

钼精矿化学分析方法
第9部分
钾含量和钠含量的测定
火焰原子吸收光谱法

编

制

说

明

(讨论稿)

编制：陈秋芳、赵昱、王郭亮

金堆城钼业股份有限公司

2023年12月

钼精矿化学分析方法

第 9 部分

钾含量和钠含量的测定

火焰原子吸收光谱法

一、工作简况

1.1 任务来源

根据 2023 年 4 月 17 日,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)的要求,行业标准《钼精矿化学分析方法 第 9 部分 钾含量和钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》制定项目由全国有色金属标准化技术委员会归口,计划编号:2023-0414T-YS,项目周期为 24 个月,由金堆城钼业股份有限公司牵头起草,该标准计划完成年限 2024 年。

1.2 项目编制组单位情况

根据标准编制工作任务量,重新调整了编制组单位构成,具体为:金堆城钼业股份有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、**国标(北京)检验认证有限公司**、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、国合通用(青岛)测试评价有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、大冶有色金属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、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、XXXXXX 等单位。

1.3 主要参加单位和工作组成员及其所作的工作

1.3.1 主要参加单位情况

本文件主要起草单位和单位分工见表 1。

表 1 起草单位及所做工作

起草单位	所做工作	
金堆城钼业股份有限公司	起草负责单位	调研现阶段检测需求和国内外检测方法现状,制定研究方案;完成试验样品的搜集和分发;完成分析方法研究工作;撰写标准文件、研究报告和编制说明;完成数据分析统计工作;广泛征求国内同行试验室及相关企业意见。
洛阳栾川钼业集团股份有限公司、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	第一验证单位	对标准文件和研究报告中的各项试验参数进行验证;提供试验样品的精密度数据;对标准文件、研究报告和编制说明提出相应的修改建议。
西安汉唐分析检测有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、紫金矿业集团股份有限公司、大冶有色、铜陵有色金属集团控股有限公司、国合通用(青岛)测试评价有限公司、紫金铜业有限公司、江西铜业、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、承德天大钒业有限责任公司	第二验证单位	提供试验样品的精密度数据;对标准文件、研究报告和编制说明提出相应的修改建议。

1.3.2 主要工作成员所负责的工作情况

标准主编单位金堆城钼业股份有限公司在标准预研过程中,积极主动收集国内外测定钼精矿产品中钾钠含量的方法,分析对比,结合监测中心现有的测试方法。标准立项后,积极召集行业内相关单位参与标准的制定工作。标准编制过程中,从公司钼炉料产品部及其他单位收集样品,在监测中心召集经验丰富的分析测试工程师、取制样技术员,对本标准进行充分的试验论证。编制标准文本、试验报告及标

准编制说明，对收集的意见进行汇总处理。

本文件主要起草人和工作成员分工见表 2。

表 2 起草人及所做工作

起草人	所做工作
陈秋芳、赵昱、王郭亮	标准工作整体协调和推进；标准起草前期调研、样品搜集；试验方案的确定；标准文件、研究报告和编制说明编写。重复性验证试验；修改标准文件、研究报告和编制说明。
XXX	标准制定过程中对标准文件和研究报告中的各项试验参数进行了验证。同时，提供了试验样品的精密度数据，对标准文件、研究报告和编制说明提出了相应的修改建议。
XXX	对试验样品进行测试，提供比对试验数据；对标准文件、研究报告和编制说明提出修改建议。

1.4 主要工作过程

金堆城钼业股份有限公司在接到标准制订任务后，成立了标准编制组，并召开了标准项目编制启动会议，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 起草阶段

(1) 2023 年 4 月，接到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）文件通知。

(2) 2023 年 06 月，在辽宁省沈阳市召开的有色金属标准工作会上，有色标委会稀有分会进行了任务落实会议，会议要求由金堆城钼业股份有限公司牵头，负责承担行业标准《钼精矿化学分析方法 第 9 部分 钾含量和钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》的标准修订工作；会议明确由洛阳栾川钼业集团股份有限公司、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为第一验证单位；西安汉唐分析检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、紫金矿业集团股份有限公司、大冶有色、铜陵有色金属集团控股有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、紫金铜业有限公司、江西铜业、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、承德天大钼业有限责任公司为第二验证单位，共同参与标准制定工作。

(3) 2023 年 07 月，组建起草小组：撰写开题报告，落实课题组长及课题成员的任务，确定标准编审原则。

(4) 2023 年 09 月~12 月，完成相应分析方法样品的收集和相关研究工作，形成讨论稿、研究报告、征求意见表等，交西安汉唐分析检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司等，并连同验证样品一起分别寄往各验证单位。

(5) 2023 年 12 月，陆续收到各验证单位的研究报告及反馈意见，对参与验证单位的意见和建议进行汇总处理，形成讨论稿，完善实验报告，撰写编制说明。

(6) 2023 年 12 月，修改编制说明和标准文本，起草小组进行专题讨论。

(7) 2024 年 01 月 16 日~19 日，在海南省琼海市召开钼精矿化学分析方法工作会议，全国有色金属标准化委员会稀有金属秘书处、国标（北京）检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、洛阳栾川钼业集团有限公司等 xx 名专家对标准文本和编制说明提出建议。

二、标准化文件编制原则

2.1 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。

- 2.2 合理性：反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置。
- 2.3 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、标准化文件主要内容的确定依据

本文件是首次制定，并且在充分调研了生产的实际水平后完成的。

3.1 钾、钠元素测定范围的确定

在确定本标准中钾、钠元素含量测定范围时，依据了产品标准 YS/T 235-2007《钼精矿》、Q/JDC 004-2019《钼精矿》及 YS/T 555.9-2009《钼精矿化学分析方法》的第 9 部分，结合检测工作曲线线性范围的实际情况，最终确定本文件中钾、钠元素含量的测定范围为：0.0050%~3.00%。

3.2 仪器条件试验

3.2.1 测定波长的选择

按试验方法，用 0.6 μ g/mL 钾、钠标准溶液分别进行测定波长的选择，数据见表 3。

表 3 波长选择试验

检测元素	钾	钠	钾	钠	钾	钠
波长 (nm)	404.4	330.2	766.5	589.0	769.9	589.6
空白吸光度	0.0002	0.0001	0.0004	0.0010	0.0003	0.0015
试样吸光度	0.0007	0.0009	0.0432	0.0366	0.0064	0.0362
净吸光度	0.0005	0.0008	0.0428	0.0356	0.0061	0.0347

在原子吸收光谱分析中，通常选择元素的共振线作分析线，这样可提高测定的灵敏度。数据表明，选择钾的灵敏线 766.5nm、钠的灵敏线 589.0nm 作为测定波长时，灵敏度高，吸光度达到最大值。

3.2.2 空心阴极灯工作电流的选择

按试验方法，用 0.6 μ g/mL 钾、钠标准溶液分别于不同灯电流下测量其吸光度，数据见表 4。

表 4 灯电流试验

灯电流 (mA)	7		8		9		10		11		12		13	
	钾	钠	钾	钠	钾	钠	钾	钠	钾	钠	钾	钠	钾	钠
空白	0.0010	0.0015	0.0012	0.0016	0.0014	0.0018	0.0004	0.0020	0.0010	0.0018	0.0012	0.0014	0.0009	0.0010
吸光度	0.0456	0.0354	0.0450	0.0357	0.0454	0.0362	0.0458	0.0369	0.0462	0.0364	0.0450	0.0354	0.0455	0.0348
净吸光值	0.0446	0.0339	0.0443	0.0341	0.0450	0.0344	0.0454	0.0349	0.0452	0.0346	0.0448	0.0340	0.0446	0.0338

当灯电流太小时，会造成光源发光强度不稳定，也会使吸光度值重现性变差，所以试验选择灯电流从 7mA 开始考察。数据表明：当灯电流在 7~10mA 范围内时，稳定性较好，随工作电流的增大吸光度基本稳定无明显变化，但从 11mA 开始随工作电流的增大吸光度逐渐减小，这是谱线变宽的缘故。故试验选择空心阴极灯工作电流为 7~10mA。

3.2.3 狭缝宽度的选择

按试验方法，用 0.6 μ g/mL 钾、钠标准溶液分别于不同狭缝宽度下测量其吸光度，数据见表 5。

表 5 狭缝宽度试验

狭缝宽度 (nm)	0.2		0.4		1.3		2.6	
	钾	钠	钾	钠	钾	钠	钾	钠
空白	0.0008	0.0025	0.0006	0.0020	0.0004	0.0020	0.0010	0.0016

吸光度	0.0481	0.0382	0.0480	0.0372	0.0468	0.0369	0.0466	0.0376
净吸光值	0.0473	0.0357	0.0474	0.0352	0.0464	0.0349	0.0456	0.0360

数据表明，随着狭缝宽度的增大，吸光度稳定无明显变化，故选择仪器推荐使用的 1.3mm。

3.2.4 燃气与助燃气流量比

按试验方法，用 0.6 μ g/mL 钾、钠标准溶液在保持助燃气流量(空气流量为 10L/min)不变的条件下，分别于不同燃气流速下测量其吸光度，数据见表 6。

表 6 燃气流量试验

燃气流量(L/min)	2.0		2.2		2.5		2.8		3.0	
元素	钾	钠	钾	钠	钾	钠	钾	钠	钾	钠
空白	0.0002	0.0009	0.0004	0.0010	0.0006	0.0010	0.0011	0.0016	0.0011	0.0017
吸光度	0.0447	0.0352	0.0458	0.0359	0.0461	0.0362	0.0473	0.0386	0.0474	0.0391
净吸光值	0.0445	0.0343	0.0454	0.0349	0.0455	0.0352	0.0462	0.0370	0.0463	0.0374

数据表明：在贫燃火焰范围内，适当增加乙炔流量可以增大吸光度值。但当乙炔流量增大到富燃焰之后，随着乙炔流量的增大，吸光度值稳定无明显变化。为节约试剂成本，试验选择燃气流量为 2.5L/min。

3.3 样品处理条件试验

3.3.1 微波消解溶样试验

钼精矿样品中硅酸盐、碳和硫含量均较高，用硝酸、盐酸溶解不完全，而且测试试剂空白偏高，酸溶法样品前处理多采用硝酸、氢氟酸，用量在 25-30mL；传统酸溶法样品处理加热时间长、废气挥发大、温度掌控难度大、能耗高，蒸发赶酸会持续产生含有二氧化硫、氮氧化物、酸雾等废气；大批量分析样品时排放大量废气，对环境造成一定污染风险。

微波消解作为一种高效的样品前处理方法，加热通常在全封闭状态下进行，避免样品溶解过程中因迸溅或溶解不完全对结果造成的影响，提高分析检测的准确度；同时酸用量的减少，可解决传统溶样过程中试剂用量大、废气排放的环保问题，提高检验室清洁生产的能力和水平。

针对钼精矿样品，基于厂家推荐的消解条件，优化样品消解时的仪器参数，见表 7，本实验分别选择了不同比例的混酸(HCl+HNO₃+HF)对钼精矿样品进行样品溶解条件试验，试验现象及结果见表 8。

表 7 密闭加压消解装置工作参数(温度控制型)

称样量	0.2000g	额定压力	≤10MPa
消解程序			
步骤	温度/°C	时间/min	结束温度/°C
1	120	2	60
2	150	2	
3	180	2	
4	200	20	

温度控制型密闭加压消解装置工作的 4 个步骤中，前 3 个步骤为分段升温过程，200℃保温 20 分钟，为样品消解过程。

表 8 微波消解钼精矿加酸种类及用量条件试验

样品编号	酸的种类	酸用量 mL	样品外观	消解现象	赶酸器蒸至近干加入 2mL 硝酸和适量水煮沸后	钾测定结果%	钠测定结果%
1#	HNO ₃ +HCl	4+6	黑灰色粉末	上清液黄色，溶样杯底部有灰黑色粉末	浅黄色清液，溶样杯底部有少量灰黑色不溶物	0.28	0.26
	HNO ₃ +HF	6+1		褐色清液，溶样杯底部有少量灰色不溶物	淡黄色清液，溶样杯底部有少量灰黑色不溶物	0.29	0.31

	HNO ₃ +HF	6+2		灰褐色清液，溶样杯底部有少量灰白色不溶物	淡黄色清液	0.32	0.34
	HNO ₃ +HF	5+2				0.31	0.33
2#	HNO ₃ +HCl	4+6	黑灰色粉末	上清液黄色，溶样杯底部有灰黑色粉末	浅黄色清液，溶样杯底部有少量灰黑色不溶物	0.11	0.078
	HNO ₃ +HF	6+1		淡绿色清液，溶样杯底部有少量灰白色不溶物	淡黄色清液，溶样杯底部有少量灰白色不溶物	0.13	0.086
	HNO ₃ +HF	6+2		淡绿色清液，溶样杯底无溶物	淡黄绿色清液	0.16	0.095
	HNO ₃ +HF	5+2				0.16	0.10
3#	HNO ₃ +HCl	4+6	黑灰色粉末	上清液黄色，溶样杯底部有灰黑色粉末	浅黄色清液，溶样杯底部有少量灰黑色不溶物	0.086	0.085
	HNO ₃ +HF	6+1		淡黄色清液，溶样杯底有少量灰白色不溶物	淡黄色清液	0.095	0.10
	HNO ₃ +HF	6+2		淡黄色清液，溶样杯底无溶物	淡黄色清液	0.11	0.12
	HNO ₃ +HF	5+2				0.12	0.11
4#	HNO ₃ +HCl	4+6	黑色粉末	上清液黄色，溶样杯底部有灰黑色粉末	浅黄色清液，溶样杯底部有少量灰黑色不溶物	0.068	0.079
	HNO ₃ +HF	6+1		深绿色清液，溶样杯底部有少量灰色不溶物	淡绿色清液，溶样杯底部有少量灰白色不溶物	0.079	0.010
	HNO ₃ +HF	6+2		深绿色清液，溶样杯底部有少量灰色不溶物	淡绿色清液，无不溶物	0.084	0.013
	HNO ₃ +HF	5+2				0.080	0.012
5#	HNO ₃ +HCl	4+6	黑色粉末	上清液黄色，溶样杯底部有灰黑色粉末	黄色清液，溶样杯底部有少量灰黑色不溶物	0.068	0.089
	HNO ₃ +HF	6+1		深褐色清液，溶样杯底部有少量灰黑色不溶物	灰褐色清液，溶液杯底有少量灰白色不溶物	0.079	0.011
	HNO ₃ +HF	6+2		深褐色清液，溶样杯底部有少量灰黑色不溶物	灰褐色清液，溶液杯底有微量灰白色不溶物	0.080	0.012
	HNO ₃ +HF	5+2				0.082	0.012

注：称样量均为 0.2g。

试验表明：在密闭的高温高压环境下，不同比例硝酸、盐酸、氢氟酸的混酸，均能将样品溶解完全。硝酸与盐酸混酸溶解，有少许不溶物，与钼精矿中硅酸盐、碳和硫含量较高有关，而且空白实验偏高，钾钠测试结果偏低。用硝酸与氢氟酸混酸溶解，溶解完全，测试结果相对稳定。考虑到 HF 对玻璃器皿的腐蚀，样品消解完成后需用赶酸器进行赶酸。对加入酸试剂量进行实验后，选择 5mL 硝酸(ρ=1.42g/mL)+2mL 氢氟酸(ρ=1.15g/mL)进行样品消解，消解效果和赶酸用时最佳。

3.3.2 样品酸度的影响

本试验分别以 0.6μg/mL 钾、钠标准溶液和钼精矿 1#样品、2#样品为考察对象，按试验方法将 1#样品、2#样品进行预处理，分取试液 10mL 于一组 100mL 容量瓶中，在两组溶液中同步加入不同体积的浓硝酸(ρ=1.42g/mL)，分别测量其吸光度，随同试样做空白试验，数据见表 9。

表9 样品酸度试验

硝酸量 (mL)	0		1		2		3		4		5	
	钾	钠	钾	钠	钾	钠	钾	钠	钾	钠	钾	钠
空白吸光度	0.0008	0.0015	0.0009	0.0015	0.0008	0.0020	0.0008	0.0015	0.0009	0.0016	0.0010	0.0015
标准溶液吸光	0.0432	0.0358	0.0430	0.0348	0.0428	0.0356	0.0438	0.0368	0.0432	0.0360	0.0428	0.0358
1*样品吸光度	0.0459	0.0385	0.0461	0.0375	0.0456	0.0378	0.0454	0.0389	0.0459	0.0382	0.0452	0.0374
2*样品吸光度	0.0232	0.0133	0.0230	0.0131	0.0230	0.0132	0.0246	0.0140	0.0232	0.0133	0.0239	0.0128

数据表明,酸度对试验的测定结果基本无影响。本试验采用加入硝酸调节酸度,吸光值在硝酸($\rho=1.42\text{g/mL}$)加入量为3.0mL时达到最大值,吸光值稳定。实验中发现,1*样品溶解后,分取10毫升,加入4mL氯化铯溶液,加纯水定容后,溶液酸度发生了变化,样品发生水解,溶液浑浊,且随着放置时间延长溶液浑浊程度加重。另分别分取10毫升,分别加入1mL、2mL、3mL、4mL、5mL硝酸,统一加入4mL氯化铯溶液,加纯水定容后,溶液均清亮。2*样品溶解后溶液分取无上述现象。原子吸收光谱仪检测为防止雾化器堵塞,溶液酸度稳定,样品酸度与标准溶液工作曲线相一致,因此本试验选择加入3mL的硝酸($\rho=1.42\text{g/mL}$)。

3.3.3 消电离剂用量试验

火焰原子吸收光谱法测定钾、钠含量时易发生电离效应,本试验采用在试液中加入碱金属盐—氯化铯作消电离剂。由于铯比钾和钠元素更容易电离,在火焰中可产生一定量的电子,从而抑制了待测元素钾、钠的电离。试验分别以0.6 $\mu\text{g/mL}$ 钾、钠标准溶液和钼精矿1*样品为考察对象,按试验方法将1*样品进行预处理,分取试液10mL于一组100mL容量瓶中,在两组溶液中同步加入不同体积的氯化铯溶液(10g/L),测量其吸光度,数据见表10。

表10 消电离剂用量试验

氯化铯 (mL)	0		1		2		3		4		5		6	
	钾	钠	钾	钠	钾	钠	钾	钠	钾	钠	钾	钠	钾	钠
空白吸光	0.0001	0.0009	0.0002	0.0012	0.0015	0.0016	0.0020	0.0019	0.0022	0.0020	0.0022	0.0019	0.0022	0.0020
标准溶液吸光度	0.0218	0.0198	0.0366	0.0285	0.0406	0.0336	0.0420	0.0354	0.0426	0.0356	0.0424	0.0354	0.0426	0.0356
1*样品吸光度	0.0193	0.0154	0.0365	0.0309	0.0425	0.0350	0.0440	0.0372	0.0443	0.0376	0.0442	0.0376	0.0442	0.0378

数据表明,随着消电离剂氯化铯加入量的增加,0.6 $\mu\text{g/mL}$ 钾、钠标准溶液和钼精矿1*样品吸光度逐渐增加。当氯化铯(10g/L)加入量为4mL时吸光度值达到最大且趋于稳定,本试验取4mL。

3.4 方法选择试验

3.4.1 方法一:称取0.2g试样,精确至0.0001g。平行做两份试验,取其平均值。将试料置于消解罐底部,依次加入5mL硝酸($\rho=1.42\text{g/mL}$),2mL氢氟酸($\rho=1.15\text{g/mL}$),轻摇消解罐使样品均匀分散。按照仪器使用要求,组装消解罐,并放入微波消解设备中,设定设备工作参数和消解程序(参照附录B)。待消解程序停止后取出消解罐,缓慢开启消解罐。用赶酸器蒸至近干,加入2mL硝酸($\rho=1.42\text{g/mL}$),适量水煮沸,待可溶性盐类完全溶解后,用少量水多次冲洗消解罐密封盖,加入4mL氯化铯溶液(10g/L),移入100mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

方法二:称取0.2g试样,精确至0.0001g。平行做两份试验,取其平均值。将试料置于200mL聚四氟乙烯烧杯中,加入20mL硝酸($\rho=1.42\text{g/mL}$),摇动使试料分散。低温缓慢加热溶解,蒸发至3mL~5mL,再加入5mL氢氟酸($\rho=1.15\text{g/mL}$),加热至彻底蒸干。取下稍冷,加入2mL硝酸($\rho=1.42\text{g/mL}$),用约30mL水冲洗杯壁,加热至盐类溶解,取下,冷却至室温。加入4mL氯化铯溶液(10g/L),移入100mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

按表 11 移取方法一或方法二溶解的试液，置于 100mL 容量瓶中，加入 3mL 硝酸（ $\rho=1.42\text{g/mL}$ ），4mL 氯化铯溶液（10g/L）用水稀释至刻度，混匀。

表 11

钾、钠的质量分数/%	移取溶液体积/mL
0.010~0.040	全量
>0.040~0.15	25.00
>0.15~0.50	10.00
>0.50~1.00	5.00
>1.00~2.00	2.00

将溶液于原子吸收光谱仪波长钾 766.5nm、钠 589.0nm 处，用空气-乙炔火焰，以“零”标准溶液调零，按浓度递增的顺序测量其吸光度。取三次测量平均值。自工作曲线分别查出相应的钾浓度和钠浓度。

3.4.2 样品溶解方法比对试验

按照 3.4.1 样品测定方法一和方法二，平行称取 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、和 5[#]钼精矿样品 0.2000g（ $\pm 0.0001\text{g}$ ），溶解完样品后分别转移至 100mL 容量瓶，加入 3mL 硝酸（ $\rho=1.42\text{g/mL}$ ），摇匀，再加入 4mL 氯化铯（10g/L），摇匀，用水稀释至刻度，混匀，进行测定。方法测定进行三次，对测定结果进行数理统计。

表 12 钾钠测定方法比对结果

序号	样品批号	方法一		方法二		方法误差	
		钾结果值 (%)	钠结果值 (%)	钾结果值 (%)	钠结果值 (%)	钾 (%)	钠 (%)
第一次	1 [#]	0.31	0.33	0.32	0.32	0.02	0.01
	2 [#]	0.16	0.10	0.17	0.10	0.01	0
	3 [#]	0.12	0.11	0.12	0.11	0	0
	4 [#]	0.080	0.012	0.084	0.013	0.004	0.001
	5 [#]	0.082	0.012	0.088	0.016	0.006	0.004
第二次	1 [#]	0.31	0.33	0.32	0.35	0.01	0.02
	2 [#]	0.16	0.10	0.17	0.11	0.01	0.01
	3 [#]	0.12	0.11	0.12	0.12	0	0.01
	4 [#]	0.080	0.013	0.084	0.013	0.004	0
	5 [#]	0.084	0.016	0.088	0.017	0.004	0.001
第三次	1 [#]	0.32	0.32	0.31	0.33	0.01	0.01
	2 [#]	0.17	0.10	0.16	0.12	0.01	0.02
	3 [#]	0.12	0.11	0.12	0.12	0	0.01
	4 [#]	0.082	0.016	0.086	0.013	0.004	0.003
	5 [#]	0.084	0.013	0.086	0.013	0.002	0

试验现象表明，两种方法使用硝酸-氢氟酸溶解样品，样品均能溶解完全，测定结果稳定。从上表钾钠测定方法比对结果来看，方法一和方法二测定结果值均在误差范围内。从比对结果可知，传统的酸溶法和微波消解方式测定结果均精密度好，准确度高，两种样品溶解方式均可采用。传统酸溶法对仪器设施要求简单，但对环境污染有一定风险。微波消解法需要配备微波消解装置，样品溶解在密闭的高温高压环境下进行，仪器操作需要安全规范，在使用微波消解装置进行样品消解时，应注意以下四点：

1. 样品称量可选择称量纸进行称量，并尽量将试料送入消解容器底部；
2. 加入硝酸和氢氟酸时，沿消解容器内壁缓慢加入，并轻晃消解容器，以均匀分散试料；

3.按照微波消解装置使用注意事项,安全规范操作仪器,待仪器显示温度或压力降至安全范围内时,再取出消解好的样品。

4.HF 对玻璃器皿有腐蚀,样品消解完成后需用赶酸器进行赶酸。

3.5 基体影响试验

在光谱分析中,必须考察基体元素以及其他共存元素对待测元素的干扰。本试验通过向标准曲线溶液中分别加入钼基体溶液(5mg/mL) 20mL,在与试样相同测定条件下,测量标准曲线溶液的吸光值,绘制工作曲线图。选 1[#]、2[#]、4[#]、5[#]样品,按照 3.4.1 样品测定方法步骤溶解样品,1[#]、2[#]样品分取 10mL,4[#]、5[#]样品分取 25mL,分别加入钼基体溶液(5mg/mL) 20mL,同时用加入钼基体溶液的标准曲线溶液和未加钼基体标准曲线溶液分别测定钾钠含量(注:4[#]、5[#]样品测定钠量时溶解好的样品用原液测定,不分取不加入钼基体溶液)。结果如下表 13:

表 13 基体影响试验

批号	加基体		不加基体		误差(%)	
	K(%)	Na(%)	K(%)	Na(%)	K(%)	Na(%)
1 [#]	0.31	0.33	0.31	0.33	0	0
2 [#]	0.16	0.12	0.16	0.10	0	0.02
4 [#]	0.082	0.016	0.082	0.018	0	-0.002
5 [#]	0.084	0.012	0.086	0.014	-0.002	-0.002

由上表可以得出:基体加入量对曲线吸光值以及样品检测值影响很小。说明基体元素对钾钠元素测定无干扰。

3.6 工作曲线试验

3.6.1 绘制工作曲线

移取 0mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL 钾标准溶液(10 μg/mL)、钠标准溶液(10 μg/mL),置于一组 100mL 容量瓶中,加入 3mL 硝酸(ρ=1.42g/mL),4mL 氯化铯(10g/L),用水稀释至刻度,混匀。贮存于塑料瓶中。

与试样测定相同的条件,以试剂空白为参比,测量标准溶液的吸光度,以钾、钠浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

表 14 钾工作曲线原子吸收吸光值

钾浓度(mg/L)	Abs
0.0	0.0001
0.2	0.0147
0.4	0.0296
0.6	0.0428
0.8	0.0571
1.0	0.0715

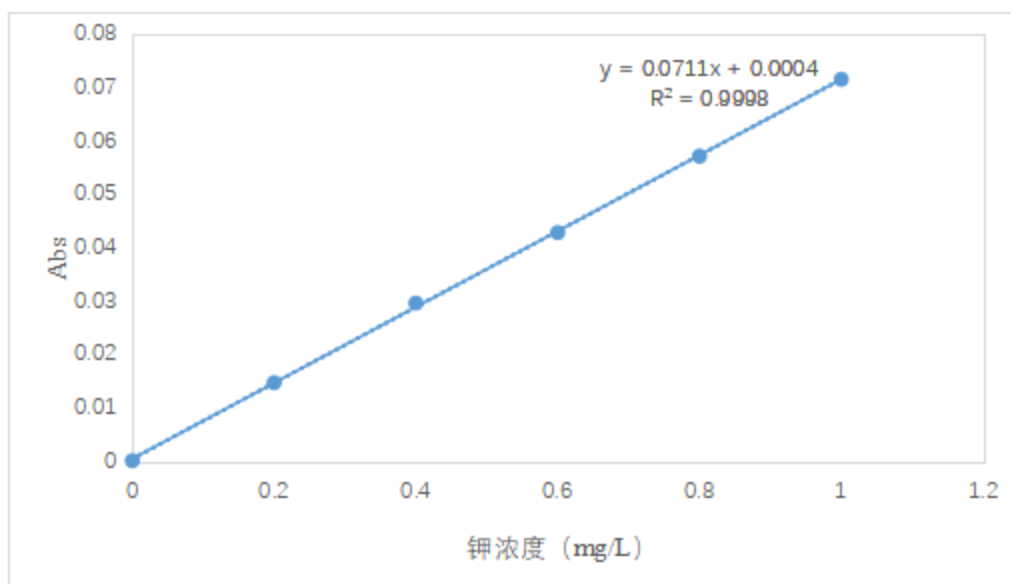


图1 原子吸收光谱法测定钼精矿中钾含量工作曲线
工作曲线为： $A=0.0711C+0.0004$ ；相关系数 $r=0.9999$ 。

表 15 钠工作曲线原子吸收吸光值

钠浓度 (mg/L)	Abs
0.0	0.0001
0.2	0.0122
0.4	0.0242
0.6	0.0356
0.8	0.0472
1.0	0.0575

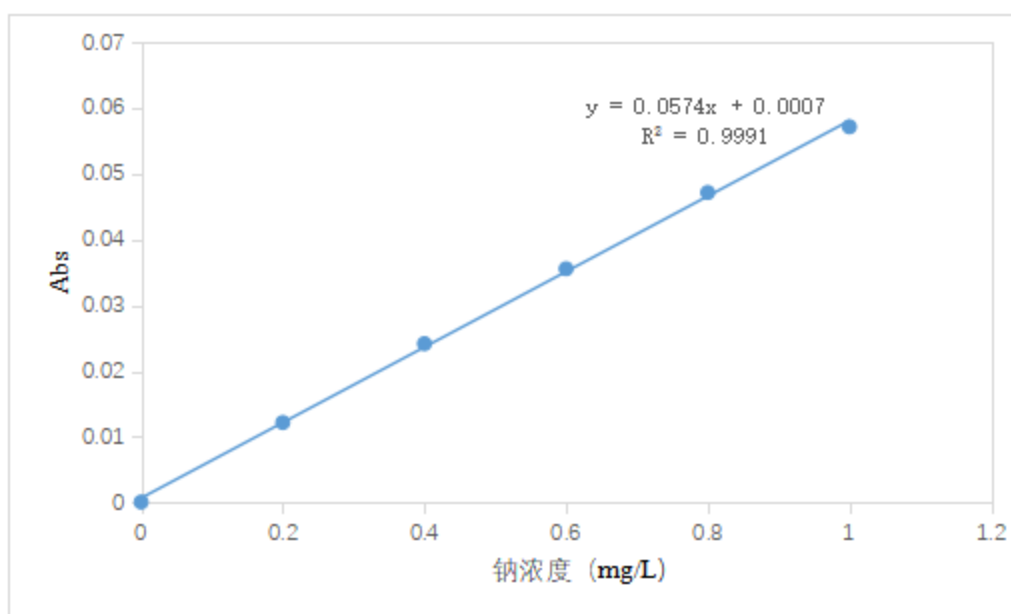


图2 原子吸收光谱法测定钼精矿中钠含量工作曲线

工作曲线为： $A=0.0574C+0.0007$ ；相关系数 $r=0.9995$ 。

3.6.2 特征浓度试验

特征浓度是指能产生 0.0044 吸光度时，被测元素在水溶液中的浓度。在与测定溶液的基体相一致的溶液中，钾的特征浓度应不大于 $0.07 \mu\text{g/mL}$ ，钠的特征浓度均小于 $0.08 \mu\text{g/mL}$ 。特征浓度按公式

$$S = \frac{c \times 0.0044}{A}$$

计算，按照 3.6.1 标准溶液的配制方法，分别配制浓度为 0.2mg/L 、 0.4mg/L 、 0.6mg/L 、 0.8mg/L 、 1.0mg/L 钾、钠标准溶液。与试料测定相同的条件，以试剂空白为参比，分别测量三次标准溶液，得到对应浓度吸光度，对测定结果进行数理统计，计算特征浓度，测定结果见表 16、表 17。

表 16 钾特征浓度试验

钾浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	Abs	平均值	特征浓度 ($\mu\text{g/mL}$)
0.2	0.0137、0.0137、0.0136	0.0137	0.064
0.4	0.0269、0.0272、0.0270	0.0270	0.065
0.6	0.0402、0.0400、0.0403	0.0402	0.066
0.8	0.0538、0.0538、0.0536	0.0537	0.066
1.0	0.0683、0.0686、0.0681	0.0683	0.064

表 17 钠特征浓度试验

钠浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	Abs	平均值	特征浓度 ($\mu\text{g/mL}$)
0.2	0.0123、0.0124、0.0122	0.0123	0.072
0.4	0.0243、0.0242、0.0245	0.0243	0.072
0.6	0.0356、0.0355、0.0356	0.0356	0.074
0.8	0.0473、0.0472、0.0475	0.0473	0.074
1.0	0.0583、0.0584、0.0584	0.0584	0.075

由表 16、表 17 可以看出，在与测定试液的基体相一致的标准溶液中，钾的特征浓度均小于 $0.07 \mu\text{g/mL}$ ，钠的特征浓度均小于 $0.08 \mu\text{g/mL}$ ，说明该仪器灵敏度满足指标要求。

3.6.3 标准曲线的线性试验

将工作曲线按浓度等分成五段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比，应不小于 0.7。按照 3.6.1 标准溶液的配制方法，分别配制浓度为 0.0mg/L 、 0.2mg/L 、 0.4mg/L 、 0.6mg/L 、 0.8mg/L 、 1.0mg/L 钾、钠标准溶液。与试料测定相同的条件，以试剂空白为参比，按浓度等分成五段，对低段与高段标准溶液分别测定三次，得到对应浓度吸光度，按仪器要求进行计算，结果见表 18、表 19。

表 18 钾标准曲线的线性试验结果

序号	钾浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	Abs	差值	计算结果
第一次	0.00	0.0001	0.0135	1.10
	0.20	0.0136		
	0.80	0.0538	0.0149	
	1.00	0.0687		
第二次	0.00	0.0002	0.0134	1.07
	0.20	0.0136		
	0.80	0.0538	0.0144	
	1.00	0.0682		
第三次	0.00	0.0000	0.0136	1.09
	0.20	0.0136		
	0.80	0.0538	0.0148	
	1.00	0.0686		

表 19 钠标准曲线的线性试验结果

序号	钾浓度(μg/mL)	Abs	差值	计算结果
第一次	0.00	0.0001	0.0121	0.93
	0.20	0.0122		
	0.80	0.0472	0.0112	
	1.00	0.0584		
第二次	0.00	0.0000	0.0121	0.91
	0.20	0.0121		
	0.80	0.0472	0.0110	
	1.00	0.0582		
第三次	0.00	0.0001	0.0122	0.91
	0.20	0.0123		
	0.80	0.0473	0.0111	
	1.00	0.0584		

由表 18 的测定结果来看,钾最高段吸光度差值与最低段的吸光度差值之比分别为 1.10、1.07、1.09;由表 19 的测定结果来看,钠最高段吸光度差值与最低段的吸光度差值之比分别为 0.93、0.91、0.91。钾钠线性试验结果均大于 0.7,说明仪器的标准曲线的线性满足要求。

3.7 方法检出限

按国际理论与应用化学家联合会(IUPAC)规定,用样品空白溶液在所选条件下测定11次,计算其标准偏差,用3倍的标准偏差作为方法的检出限。结果见表20:

表 20 方法检出限

元素	空白溶液检测值(mg/L)	标准偏差(mg/L)	方法检出限(mg/L)
钾	0.03、0.03、0.02、0.02、0.03、0.03、0.03、0.02、 0.02、0.02、0.03	0.0052	0.0156
钠	0.03、0.03、0.04、0.04、0.03、0.03、0.03、0.03、 0.04、0.03、0.03	0.0047	0.0141

通过计算可以得知:钾标准偏差为 0.0052mg/L, 3 倍的标准偏差计该方法的检测限为 0.0156mg/L。钠标准偏差为 0.0047mg/L, 3 倍的标准偏差计该方法的检测限为 0.0141mg/L。

3.8 方法精密度

按照 3.4.1 样品测定方法平行称取 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]和 5[#]样品 0.2000g (±0.0001g) 各 11 份,溶解完样品后分别转移至 100mL 容量瓶,加入 3mL 硝酸(ρ=1.42g/mL),摇匀,再加入 4mL 氯化铯(10g/L),摇匀,用水稀释至刻度,混匀,进行测定。对测定结果进行数理统计,计算其相对标准偏差,结果见表 21、表 22。

表 21 钾精密度试验

序号	结果值(%)	平均值(%)	相对标准偏差 %
1#	0.32、0.33、0.32、0.32、0.33、0.31、0.32、0.32、 0.33、0.32、0.31	0.32	0.022
2#	0.17、0.16、0.17、0.16、0.17、0.17、0.17、0.16、 0.16、0.16、0.17	0.17	0.032
3#	0.12、0.12、0.12、0.12、0.12、0.12、0.12、0.12、 0.12、0.12、0.12	0.12	0

4#	0.084、0.080、0.082、0.084、0.080、0.078、0.078、 0.080、0.084、0.080、0.078	0.081	0.030
5#	0.088、0.080、0.084、0.084、0.084、0.088、0.080、 0.084、0.084、0.082、0.084	0.084	0.031

表 22 钠精密度试验

序号	结果值(%)	平均值(%)	相对标准偏差 %
1#	0.35、0.32、0.32、0.33、0.33、0.32、0.33、0.32、 0.35、0.33、0.32	0.33	0.035
2#	0.11、0.11、0.11、0.11、0.11、0.10、0.10、0.10、 0.10、0.11、0.11	0.11	0.047
3#	0.12、0.12、0.12、0.12、0.11、0.11、0.11、0.12、 0.12、0.11、0.11	0.12	0.045
4#	0.013、0.013、0.013、0.013、0.015、0.014、0.013、 0.013、0.013、0.013、0.013	0.013	0.049
5#	0.018、0.016、0.018、0.018、0.016、0.018、0.018、 0.018、0.016、0.016、0.018	0.017	0.058

由表 21 和表 22 可以看出：钾和钠相对标准偏差均小于 1%，说明该方法精密度很好，数据可靠。

3.9 方法准确度

根据试样中钾钠的含量，选取 2# 和 3# 两个钼精矿样品，按照 3.4.1 方法进行样品溶解，定容前分别加入不同量的 1mg/L 待测元素标准溶液，再定容混匀。测定其结果，计算加标回收率。见表 23、表 24：

表 23 钾加标回收试验

序号	测量值(mg/L)	加标量(mg/L)	测定总量(mg/L)	回收率 %
1#	0.60	0.1	0.70	100
		0.2	0.81	105
		0.3	0.91	103.3
2#	0.32	0.1	0.42	100
		0.3	0.63	103.3
		0.5	0.79	94

表 24 钠加标回收试验

序号	测量值(mg/L)	加标量(mg/L)	测定总量(mg/L)	回收率 %
1#	0.62	0.1	0.72	100
		0.2	0.81	95
		0.3	0.90	93.3
2#	0.19	0.1	0.29	100
		0.3	0.48	96.7
		0.5	0.70	102

从加标回收试验结果可以看出：钾钠的回收率在 93%~100.2%，满足分析要求。

3.10 主要实验（或验证）的分析、综述报告

在完成相关条件试验后，各参编单位按照 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》中关于精密度的要求，对 5 个水平样品和 x 个模拟样品中待测元素的含量进行了测定。在汇总数据后，金堆城钼业股份有限公司按照 GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》，

对 xxx 家参编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。

表 25 钼精矿中钾元素含量数据结果统计

试验单位		金堆城钼业股份有限公司	XXXX	XXX
		起草	一验	二验
水平 1	x			
	RSD			
水平 2	x			
	RSD			
水平 3	x			
	RSD			
水平 4	x			
	RSD			
水平 5	x			
	RSD			

表 26 钼精矿中钠元素含量数据结果统计

试验单位		金堆城钼业股份有限公司	XXXX	XXX
		起草	一验	二验
水平 1	x			
	RSD			
水平 2	x			
	RSD			
水平 3	x			
	RSD			
水平 4	x			
	RSD			
水平 5	x			
	RSD			

3.11 重复性

重复性是根据参编单位精密度数据计算所得。精密度数据是由验证单位对钾钠元素含量的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钾钠元素含量在重复性条件下独立测定 11 次。在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 27 给出的平均值范围内，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) 情况不超过 5%。重复性限 (r) 按表 25、表 26 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 27 重复性限

K	$\sigma_r/\%$						
	$r/\%$						
Na	$\sigma_r/\%$						
	$r/\%$						

3.12 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 28 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 ）情况不超过 5%。再现性限（ R ）按表 27 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 28 再现性限

K	$\sigma_r/\%$							
	$R/\%$							
Na	$\sigma_r/\%$							
	$R/\%$							

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益等情况

5.1 标准的必要性

钼精矿是从含钼矿石中通过浮选而得到的含钼精矿，常以辉钼矿的形式存在于花岗岩与石灰岩的接触带及和伟晶气成矿床中。钼精矿是提炼钼的最重要的矿物原料，用于生产钼铁合金、钼酸盐、氧化钼、金属钼以及润滑剂等。

目前，国内测定钼精矿中钼元素及杂质元素现行国家标准为 YS/T 555-2009《钼精矿化学分析方法》。该系列检测方法样品处理过程多采用传统的酸溶和过氧化钠熔融法，该系列检测方法在样品处理过程中加入硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸等，检测方法多采用重量法、分光光度法、原子吸收光谱法。随着钼精矿产业不断发展，伴随加工产品要求的不断提高及产品出口量的日益增加，国内外客户对钼精矿产品中的钼含量及杂质元素的要求越来越高。钼精矿作为提炼钼的矿物原料，其中钾钠是钼精矿产品以及后续加工中非常受关注的两个元素，钼精矿产品中钾钠元素的含量对后续钼加工产品的质量具有重要的参考价值。

YS/T 555-2009《钼精矿化学分析方法》中钾钠测定方法采用传统的酸溶溶解样品，钼精矿样品中硅酸盐、碳和硫含量均较高，样品前处理多采用硝酸、氢氟酸，用量在 25-30mL，传统酸溶法样品处理加热时间长、废气挥发大、温度掌控难度大、能耗高，蒸发赶酸会持续产生含有二氧化硫、氮氧化物、酸雾等废气。大批量分析样品时排放大量废气，造成环保压力，氢氟酸对检测设备、实验器皿及试剂要求较高，对人体健康危害很大。

随着检测技术的发展，微波消解溶解样品技术已经逐步应用于检测工作中。微波消解作为一种高效的样品前处理方法，加热通常在全封闭状态下进行，避免样品溶解过程中因迸溅或溶解不完全对结果造成的影响，提高分析检测的准确度；同时酸用量显著减少，大约需 7mL，酸用量的减少，可解决传统溶解过程中试剂用量大、废气排放的环保问题，提高检验室清洁生产的能力和水平。

原子吸收光谱法测定钾钠元素，灵敏度高、分析速度快、仪器组成简单、操作方便，特别适用于微量分析和痕量分析，目前此方法仍为钾钠元素测定的首选。本标准对样品溶解方法进行改进，增加了微波消解技术处理样品，仍采用原子吸收光谱法进行测定，使用塞曼扣背景技术。不需要基体匹配。达到操作简便、检出限低、结果准确、精密度高的特点，同时能显著改善检测人员操作环境，对职业健康具有非常重要的作用。

本标准的制修订有利于促进国内外钼精矿产品市场公平贸易，并与国际钼制品的检验分析接轨，具有可操作性。同时，可以满足我国钼精矿的实际生产和使用的需要，提高标准的适用性。检测结果准确度高、可靠、操作实用性强、分析速度更快，能够较好地满足有色金属工业快速发展对产品测定的要求。本标准能够建立一套可靠的分析方法，准确测定钼精矿产品中钼元素和杂质元素的含量，为钼精矿产品的质量及其产品交易提供可靠的依据。对提高钼产品生产企业生产效率、保证贸易结算的准确性起到了非常重要的作用，具有显著的社会效益及经济效益。

5.2 标准的预期作用

本文件充分考虑了我国钼精矿生产企业和使用加工企业的生产工艺技术水平。本文件颁布执行后，有利于生产采用统一的分析方法开展产品质量检验工作，有利于市场公平交易环境的形成，具有较大的社会效益。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

6.1 采用国际标准和国外先进标准的程度

经查，国外无相同类型的国际标准。

6.2 国际、国外同类标准水平的对比分析

经查，国外无相同类型的国际标准。

6.3 与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

无。

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

建议该标准为行业标准，供相关组织参考采用。

十、贯彻标准的要求和措施建议

本文件规范了钼精矿中钾钠元素含量的测定，有利用整个行业分析水平的提升。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。

《钼精矿化学分析方法》编写组
2023年12月