产品质量，满足行业不断发展的需求。目前各生产企业和需求企业对苯甲羟肟酸含量（质量分数）分等级确定标准表示认同。

六、标准水平

（1）采用国际标准和国外先进标准的程度

未查到苯甲羟肟酸的国际标准或国外先进标准，所以本标准没有采用其他国际或国外标准。

（2）该标准与国内相关标准间的关系

未查到相关的国家或行业标准，该标准具有主导地位。

七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准的制定过程、技术指标的选定、检验项目的设置符合现行法律、法规和强制性国家标准的规定。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准作为强制性或推荐性标准的建议

本标准建议作为推荐性行业标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

建议相关生产及使用单位组织专项标准宣贯会进行系统学习。本标准发布后，各企业应积极宣传和贯彻，并按照新标准进行组织生产，以保证产品质量，满足国内、外市场及用户的需要。

十一、废止现行有关标准的建议

本标准为新制定标准，不涉及其他标准废止。

十二、预期效果

本标准是在国内生产企业及国内外用户需求的基础上制定，技术指标先进，具有普遍性、广泛性、适用性、科学性和先进性。本标准发布后，将更好的规范苯甲羟肟酸的技术要求，提高选矿药剂在国内、外市场上的竞争力，为生产企业带来较大的效益。

矿冶科技集团有限公司

 2023.11.30