

钼精矿化学分析方法
第 8 部分
杂质元素含量的测定
电感耦合等离子体原子发射光谱法

编

制

说

明

（送审稿）

编制人：谢明明、王郭亮、王波

金堆城钼业股份有限公司

2024 年 7 月

钼精矿化学分析方法
第 8 部分
杂质元素含量的测定
电感耦合等离子体原子发射光谱法

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 8 部分 杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》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、国标(北京)检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、洛阳栾川钼业集团有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、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、江西铜业集团股份有限公司、紫金铜业有限公司、承德天大钼业有限责任公司等 12 家单位。

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。
西安汉唐分析检测有限公司、国标(北京)检验认证有限公司	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。
洛阳栾川钼业集团有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、紫金铜业有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、北矿检测技术股份有限公司、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、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、江西铜业集团股份有限公司、国合通用(青岛)测试评价有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司。	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杂质元素含量的方法,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,从金钼股份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
谢明明、王郭亮、王波、贺鑫	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。
杨红忠、周新文、赵新瑞	标准工作整体协调和推进；标准文件、研究报告和编制说明审核。
郑苑萍、马宁侠、崔玉青	开展研究实验；对标准文件、研究报告和编制说明讨论修改
周恺、张小燕、李鹏、朱江凯、孙海峰、李甜、张力久	验证所有实验数据和结果；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。
车文芳、姚洪霞、林翠芳、蓝丽、刘芳美、胡梅花、魏文、曾静、李亚宁、郝俊、黄治榕、唐碧玉、王东华、谢晓雪、张碧兰、刘琼、李玲君、肖子廉、孙丽君、楚文涛。	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 8 部分 杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》的标准制定工作；会议明确由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为第一验证单位；北矿检测技术股份有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、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 12 家单位，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 1 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 30 多名专家对标准文本和编制说明提出建议。

(8) 2024 年 02 月~04 月,按照工作会议专家对标准文本和编制说明提出的建议,编制《标准讨论稿意见汇总表》,完善实验报告,修改完善撰写编制说明和标准文本,形成征求意见稿。

1.4.2 征求意见阶段

本标准以召开专题会议、发送标准邮件、标委会网站上公开挂网等多种形式和方法进行了广泛的征求意见。

(1) 2024 年 05 月,在无锡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、紫金矿业集团股份有限公司等 28 名专家对本标准征求意见稿进行了认真仔细的讨论。

2) 2024 年 6 月底,本文件编制组依据会上对征求意见稿提出的意见和建议,完成补充实验及实验报告,修改完善撰写编制说明和标准文本。征求意见阶段,共发送行业标准《钼精矿化学分析方法 第 8 部分 杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》(征求意见稿)的单位 15 个,收到回函的单位 14 个,回函并有建议或意见的单位 11 个,回函无意见的单位 3 个,无回函的单位 1 个,详见征求意见稿意见汇总表。征求意见范围广泛且具代表性,编制组根据意见对征求意见稿进行修改完善,于 2024 年 7 月初形成了行业标准《钼精矿化学分析方法 第 8 部分 杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》的送审稿。

1.4.3 审查阶段

1.4.3.1 标准技术专家审查会议

2024 年 7 月 24 日~27 日,全国有色金属标准化技术委员会在山西省大同市组织召开了行业标准《钼精矿化学分析方法 第 8 部分 杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》审定会议,来自中国有色金属工业标准计量质量研究所、金堆城钼业股份有限公司、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、广东省科学院工业分析检测中心、西安汉唐分析检测有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、大冶有色等 余家单位的 名专家对行业标准《钼精矿化学分析方法 第 8 部分 杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》(送审稿)进行了认真讨论。与会专家对标准编制说明、送审稿、意见汇总表等进行了认真讨论,达成一致意见,通过了该标准的审查。

1.4.3.2 委员审查会议

202X 年 X 月 XX 日~XX 月 XX 日在,全国有色金属标准化技术委员会在 XX 省 XX 市召开全体委员大会,全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分技术委员会(SAC/TC243/SC3)全体委员大会应到委员共计 名,实际到会委员 名。

会议经过认真热烈的讨论,对标准制修订程序、征求意见的过程、以及技术内容的确定等多方面进行了仔细审查和表决投票,形成委员审查会议纪要,审查结论为通过。

1.4.4 报批阶段

202X 年 XX 月底,标准起草工作组根据审查会提出的修改意见和建议对标准进行了进一步的修改整理,形成了本标准的报批稿。报批稿秘书处。

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

本文件是对 YS/T 555.7-2009、YS/T 555.8-2009、YS/T 555.10-2009 的第二次修订，电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钼精矿中杂质元素含量是在充分调研了生产的实际水平后完成的。与 YS/T 555.7-2009、YS/T 555.8-2009、YS/T 555.10-2009 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“铜、铅、铋、锌、铼、钙、硅”元素测定；
- b) 钙含量范围由“0.06%~3.00%”调整为“0.05%~3.00%”；
- c) 钨含量范围由“0.02%~3.00%”调整为“0.01%~1.00%”；
- d) 铋含量范围由“0.0010%~0.2%”调整为“0.0002%~0.10%”；
- e) 方法原理由火焰原子吸收光谱法、分光光度法调整为电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- f) 删除了“质量保证和控制”；
- g) 增加了试验报告部分；

3.1 杂质元素测定范围的确定

在确定本标准中杂质元素含量测定范围时，依据了产品标准 YS/T 235-2007《钼精矿》和 Q/JDC 004-2019《钼精矿》，经过市场调研，同时结合分析方法工作曲线线性范围和电感耦合等离子体原子发射光谱法的实际情况，最终确定出本文件中杂质元素含量的测定范围，如表 3 所示：

表 3 测定范围

元素	YS/T 555-2009 测定范围 %	本文件测定范围 %	调整理由	元素	YS/T 555-2009测定 范围 %	测定范围	调整理由
W	0.020~3.0	0.010~1.00	(1) 实际生产中产品情况； (2) 产品对检测的快速准确检测需求。 (3) 对 YS/T 555-2009 的补充完善，引入现代检测仪器方法	Zn	0.0050~1.0	0.0050~1.00	(1) 实际生产中产品情况； (2) 产品对检测的快速准确检测需求。 (3) 对 YS/T 555-2009 的补充完善，引入现代检测仪器方法
Cu	0.0050~2.5	0.010~1.00		Re	0.0010~0.2	0.0001~0.10	
Pb	0.010~3.0	0.010~1.00		Ca	0.050~3.0	0.050~3.00	
Bi	0.0050~2.5	0.0050~1.00		Si	0.050~1.5	0.050~5.00	

3.2 溶解方法的选择

钼精矿主要成分为 MoS_2 ，溶于硝酸、盐酸混合酸中，在选定仪器条件下，测定钼矿石成分分析标准物质（GBW07144(GMo-4)）样品。

样品溶解方法 1：将 0.1000 g 样品置于 150 mL 烧杯中，加入 5 mL 硝酸（ $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ ）、10 mL 盐酸（ $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ ），盖上表面皿，低温，加热至试样分解完全，体积近干，取下冷却至室温，加入 10 mL 盐酸(1+1)、10 mL 水，加热溶解盐类，取下冷却，用水冲洗杯壁，加热煮沸，取下冷却，将试液移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，干过滤。

样品溶解方法 2: 将 0.1000 g 样品置于 150 mL 烧杯中, 加入 5 mL 硝酸 ($\rho=1.42 \text{ g/mL}$)、15 mL 盐酸 ($\rho=1.19 \text{ g/mL}$), 盖上表面皿, 低温, 加热至试样分解完全, 取下冷却至室温, 用水冲洗杯壁, 将试液移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 干过滤。

样品溶解方法 3: 将 0.1000 g 试料置于预先盛有 0.2 g 氢氧化钠的 30 mL~50 mL 银坩埚中, 上面覆盖 0.5 g 氢氧化钠, 然后于 500 °C 箱式电阻炉中熔融 10 min, 取出冷却, 用热水浸取洗出银坩埚中样品置于石英烧杯中, 加入 10 mL 盐酸, 转移至 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 静置, 干过滤。

表 3 样品溶解方法选择

元素	波长 nm	方法	测定值 %	有证标准样品 (GB07144) 标准值 %	有证标准样品 (GB07144) 不确定度 %	差值 %	是否适合
W	207.912	方法 1	0.0704	0.0732	0.0069	0.0028	是
		方法 2	0.0794			0.0062	是
		方法 3	0.0593			0.0139	否
Pb	220.353	方法 1	0.0319	0.0316	0.0028	0.0003	是
		方法 2	0.0328			0.0012	是
		方法 3	0.0209			0.0107	否
Cu	221.459	方法 1	0.0249	0.0266	0.0027	0.0017	是
		方法 2	0.0243			0.0023	是
		方法 3	0.0183			0.0083	否
Bi	223.061	方法 1	0.0080	0.0086	0.0006	0.0006	是
		方法 2	0.0110			0.0024	否
		方法 3	0.0076			0.0010	否
Zn	205.548	方法 1	0.0105	0.0068	0.0006	0.0037	否
		方法 2	0.0115			0.0047	否
		方法 3	0.0062			0.0006	是
Re	227.525	方法 1	0.0022	0.0023	0.0002	0.0001	是
		方法 2	0.0021			0.0002	是
		方法 3	0.0034			0.0011	否
Ca	422.673	方法 1	1.3602	1.39	0.11	0.03	是
		方法 2	1.3273			0.06	是
		方法 3	2.5029			1.11	否
Si	252.851	方法 1	0.33	3.54	0.09	3.21	否
		方法 2	0.24			3.30	否
		方法 3	3.48			0.06	是

数据表明, W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 采用方法 1、方法 2 的差值可以满足标准样品不确定度, Si、Zn 采用方法 3 比较理想, 但是样品溶解方法 2 会产生大量的氮氧化物污染环境, 且样品蒸干耗时较长。故本试验 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素的测定选择样品溶解方法 1, Si、Zn 元素的测定选择样品溶解方法 3 进行试验。

因为方法 1、方法 2、方法 3 均存在干过滤的操作步骤, 为了进一步验证该前处理方法的准确性, 选取 GBW07144(GMo-4) 样品, 采用方法 1、方法 3 溶解后, 滤渣采用氢氟酸彻底溶解, 移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。直接测定结果与滤渣测定结果见表 4。

表 4 滤渣测定结果

元素	波长 nm	称样量 g	定容体积 mL	滤渣测定值 %	溶液测定值 %	相对误差 %
----	----------	----------	------------	------------	------------	-----------

W	207.912	0.1	100	0.0003	0.0742	0.4
Pb	220.353	0.1	100	0.0001	0.0318	0.4
Cu	221.459	0.1	100	0.00007	0.0251	0.3
Bi	223.061	0.1	100	0.00003	0.0083	0.4
Re	227.525	0.1	100	0.000004	0.0021	0.2
Ca	422.673	0.1	100	0.0022	1.33	0.2
Si	252.851	0.1	100	0.0037	3.42	0.1
Zn	205.548	0.1	100	0.00002	0.0074	0.3

从表 4 中可以看出,产生的滤渣测定值对直接测定结果的相对误差贡献值小于 0.5%,干过滤操作对检测结果的准确度没有显著性影响。

若直接采用“氢氟酸+硝酸”溶解样品,该方法溶解速度较快,溶液无不溶物,溶解效率高。但是,氢氟酸属于实验室高危化学试剂,要求检测系统耐氢氟酸,不是每个实验室或者检测室都具备该系统。

综合考虑,在不影响检测结果准确度下,为了能满足不同实验室和企业生产检测需求,本实验选择方法 1 溶解钼精矿样品后测定 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素含量,选择方法 3 溶解钼精矿样品后测定 Si、Zn 元素含量。

国标(北京)检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司作为第一验证单位,经验证,结论与起草单位一致,验证结果见附录 A、附录 B。

3.3 波长选择实验

采用试验方法溶解有证标准样品 GBW07144(GMo-4),在选定仪器参数条件下,在不同波长下测定其杂质元素含量及其标准曲线系列溶液,结果见表 5。

表 5 波长选择

元素	项目	测定值/%					
W	波长/nm	207.912	224.876	239.708	248.923	—	—
	GBW07144 测定值/%	0.0742	0.0813	0.1192	0.0617	—	—
	GBW07144 标准值/%	0.0732	0.0732	0.0732	0.0732	—	—
	误差/%	0.0010	0.0081	0.0460	0.0115	—	—
	GBW07144 不确定度/%	0.0069	0.0069	0.0069	0.0069	—	—
	线性相关系数 r	0.9998	0.9967	0.9996	0.9998	—	—
	是否适合	是	否	否	否	—	—
Pb	波长/nm	220.353	217	261.418	283.306	224.688	405.781
	GBW07144 测定值/%	0.0328	0.0964	0.0421	0.0530	0.3396	0.2601
	GBW07144 标准值/%	0.0316	0.0316	0.0316	0.0316	0.0316	0.0316
	误差/%	0.0012	0.0648	0.0105	0.0214	0.3080	0.2285
	GBW07144 不确定度/%	0.0028	0.0028	0.0028	0.0028	0.0028	0.0028
	线性相关系数 r	0.9991	0.9987	0.9962	0.9951	0.9965	0.9955
	是否适合	是	否	否	否	否	否
Cu	波长/nm	327.393	324.752	224.7	213.597	222.778	221.459
	GBW07144 测定值/%	0.0300	0.0468	0.1114	0.4660	0.0422	0.0243
	GBW07144 标准值/%	0.0266	0.0266	0.0266	0.0266	0.0266	0.0266
	误差/%	0.0034	0.0202	0.0848	0.4394	0.0156	0.0023
	GBW07144 不确定度/%	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027

	线性相关系数 r	0.9997	0.9999	0.9998	0.9999	0.9999	0.9999
	是否适合	否	否	否	否	否	是
Bi	波长/nm	223.061	190.171	306.766	222.821	206.17	—
	GBW07144 测定值/%	0.0082	0.0835	1.3634	0.0741	1.3220	—
	GBW07144 标准值/%	0.0086	0.0086	0.0086	0.0086	0.0086	—
	误差/%	0.0004	0.0749	1.3548	0.0655	1.3134	—
	GBW07144 不确定度/%	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	—
	线性相关系数 r	0.9998	0.9998	0.9996	0.9997	0.9995	—
	是否适合	是	否	否	否	否	—
Zn	波长/nm	206.2	213.857	202.548	334.501	330.258	334.558
	GBW07144 测定值/%	0.0453	0.0021	0.0061	1.9413	27.526	0.361
	GBW07144 标准值/%	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068
	误差/%	0.0385	0.0047	0.0007	1.9345	27.519	0.354
	GBW07144 不确定度/%	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006
	线性相关系数 r	0.9998	0.9999	0.9998	0.9993	0.9992	0.9724
	是否适合	否	否	是	否	否	否
Re	波长/nm	197.24	221.426	227.525	204.908	—	—
	GBW07144 测定值/%	0.1773	3.5686	0.0021	-0.2418	—	—
	GBW07144 标准值/%	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	—	—
	误差/%	0.1750	3.5663	0.0002	0.2441	—	—
	GBW07144 不确定度/%	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	—	—
	线性相关系数 r	0.9992	0.9991	0.9999	0.9125	—	—
	是否适合	否	否	是	否	—	—
Ca	波长/nm	317.933	315.887	393.366	396.487	422.67	227.546
	GBW07144 测定值/%	1.44	1.59	信号饱和	信号饱和	1.360	0.135
	GBW07144 标准值/%	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39
	误差/%	0.05	0.20	信号饱和	信号饱和	0.03	1.26
	GBW07144 不确定度/%	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
	线性相关系数 r	0.9998	0.9985	0.5352	0.5352	0.9998	0.9984
	是否适合	是	否	否	否	是	否
Si	波长/nm	251.611	212.412	288.158	252.851	221.667	190.134
	GBW07144 测定值/%	3.67	4.30	3.36	3.49	3.26	8.80
	GBW07144 标准值/%	3.54	3.54	3.54	3.54	3.54	3.54
	误差/%	0.13	0.76	0.18	0.05	0.28	5.26
	GBW07144 不确定度/%	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	线性相关系数 r	0.9998	0.9999	0.9996	0.9999	0.9999	0.133
	是否适合	否	否	否	是	否	否

依据有证样品 GBW07144 检测结果和线性相关系数,确定钼精矿中杂质元素检测波长如表 6 所示。

表 6 测定波长

元素	波长 nm	元素	波长 nm
----	----------	----	----------

W	207.912	Re	227.525
Pb	220.353	Ca	422.673
Cu	221.459	Zn	202.548
Bi	223.061	Si	252.851

国标（北京）检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司作为第一验证单位，经验证，结论与起草单位一致，验证结果见附录 A、附录 B。

3.4 硝酸用量选择

在溶解样品中，使用了硝酸溶解钼精矿，硝酸的用量影响着焙烧钼精矿中杂质元素的溶解程度。本试验在其他试验条件不变的情况下，W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定选择了不同用量的硝酸对 2 样品（Mo 含量 45%）进行处理后，测定发射强度，结果见表 7。

表 7 硝酸用量的选择

元素	波长 nm	称样量 g	硝酸加入量 mL	盐酸加入量 mL	盐酸 (1+1) 加入量 mL	定容体积 mL	强度
W	207.912	0.1	3	8	10	100	59679.6
		0.1	5	8	10	100	74385.7
		0.1	8	8	10	100	72545.7
		0.1	10	8	10	100	57596.0
		0.1	15	8	10	100	56725.5
Pb	220.353	0.1	3	8	10	100	133994.2
		0.1	5	8	10	100	153559.0
		0.1	8	8	10	100	145382.6
		0.1	10	8	10	100	149370.4
		0.1	15	8	10	100	149591.9
Cu	221.459	0.1	3	8	10	100	250747.7
		0.1	5	8	10	100	278281.8
		0.1	8	8	10	100	277058.7
		0.1	10	8	10	100	279988.6
		0.1	15	8	10	100	278800.9
Bi	223.061	0.1	3	8	10	100	19553.1
		0.1	5	8	10	100	22341.9
		0.1	8	8	10	100	20985.2
		0.1	10	8	10	100	21492.4
		0.1	15	8	10	100	22563.6
Re	227.525	0.1	3	8	10	100	1186.4
		0.1	5	8	10	100	5538.4
		0.1	8	8	10	100	4033.9
		0.1	10	8	10	100	1175.0
		0.1	15	8	10	100	1249.2
Ca	422.673	0.1	3	8	10	100	36558721.1
		0.1	5	8	10	100	41755181.1
		0.1	8	8	10	100	38260333.1

		0.1	10	8	10	100	38128333.8
		0.1	15	8	10	100	39272608.1

综合数据来看，硝酸的用量对发射强度有一定的影响，本试验 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定选取硝酸用量为 5mL。

国标（北京）检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司作为第一验证单位，经验证，结论与起草单位一致，验证结果见附录 A、附录 B。

3.5 盐酸用量选择

在溶解样品中，使用了盐酸溶解钼精矿。在其他试验条件不变的情况下，W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定选择了不同用量的盐酸对 2#样品（Mo 含量 45%）样品进行处理后，测定发射强度，数据见表 8。

表 8 盐酸用量的选择

元素	波长 nm	称样量 g	硝酸加入量 mL	盐酸加入量 mL	盐酸 (1+1) 加入量 mL	定容体积 mL	强度
W	207.912	0.1	5	5	10	100	68251.5
		0.1	5	8	10	100	74385.7
		0.1	5	10	10	100	73974.8
		0.1	5	15	10	100	73858.8
		0.1	5	20	10	100	73258.8
Pb	220.353	0.1	5	5	10	100	147307.8
		0.1	5	8	10	100	149591.9
		0.1	5	10	10	100	151184.9
		0.1	5	15	10	100	151303.4
		0.1	5	20	10	100	151869.9
Cu	221.459	0.1	5	5	10	100	282133.4
		0.1	5	8	10	100	278281.8
		0.1	5	10	10	100	283148.2
		0.1	5	15	10	100	282095.6
		0.1	5	20	10	100	287220.6
Bi	223.061	0.1	5	5	10	100	21750.6
		0.1	5	8	10	100	22341.9
		0.1	5	10	10	100	22178.2
		0.1	5	15	10	100	22297.9
		0.1	5	20	10	100	22443.8
Re	227.525	0.1	5	5	10	100	1080.7
		0.1	5	8	10	100	1175.0
		0.1	5	10	10	100	1498.5
		0.1	5	15	10	100	1213.1
		0.1	5	20	10	100	1427.6
Ca	422.673	0.1	5	5	10	100	39692978.3
		0.1	5	8	10	100	41755181.1
		0.1	5	10	10	100	44596571.8

		0.1	5	15	10	100	42977147.8
		0.1	5	20	10	100	40628417.8

表 8 数据表明, W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定时盐酸用量为 10mL 时, 发射强度趋于稳定。本试验测定 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素选取盐酸用量为 10mL。

国标(北京)检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司作为第一验证单位, 经验证, 结论与起草单位一致, 验证结果见附录 A、附录 B。

3.6 盐酸(1+1)用量选择

W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定时在溶解钼精矿样品中, 使用了盐酸(1+1)作为酸性介质。在其他试验条件不变的情况下, 方法选择了不同用量的盐酸(1+1)对 2 样品(Mo 含量 45%)进行处理后, 测定发射强度, 数据见表 9。

表 9 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定时盐酸(1+1)用量的选择

元素	波长 nm	称样量 g	硝酸加入量 mL	盐酸加入量 mL	盐酸 (1+1) 加入量 mL	定容体积 mL	强度
W	207.912	0.1	5	8	3	100	33998.2
		0.1	5	8	5	100	43052.2
		0.1	5	8	10	100	74385.7
		0.1	5	8	15	100	65426.5
		0.1	5	8	20	100	74798.6
Pb	220.353	0.1	5	8	3	100	148390.2
		0.1	5	8	5	100	153811.1
		0.1	5	8	10	100	158440.1
		0.1	5	8	15	100	153817.0
		0.1	5	8	20	100	151303.4
Cu	221.459	0.1	5	8	3	100	282095.6
		0.1	5	8	5	100	289686.5
		0.1	5	8	10	100	295107.0
		0.1	5	8	15	100	291755.6
		0.1	5	8	20	100	285408.3
Bi	223.061	0.1	5	8	3	100	22341.94
		0.1	5	8	5	100	22443.17
		0.1	5	8	10	100	22694.65
		0.1	5	8	15	100	22340.01
		0.1	5	8	20	100	22173.04
Re	227.525	0.1	5	8	3	100	1135.6
		0.1	5	8	5	100	1175.0
		0.1	5	8	10	100	1513.3
		0.1	5	8	15	100	1249.2
		0.1	5	8	20	100	1281.6
Ca	422.673	0.1	5	8	3	100	41755181.1
		0.1	5	8	5	100	43336600.2
		0.1	5	8	10	100	44029036.6

		0.1	5	8	15	100	40402004.2
		0.1	5	8	20	100	43692756.7

表 9 数据表明, 盐酸(1+1)的用量对 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定发射强度有一定的影响, 总体影响不大。综合考虑, 本试验 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定时选取盐酸(1+1)用量为 10mL。

Si、Zn 元素测定时在溶解钼精矿样品中, 使用了盐酸(1+1)作为酸性中和碱性和样品溶液介质。在其他试验条件不变的情况下, 方法选择了不同用量的盐酸(1+1)对 2#样品 (Mo 含量 45%) 进行处理后, 测定发射强度, 数据见表 9。

表 10 Si、Zn 元素测定时盐酸(1+1)用量的选择

元素	波长 nm	称样量 g	预装氢氧化 钠加入量 g	覆盖氢氧化 钠加入量 g	马弗炉 温度 ℃	熔融时间 min	盐酸 (1+1) 加 入量 mL	定容体积 mL	强度
Zn	202.548	0.1	0.2	0.5	500	10	5	100	388233.8
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	425353.0
		0.1	0.2	0.5	500	10	15	100	413749.1
		0.1	0.2	0.5	500	10	20	100	421920.3
		0.1	0.2	0.5	500	10	30	100	435133.9
Si	252.851	0.1	0.2	0.5	500	10	5	100	2211867.3
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	2316920.5
		0.1	0.2	0.5	500	10	15	100	2254742.1
		0.1	0.2	0.5	500	10	20	100	2237624.8
		0.1	0.2	0.5	500	10	30	100	2310428.4

表 10 数据表明, 盐酸(1+1)的用量对 Si、Zn 元素测定发射强度影响不大, 本试验 Si、Zn 元素测定选取盐酸(1+1)用量为 10mL。

国标(北京)检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司作为第一验证单位, 经验证, 结论与起草单位一致, 验证结果见附录 A、附录 B。

3.7 预装氢氧化钠用量选择

Si、Zn 元素测定在溶解钼精矿样品中, 在银坩埚中预装氢氧化钠作为熔融剂。在其他试验条件不变的情况下, 选择了不同用量的预装氢氧化钠对 2#样品 (Mo 含量 45%) 进行处理后, 测定发射强度, 数据见表 11。

表 11 预装氢氧化钠用量的选择

元素	波长 nm	称样量 g	预装氢氧化 钠加入量 g	覆盖氢氧化钠加 入量 g	马弗炉温度 ℃	熔融 时间 min	盐酸 (1+1) 加入量 mL	定容体积 mL	强度
Zn	202.548	0.1	0	0.5	500	10	10	100	336338.8
		0.1	0.1	0.5	500	10	10	100	388233.8
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	423792.4
		0.1	0.3	0.5	500	10	10	100	369379.5
		0.1	0.5	0.5	500	10	10	100	320441.9
Si	252.851	0.1	0	0.5	500	10	10	100	2280616.0
		0.1	0.1	0.5	500	10	10	100	1476045.2
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	2316920.5
		0.1	0.3	0.5	500	10	10	100	2137169.6

		0.1	0.5	0.5	500	10	10	100	2039396.1
--	--	-----	-----	-----	-----	----	----	-----	-----------

表 10 数据表明,预装氢氧化钠的用量对 Si、Zn 元素测定发射强度有一定的影响,因此本试验 Si、Zn 元素测定选取预装氢氧化钠用量为 0.2g。

国标(北京)检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司作为第一验证单位,经验证,结论与起草单位一致,验证结果见附录 A、附录 B。

3.8 覆盖氢氧化钠用量的选择

Si、Zn元素测定在溶解钼精矿样品中,在银坩锅中覆盖氢氧化钠作为熔融剂。在其他试验条件不变的情况下,选择了不同用量的覆盖氢氧化钠,对2#样品(Mo含量45%)进行处理后,测定发射强度,数据见表12。

表 12 覆盖氢氧化钠用量的选择

元素	波长 nm	称样量 g	预装氢氧化 钠加入量 g	覆盖氢氧化 钠加入量 g	马弗炉温度 ℃	熔融时间 min	盐酸(1+1)加 入量 mL	定容 体积 mL	强度
Zn	202.548	0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	450961.0
		0.1	0.2	1	500	10	10	100	388233.8
		0.1	0.2	1.5	500	10	10	100	329194.9
		0.1	0.2	2	500	10	10	100	249962.7
		0.1	0.2	2.5	500	10	10	100	261539.9
Si	252.851	0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	2347405.1
		0.1	0.2	1	500	10	10	100	2316920.5
		0.1	0.2	1.5	500	10	10	100	1997289.1
		0.1	0.2	2	500	10	10	100	1809223.6
		0.1	0.2	2.5	500	10	10	100	1573898.6

数据表明,覆盖氢氧化钠的用量对 Si、Zn 元素测定发射强度有一定的影响,因此本试验 Si、Zn 元素测定选取覆盖氢氧化钠用量为 0.5g。

国标(北京)检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司作为第一验证单位,经验证,结论与起草单位一致,验证结果见附录 A、附录 B。

3.9 熔融温度的选择

Si、Zn元素测定在溶解钼精矿样品中,熔融温度会影响样品的溶解效果。在其他试验条件不变的情况下,选择了不同熔融温度对2#样品(Mo含量45%)进行处理后,测定发射强度,数据见表13。

表 13 熔融温度的选择

元素	波长 nm	称样量 g	预装氢氧化 钠加入量 g	覆盖氢氧化 钠加入量 g	马弗炉 温度 ℃	熔融时间 min	盐酸(1+1) 加入量 mL	定容体积 mL	强度
Zn	202.548	0.1	0.2	0.5	300	10	10	100	171902.6
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	411045.4
		0.1	0.2	0.5	600	10	10	100	388233.8
		0.1	0.2	0.5	700	10	10	100	415974.8
		0.1	0.2	0.5	800	10	10	100	375642.3
Si	252.851	0.1	0.2	0.5	300	10	10	100	2263301.6
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	2316920.5
		0.1	0.2	0.5	600	10	10	100	2225899.3

	0.1	0.2	0.5	700	10	10	100	2271686.4
	0.1	0.2	0.5	800	10	10	100	2232491.0

数据表明，熔融温度对 Si、Zn 元素测定发射强度有一定的影响，因此本试验 Si、Zn 元素测定选取熔融温度为 500℃。

国标（北京）检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司作为第一验证单位，经验证，结论与起草单位一致，验证结果见附录 A、附录 B。

3.10 熔融时间的选择

Si、Zn 元素测定在溶解钼精矿样品中，熔融时间会影响样品的溶解效果。在其他试验条件不变的情况下，选择了不同的熔融时间对 2 样品（Mo 含量 45%）进行处理后，测定发射强度，数据见表 14。

表 14 熔融时间的选择

元素	波长 nm	称样量 g	预装氢氧化 钠加入量 g	覆盖氢氧化 钠加入量 g	马弗炉温度 ℃	熔融时间 min	盐酸 (1+1) 加入量 mL	定容体积 mL	强度
Zn	202.548	0.1	0.2	0.5	500	5	10	100	404100.3
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	408639.1
		0.1	0.2	0.5	500	20	10	100	388233.8
		0.1	0.2	0.5	500	25	10	100	418221.8
		0.1	0.2	0.5	500	30	10	100	398782.1
Si	252.851	0.1	0.2	0.5	500	5	10	100	2267272.8
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	2316920.5
		0.1	0.2	0.5	500	20	10	100	2234176.0
		0.1	0.2	0.5	500	25	10	100	2219363.7
		0.1	0.2	0.5	500	30	10	100	2190812.5

数据表明，熔融时间对 Si、Zn 元素测定发射强度有一定的影响，因此本试验 Si、Zn 元素测定选取熔融时间为 10 min。

国标（北京）检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司作为第一验证单位，经验证，结论与起草单位一致，验证结果见附录 A、附录 B。

3.11 基体钼的影响

配制两套工作曲线，一组不添加钼基体（高纯钼粉），另一组添加与样品中钼含量对等的钼基体（高纯钼粉），在选定波长下测定两套工作曲线强度，检测结果见表 15。在同一坐标系绘制两套工作曲线，见图 1。

表 15 基体影响试验

元素	波长 nm	标准系列溶液浓度 mg/L	强度	
			无基体	有基体
W	207.912	0	582.3	4736.0
		0.1	2758.6	7977.8
		0.5	13979.8	18186.4
		1	29154.2	29466.9
		2	56881.9	59228.4
		5	137214.5	148836.9
		10	284204.5	283678.5
Pb	220.353	0	956.2	2692.5
		0.1	2835.3	3922.1

		0.5	14855.8	14124.4
		1	29643.0	28603.8
		2	65010.2	55196.2
		5	159046.3	150398.9
		10	321173.6	306108.8
Cu	221.459	0	2750.3	4796.3
		0.1	74168.5	97807.0
		0.5	376709.9	396724.3
		1	769144.0	783353.0
		2	1515418.6	1624808.8
		5	3894583.0	4123224.7
		10	7932947.8	8327634.6
Bi	223.061	0	348.8	259.3
		0.1	1820.3	2036.6
		0.5	12508.9	12232.1
		1	26450.4	25349.2
		2	52709.7	48629.5
		5	138216.1	120977.8
		10	282902.5	261318.5
Zn	205.548	0	7993.7	4796.7
		0.1	13440.4	18547.5
		0.5	86486.7	84286.6
		1	184594.8	170992.7
		2	362033.4	364573.1
		5	949992.2	771807.9
		10	1927052.2	1829710.4
Ra	227.525	0	950.8	1138.3
		0.01	1831.2	1570.8
		0.05	8998.6	7418.6
		0.1	18306.1	15912.8
		0.2	35953.1	31555.9
		0.5	93066.4	82692.6
		1	182845.1	170518.8
Ca	422.673	0	86244.3	118612.7
		0.5	220261.5	382695.7
		1	475894.3	607711.5
		5	2627176.3	2771271.1
		10	5254394.6	5310487.7
		20	10516288.4	10676216.4
		30	16043603.6	16017572.4
Si	252.851	0	3591.7	2391.7
		0.5	40962.8	50962.8
		1	74723.5	84723.5
		5	374607.7	474607.7
		10	759644.6	859644.6
		30	2269418.2	2269418.2
		50	3793560.0	3993560.0

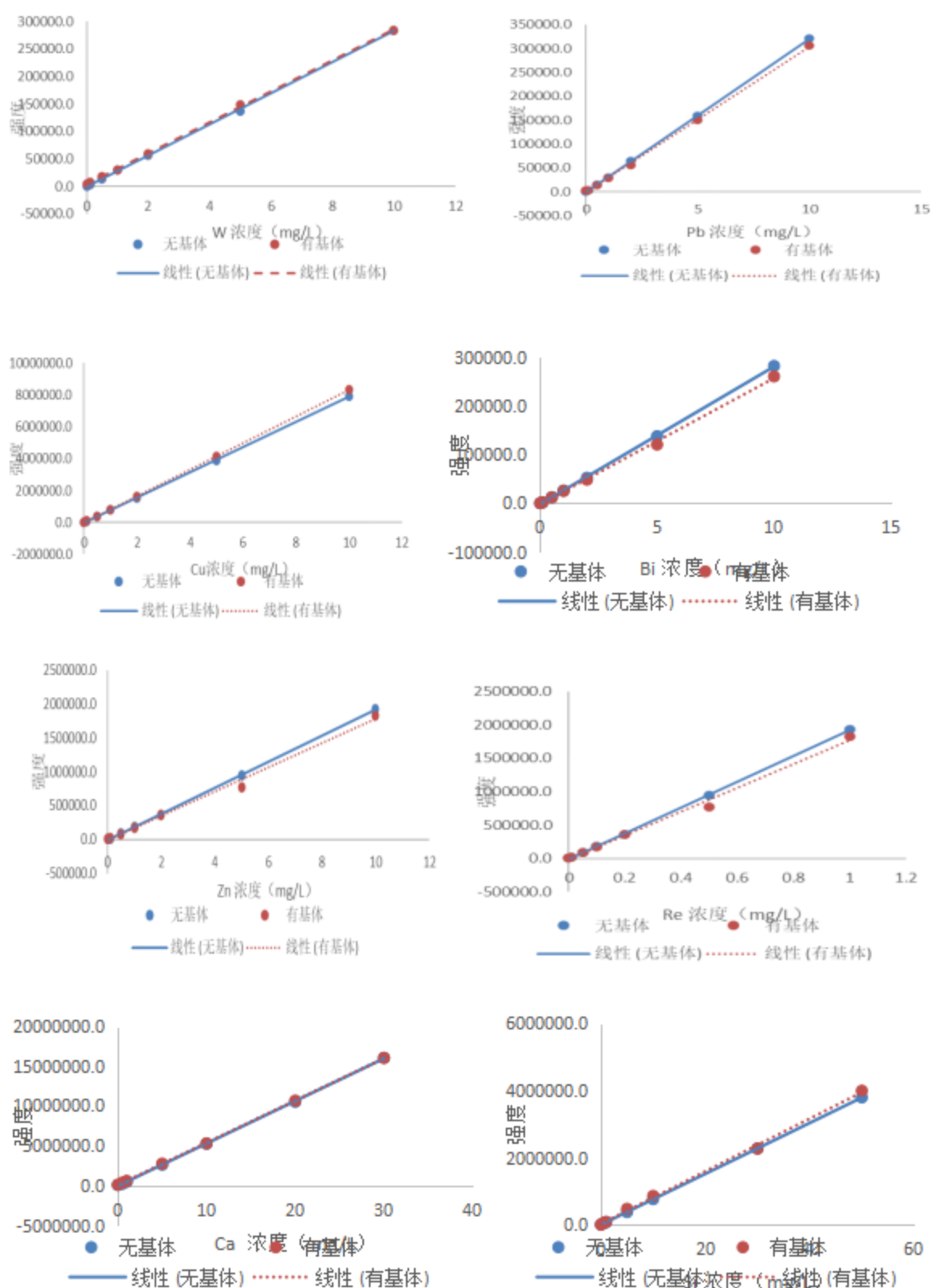


图1 基体影响工作曲线

结果表明, 在设定的工作曲线范围内, 钼基体对钼精矿中杂质元素的测定有没有明显的正干扰或者负干扰, 因此工作曲线的配制中无需添加与样品中钼含量对等的钼基体。

国标（北京）检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司作为第一验证单位，经验证，结论与起草单位一致，验证结果见附录 A、附录 B。

3.12 共存离子干扰

分别移取浓度为 2 mg/L 钨、铜、铋、锑、锡、镍、钴、铁、铬、锰、钛、铈、铝，1 mg/L 砷、镉，5 mg/L 铅、镁、磷，20 mg/L 钙、硅标准溶液至 100 mL 容量瓶中，作为共存元素，按本方法测定各元素含量并计算回收率，确定共存元素干扰的影响，见表 16。

表 16 共存元素干扰

元素	回收率 %		
W	96.9	96.4	98.2
Cu	99.6	99.3	97.5
Bi	99.5	97.6	98.3
Sb	98.2	95.2	96.6
Sn	96.9	97.5	99.9
Ni	97.7	98.8	100.2
Co	99.7	98.6	97.7
Fe	98.7	99.3	100.0
Cr	99.5	97.9	98.5
Mn	99.7	97.4	97.2
Ti	98.2	97.0	97.6
Re	96.5	98.0	95.4
Al	98.2	98.3	97.2
As	97.9	98.4	99.1
Cd	100.2	99.9	98.8
Pb	100.1	99.7	99.8
Mg	99.6	98.3	100.0
P	97.4	98.7	96.5
Ca	100.1	99.8	97.0
Si	98.2	97.4	99.6

结果表明，在本方法测定范文内，钨、铜、铋、锑等20种元素不存在相互之间的干扰。

国标（北京）检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司作为第一验证单位，经验证，结论与起草单位一致，验证结果见附录 A、附录 B。

3.13 工作曲线

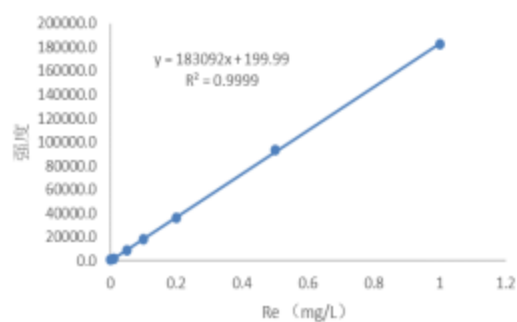
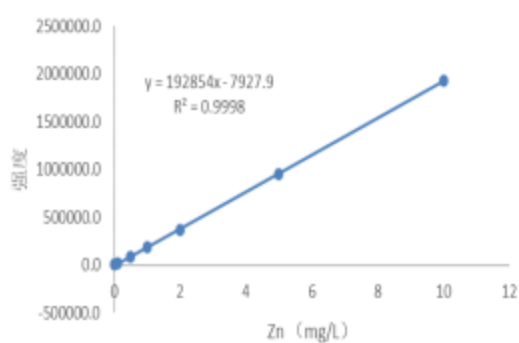
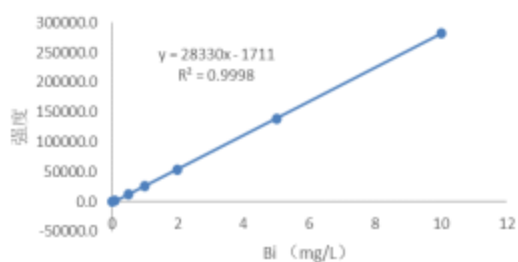
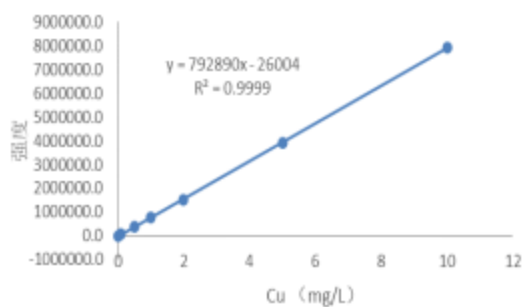
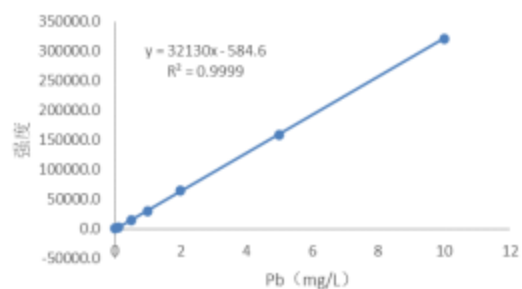
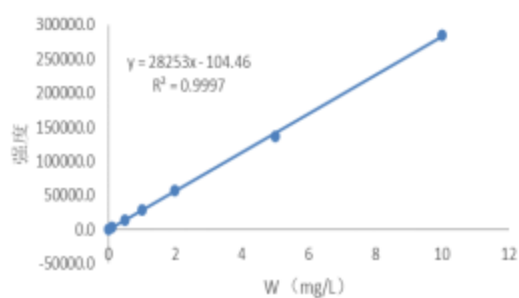
将标准系列溶液于电感耦合等离子体发射光谱仪，在选定波长处测定发射强度。以待测元素的质量浓度为横坐标，发射强度为纵坐标，仪器自动绘制工作曲线。工作曲线强度、线性拟合方程和线性相关系数见表17。工作曲线见图2。

表 17 工作曲线强度、线性拟合方程和线性相关系数

元素	波长 nm	标准系列溶液浓度 mg/L	强度	线性方程	线性相关系数
W	207.912	0	582.3	$y=28253x-104.46$	0.9998
		0.1	2758.6		
		0.5	13979.8		

		1	29154.2		
		2	56881.9		
		5	137214.5		
		10	284204.5		
Pb	220.353	0	956.2	y=32130x-584.5	0.9999
		0.1	2835.3		
		0.5	14855.8		
		1	29643.0		
		2	65010.2		
		5	159046.3		
		10	321173.6		
Cu	221.459	0	2750.3	y=792890x-26004	0.9999
		0.1	74168.5		
		0.5	376709.9		
		1	769144.0		
		2	1515418.6		
		5	3894583.0		
		10	7932947.8		
Bi	223.061	0	348.8	y=28330x-1711	0.9999
		0.1	1820.3		
		0.5	12508.9		
		1	26450.4		
		2	52709.7		
		5	138216.1		
		10	282902.5		
Zn	202.548	0	7993.7	y=192854x-7927.9	0.9999
		0.1	13440.4		
		0.5	86486.7		
		1	184594.8		
		2	362033.4		
		5	949992.2		
		10	1927052.2		
Re	227.525	0	950.8	y=183092x+199.99	0.9999
		0.01	1831.2		
		0.05	8998.6		
		0.1	18306.1		
		0.2	35953.1		
		0.5	93066.4		
		1	182845.1		
Ca	422.673	0	86244.3	y=532754x-29182	0.9999
		0.5	220261.5		
		1	475894.3		
		5	2627176.3		
		10	5254394.6		
		20	10516288.4		
		30	16043603.6		
Si	252.851	0	3591.7	y=75805x+192.1	0.9999

		0.5	40962.8		
		1	74723.5		
		5	374607.7		
		10	759644.6		
		30	2269418.2		
		50	3793560.0		



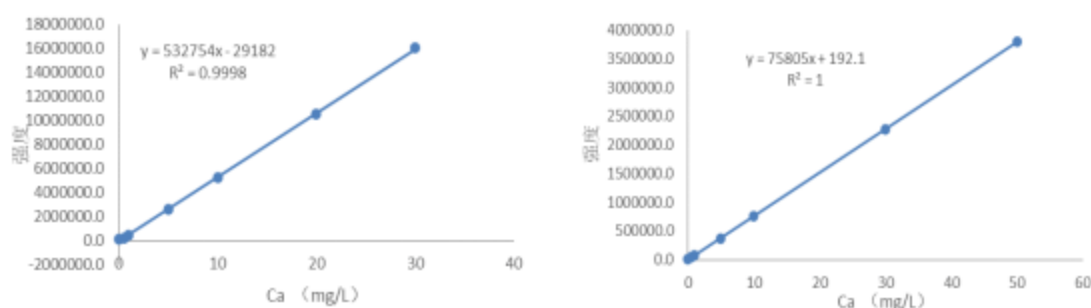


图 2 工作曲线

从表 17、图 2 中可以看出，在选定的试验条件下，待测元素的工作曲线线性较好，满足分析要求。

国标（北京）检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司作为第一验证单位，经验证，结论与起草单位一致，验证结果见附录 A、附录 B。

3.14 检出限

按方法进行 11 份空白样品测试，以 3 倍标准偏差计算方法的检出限，以 10 倍标准偏差计算方法的测定下限，数据见表 18。

表 18 方法检出限

元素	W	Pb	Cu	Bi	Re	Ca	Si	Zn
波长 nm	207.912	220.353	221.459	223.061	227.525	317.933	252.851	202.548
空白测定值/(mg/L)	0.0229	0.0269	0.000701	0.0050	0.00157	0.00781	0.0423	0.0240
	0.0243	0.0271	0.000578	0.0049	0.00139	0.00648	0.0374	0.0241
	0.0249	0.0271	0.000432	0.0048	0.00145	0.00683	0.0414	0.0237
	0.0256	0.0273	0.000210	0.0049	0.00134	0.00651	0.0335	0.0246
	0.0235	0.0265	0.000582	0.0048	0.00121	0.00764	0.0336	0.0244
	0.0263	0.0279	0.000679	0.0048	0.00122	0.00722	0.0322	0.0246
	0.0256	0.0272	0.000514	0.0048	0.00138	0.00695	0.0327	0.0246
	0.0267	0.0269	0.000478	0.0048	0.00152	0.00743	0.0305	0.0241
	0.0268	0.0268	0.000664	0.0050	0.00121	0.00588	0.0307	0.0236
	0.0264	0.0276	0.000513	0.0048	0.00102	0.00689	0.0290	0.0228
	0.0247	0.0272	0.000785	0.0049	0.00137	0.00844	0.0308	0.0227
平均值 mg/L	0.0252	0.0271	0.000558	0.0049	0.00134	0.00367	0.0340	0.0239
标准偏差 S mg/L	0.0013	0.00039	0.00016	0.0005	0.00016	0.00071	0.0044	0.00066
检出限 mg/L	0.0040	0.0012	0.00047	0.00051	0.00048	0.0021	0.0133	0.0020
测定下限 mg/L	0.0132	0.0039	0.0016	0.0052	0.0016	0.0071	0.0445	0.0066
测定下限 %	0.0013	0.00039	0.00016	0.00052	0.00016	0.00071	0.0044	0.00066

数据表明，本方法的检出限，测定下限均能满足测定范围规定的检测含量范围的上下限。

国标（北京）检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司作为第一验证单位，经验证，结论

与起草单位一致，验证结果见附录 A、附录 B。

3.15 方法精密度

选择均匀性满足分析要求的 5 个水平的钼精矿样品作为方法精密度实验样品。样品为：

1#样品 (Mo 含量 40%)、2#样品 (Mo 含量 45%)、3#样品 (Mo 含量 50%)、4#样品 (Mo 含量 54%)、5#样品 (Mo 含量 57%)。

现有样品无法形成待测元素的含量梯度以及覆盖检测范围。因此，本实验向纯钼粉（纯度大于 99.99%）样品和钼精矿样品中加入一定量待测元素的方法合成如下模拟样品，模拟样品汇总见表 19。

模拟样品 1#：称取纯钼粉样品 0.1000g，加入 10 μ g 钨、10 μ g 铅、10 μ g 铜、30 μ g 铈、20 μ g 钙，按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。

模拟样品 2#：称取纯钼粉样品 0.1000g，加入 80 μ g 铈、80 μ g 钙，按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。

模拟样品 3#：称取纯钼粉样品 0.1000g，加入 200 μ g 钙，按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。

模拟样品 4#：称取 1#钼精矿样品（含钼 40%）0.1000g，加入 500 μ g 铜、300 μ g 钨，按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。

模拟样品 5#：称取 2#钼精矿样品（含钼 45%）0.1000g，加入 300 μ g 铅、200 μ g 铈，按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。

模拟样品 6#：称取 2#钼精矿样品（含钼 45%）0.1000g，加入 500 μ g 铈，按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。

模拟样品 7#：称取 2#钼精矿样品（含钼 45%）0.1000g，加入 800 μ g 铈，按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。

模拟样品 8#：称取 4#钼精矿样品（含钼 54%）0.1000g，加入 100 μ g 钨、100 μ g 铅、1000 μ g 钙，按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。

模拟样品 9#：称取 5#钼精矿样品（含钼 57%）0.1000g，加入 100 μ g 铜，按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。

模拟样品 10#：称取纯钼粉样品 0.1000g，加入 50 μ g 硅，按照 Si、Zn 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。（碱溶解加标准物质溶液后，需要预先烘干或者缓慢升温下蒸发水分防止熔融时飞溅）

模拟样品 11#：称取 2#钼精矿样品（含钼 45%）0.1000g，加入 100 μ g 锌，按照 Si、Zn 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。（碱溶解加标准物质溶液后，需要预先烘干或者缓慢升温下蒸发水分防止熔融时飞溅）

模拟样品 12#：称取 2#钼精矿样品（含钼 45%）0.1000g，加入 500 μ g 锌，按照 Si、Zn 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。（碱溶解加标准物质溶液后，需要预先烘干或者缓慢升温下蒸发水分防止熔融时飞溅）

模拟样品 13#：称取 4#钼精矿样品（含钼 54%）0.1000g，加入 500 μ g 硅，按照 Si、Zn 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。（碱溶解加标准物质溶液后，需要预先烘干或者缓慢升温下蒸发水分防止熔融时飞溅）

模拟样品 14#：称取 1#钼精矿样品（含钼 40%）0.1000g，加入 1000 μ g 硅，按照 Si、Zn 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。（碱溶解加标准物质溶液后，需要预先烘干或者缓慢升温下蒸发水分防止熔融时飞溅）

模拟样品 15#：称取 3#钼精矿样品（含钼 50%）0.1000g，加入 100 μ g 铜，按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。

表 19 模拟样品汇总

模拟样品	样品名称	加入待测元素量							
		μg							
		W	Pb	Cu	Bi	Re	Ca	Zn	Si
模拟样品 1 [#]	FMo (纯钼粉)	10	10	10	—	30	20	—	—
模拟样品 2 [#]	FMo (纯钼粉)	—	—	—	—	80	80	—	—
模拟样品 3 [#]	FMo (纯钼粉)	—	—	—	—	—	200	—	—
模拟样品 4 [#]	1 [#] (40%钼精矿)	400	—	500	—	2	—	—	—
模拟样品 5 [#]	2 [#] (45%钼精矿)	—	300	—	200	—	—	—	—
模拟样品 6 [#]	2 [#] (45%钼精矿)	—	—	—	500	—	—	—	—
模拟样品 7 [#]	2 [#] (45%钼精矿)	—	—	—	800	—	—	—	—
模拟样品 8 [#]	4 [#] (54%钼精矿)	100	100	—	—	—	1000	—	—
模拟样品 9 [#]	5 [#] (57%钼精矿)	—	—	—	—	—	100	—	—
模拟样品 10 [#]	FMo (纯钼粉)	—	—	—	—	—	—	—	50
模拟样品 11 [#]	2 [#] (45%钼精矿)	—	—	—	—	—	—	100	—
模拟样品 12 [#]	2 [#] (45%钼精矿)	—	—	—	—	—	—	500	—
模拟样品 13 [#]	4 [#] (54%钼精矿)	—	—	—	—	—	—	—	500
模拟样品 14 [#]	1 [#] (40%钼精矿)	—	—	—	—	—	—	—	1000
模拟样品 15 [#]	3 [#] (50%钼精矿)	—	—	100	—	—	—	—	—

按方法对 5 个焙烧钼精矿样品、15 个模拟样测定 11 次进行精密度试验，结果见表 20。

表 20 方法精密度

元素	波长 nm	样品名称	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平均值 %	S %	RSD %	备注
W	207.912	1°	0.490	0.498	0.484	0.496	0.489	0.473	0.483	0.474	0.489	0.484	0.483	0.486	0.008	1.6	40%钨精矿
		2°	0.266	0.266	0.261	0.244	0.248	0.264	0.267	0.261	0.242	0.253	0.252	0.257	0.009	3.6	45%钨精矿
		3°	0.301	0.296	0.314	0.314	0.294	0.296	0.300	0.299	0.281	0.282	0.285	0.297	0.01	3.7	50%钨精矿
		4°	0.0230	0.0220	0.0209	0.0208	0.0207	0.0202	0.0207	0.0210	0.0221	0.0222	0.0218	0.0214	0.001	4.1	54%钨精矿
		5°	0.0202	0.0202	0.0198	0.0201	0.0206	0.0203	0.0199	0.0196	0.0197	0.0194	0.0200	0.0200	0.0003	1.7	57%钨精矿
		模拟样品 1°	0.0106	0.0106	0.0104	0.0108	0.0107	0.0107	0.0106	0.0103	0.0107	0.0105	0.0109	0.0106	0.000	1.6	FMo+0.1ppm
		模拟样品 8°	0.120	0.121	0.123	0.122	0.121	0.121	0.121	0.122	0.123	0.123	0.123	0.122	0.001	0.9	54%钨精矿+1ppm
		模拟样品 4°	0.847	0.846	0.849	0.850	0.846	0.847	0.854	0.852	0.853	0.856	0.862	0.851	0.005	0.6	40%钨精矿+4ppm
Pb	220.353	1°	0.601	0.595	0.599	0.571	0.569	0.567	0.568	0.581	0.584	0.585	0.594	0.583	0.01	2.2	40%钨精矿
		2°	0.414	0.414	0.418	0.412	0.408	0.415	0.419	0.419	0.418	0.412	0.410	0.414	0.004	0.9	45%钨精矿
		3°	0.198	0.193	0.183	0.182	0.191	0.193	0.189	0.190	0.198	0.201	0.202	0.193	0.007	3.4	50%钨精矿
		4°	0.0505	0.0518	0.0518	0.0522	0.0507	0.0524	0.0525	0.0526	0.0504	0.0512	0.0498	0.0515	0.001	1.9	54%钨精矿
		5°	0.0338	0.0342	0.0321	0.0328	0.0342	0.0331	0.0335	0.0321	0.0324	0.0325	0.0325	0.0330	0.0008	2.4	57%钨精矿
		模拟样品 1°	0.0103	0.0101	0.0110	0.0106	0.0106	0.0102	0.0099	0.0098	0.0115	0.0110	0.0104	0.0105	0.0005	4.8	FMo+0.1ppm
		模拟样品 8°	0.142	0.143	0.142	0.144	0.147	0.143	0.142	0.143	0.144	0.143	0.144	0.143	0.001	1.0	合 54%钨精矿+1ppm
		模拟样品 5°	0.708	0.703	0.709	0.705	0.692	0.693	0.695	0.689	0.688	0.687	0.683	0.696	0.009	1.3	45%钨精矿+3ppm
Cu	221.459	1°	0.385	0.391	0.376	0.372	0.369	0.359	0.366	0.379	0.387	0.385	0.384	0.378	0.01	2.7	40%钨精矿
		2°	3.233	3.219	3.241	3.234	3.182	3.247	3.241	3.246	3.272	3.176	3.219	3.23	0.03	0.9	45%钨精矿
		3°	0.0319	0.0319	0.0294	0.0315	0.0309	0.0313	0.0311	0.0305	0.0303	0.0301	0.0306	0.0309	0.001	2.5	50%钨精矿
		4°	0.483	0.485	0.474	0.475	0.479	0.482	0.478	0.480	0.478	0.477	0.474	0.479	0.004	0.8	54%钨精矿
		5°	0.0677	0.0704	0.0689	0.0669	0.0683	0.0674	0.0662	0.0645	0.0669	0.0682	0.0683	0.0676	0.002	2.3	57%钨精矿
		模拟样品 1°	0.0110	0.0106	0.0108	0.0106	0.0108	0.0110	0.0109	0.0105	0.0115	0.0105	0.0106	0.0108	0.0003	2.8	FMo+0.1ppm

		模拟样品 15°	0.144	0.144	0.145	0.145	0.143	0.145	0.145	0.146	0.146	0.146	0.145	0.145	0.001	0.6	50%钼精矿+1ppm
		模拟样品 4°	0.854	0.848	0.853	0.860	0.848	0.851	0.861	0.853	0.858	0.852	0.853	0.854	0.004	0.5	40%钼精矿+5ppm
Bi	223.061	1°	3.41	3.42	3.40	3.35	3.31	3.32	3.29	3.36	3.42	3.38	3.42	3.37	0.05	1.4	40%钼精矿
		2°	0.0750	0.0750	0.0731	0.0746	0.0740	0.0755	0.0754	0.0743	0.0743	0.0739	0.0742	0.0745	0.0007	1.0	45%钼精矿
		3°	0.0129	0.0126	0.0126	0.0124	0.0127	0.0127	0.0131	0.0130	0.0127	0.0129	0.0128	0.0128	0.0002	1.5	50%钼精矿
		4°	0.0102	0.0103	0.0107	0.0106	0.0101	0.0100	0.0108	0.0103	0.0101	0.0102	0.0100	0.0103	0.0003	2.7	54%钼精矿
		5°	0.00583	0.00583	0.00597	0.00588	0.00574	0.00578	0.00565	0.00559	0.00568	0.00560	0.00553	0.00574	0.0001	2.4	57%钼精矿
		模拟样品 5°	0.271	0.270	0.271	0.276	0.277	0.273	0.273	0.271	0.271	0.272	0.270	0.272	0.002	0.8	45%钼精矿+2ppm
		模拟样品 6°	0.592	0.582	0.593	0.592	0.591	0.588	0.577	0.589	0.592	0.592	0.593	0.589	0.005	0.9	45%钼精矿+5ppm
		模拟样品 7°	0.847	0.845	0.836	0.848	0.838	0.836	0.831	0.832	0.829	0.826	0.829	0.836	0.008	0.9	45%钼精矿+8ppm
Re	227.525	1°	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	—	—	—	40%钼精矿
		2°	0.0129	0.0125	0.0129	0.0130	0.0125	0.0139	0.0139	0.0121	0.0124	0.0125	0.0121	0.0128	0.0006	4.9	45%钼精矿
		3°	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	—	—	—	50%钼精矿
		4°	0.0196	0.0192	0.0183	0.0190	0.0209	0.0205	0.0197	0.0204	0.0198	0.0199	0.0194	0.0197	0.0007	3.8	54%钼精矿
		5°	0.0103	0.0108	0.0096	0.0096	0.0097	0.0101	0.0099	0.0104	0.0102	0.0102	0.0103	0.0101	0.0004	3.6	57%钼精矿
		模拟样品 4°	0.00204	0.00208	0.00202	0.00204	0.00209	0.00208	0.00204	0.00204	0.00205	0.00208	0.00209	0.00206	0.00002	1.2	40%钼精矿+0.02Re
		模拟样品 1°	0.0306	0.0301	0.0308	0.0306	0.0309	0.0307	0.0306	0.0307	0.0298	0.0303	0.0304	0.0305	0.0003	1.1	FMo+0.3Re
		模拟样品 2°	0.0815	0.0831	0.0849	0.0826	0.0816	0.0824	0.0811	0.0831	0.0827	0.0833	0.0837	0.0827	0.001	1.3	FMo+0.8Re
Ca	422.673	1°	2.19	2.20	2.19	2.17	2.12	2.17	2.14	2.21	2.32	2.21	2.32	2.20	0.06	2.8	40%钼精矿
		2°	1.20	1.20	1.14	1.16	1.14	1.21	1.21	1.16	1.16	1.14	1.14	1.17	0.03	2.5	45%钼精矿
		3°	1.39	1.37	1.40	1.39	1.43	1.41	1.45	1.45	1.43	1.43	1.42	1.42	0.03	1.8	50%钼精矿
		4°	0.377	0.374	0.367	0.371	0.381	0.385	0.384	0.388	0.363	0.347	0.348	0.371	0.01	3.8	54%钼精矿
		5°	0.413	0.414	0.373	0.375	0.407	0.406	0.398	0.395	0.404	0.400	0.405	0.399	0.01	3.4	57%钼精矿
		模拟样品 1°	0.0201	0.0203	0.0204	0.0204	0.0203	0.0204	0.0200	0.0203	0.0201	0.0201	0.0201	0.0202	0.0002	0.8	FMo+0.2ppm
		模拟样品 2°	0.0798	0.0792	0.0797	0.0804	0.0818	0.0775	0.0802	0.0787	0.0801	0.0808	0.0811	0.0799	0.001	1.5	FMo+0.8ppm
		模拟样品 3°	0.204	0.208	0.219	0.226	0.221	0.214	0.223	0.228	0.218	0.221	0.212	0.218	0.008	3.5	FMo+2ppm)

		模拟样品 8"	1.27	1.27	1.28	1.27	1.23	1.28	1.29	1.28	1.29	1.29	1.28	1.28	0.02	1.2	54%钼精矿+10ppm
Zn	202.548	1"	0.0633	0.0637	0.0627	0.0638	0.0619	0.0630	0.0617	0.0630	0.0632	0.0673	0.0686	0.0638	0.002	3.4	40%钼精矿
		2"	0.271	0.272	0.273	0.273	0.287	0.285	0.287	0.293	0.287	0.285	0.293	0.282	0.008	3.0	45%钼精矿
		3"	0.0116	0.0114	0.0118	0.0119	0.0120	0.0119	0.0121	0.0121	0.0121	0.0113	0.0113	0.0118	0.0003	2.6	50%钼精矿
		4"	0.0796	0.0803	0.0780	0.0720	0.0802	0.0805	0.0826	0.0767	0.0794	0.0809	0.0819	0.0793	0.003	3.7	54%钼精矿
		5"	0.0180	0.0181	0.0182	0.0184	0.0166	0.0166	0.0167	0.0180	0.0180	0.0177	0.0177	0.0176	0.0007	3.9	57%钼精矿
		模拟样品 11"	0.382	0.375	0.367	0.374	0.381	0.373	0.389	0.374	0.371	0.387	0.376	0.377	0.007	1.8	45%钼精矿+1ppm
		模拟样品 12"	0.759	0.764	0.793	0.781	0.790	0.779	0.787	0.808	0.784	0.740	0.779	0.778	0.02	2.4	45%钼精矿+5ppm
Si	252.851	1"	3.56	3.54	3.54	3.51	3.54	3.53	3.61	3.64	3.64	3.71	3.76	3.60	0.08	2.3	40%钼精矿
		2"	3.52	3.48	3.48	3.51	3.52	3.46	3.42	3.47	3.53	3.47	3.49	3.49	0.03	0.9	45%钼精矿
		3"	3.68	3.80	3.89	3.87	3.86	3.90	3.88	3.92	3.86	3.91	3.82	3.85	0.07	1.8	50%钼精矿
		4"	0.862	0.861	0.851	0.872	0.864	0.849	0.837	0.818	0.828	0.870	0.853	0.851	0.02	2.0	54%钼精矿
		5"	0.813	0.823	0.838	0.819	0.822	0.835	0.852	0.855	0.850	0.852	0.844	0.837	0.02	1.8	57%钼精矿
		模拟样品 14"	4.55	4.54	4.63	4.70	4.84	4.75	4.79	4.82	4.83	4.82	4.74	4.73	0.1	2.3	40%钼精矿+10ppm
		模拟样品 13"	1.23	1.31	1.37	1.34	1.40	1.38	1.37	1.42	1.27	1.37	1.29	1.34	0.06	4.5	54%钼精矿+5ppm
		模拟样品 10"	0.0512	0.0518	0.0509	0.0505	0.0502	0.0499	0.0506	0.0505	0.0507	0.0513	0.0510	0.0508	0.001	1.1	FMo+0.5ppm

数据表明，本方法精密度(RSD)小于 5%，满足分析要求。

国标（北京）检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司作为第一验证单位，验证结果见附录 A、附录 B。

3.16 方法准确度

按方法对钼精矿样品和纯钼样品（FMo）进行溶解，并加入一定量的待测元素标准溶液，测定其结果，计算加标回收率，见表 21。

表 21 加标回收

元素	波长 nm	样品名称	测定值 mg/L	加入量 mg/L	测得总量 mg/L	回收率 %
W	207.912	4 [#] (54%钼精矿)	0.214	0.1	0.310	96.3
		4 [#] (54%钼精矿)	0.214	0.5	0.672	91.5
		4 [#] (54%钼精矿)	0.214	1	1.236	102.2
		2 [#] (45%钼精矿)	2.568	1	3.555	98.7
		1 [#] (40%钼精矿)	4.992	4	8.778	94.7
Pb	220.353	5 [#] (57%钼精矿)	0.348	0.1	0.445	97.7
		4 [#] (54%钼精矿)	0.542	0.1	0.641	99.1
		4 [#] (54%钼精矿)	0.542	1	1.513	97.1
		4 [#] (54%钼精矿)	0.542	2	2.520	98.9
		2 [#] (45%钼精矿)	4.366	3	7.316	98.3
Cu	221.459	3 [#] (50%钼精矿)	0.306	0.2	0.51	102.9
		3 [#] (50%钼精矿)	0.306	1	1.45	114.5
		1 [#] (40%钼精矿)	2.77	1	3.87	109.5
		1 [#] (40%钼精矿)	3.78	5	8.55	95.30
		FMo (纯钼粉)	0.004	0.1	0.101	96.76
		FMo (纯钼粉)	0.004	0.2	0.193	94.46
Bi	223.061	5 [#] (57%钼精矿)	0.066	0.1	0.172	105.8
		4 [#] (54%钼精矿)	0.12	0.2	0.32	101.6
		4 [#] (54%钼精矿)	0.12	0.5	0.61	97.9
		2 [#] (45%钼精矿)	0.85	0.5	1.35	99.8
		2 [#] (45%钼精矿)	0.85	2	2.72	93.5
		2 [#] (45%钼精矿)	0.85	5	5.89	100.8
		2 [#] (45%钼精矿)	0.85	8	8.36	93.8
Re	227.525	1 [#] (40%钼精矿)	0.0001	0.02	0.0191	95.0
		1 [#] (40%钼精矿)	0.0001	0.02	0.0203	101.2
		FMo (纯钼粉)	0.0001	0.1	0.0991	99.0
		FMo (纯钼粉)	0.0001	0.3	0.289	96.2
		FMo (纯钼粉)	0.0001	0.8	0.759	94.8
Ca	422.673	4 [#] (54%钼精矿)	3.27	0.5	3.75	97.0
		4 [#] (54%钼精矿)	3.27	3	6.17	96.7
		4 [#] (54%钼精矿)	3.27	10	12.98	97.1
		1 [#] (40%钼精矿)	19.45	5	24.29	96.7
		FMo (纯钼粉)	0.0025	0.2	0.202	99.9
		FMo (纯钼粉)	0.0025	0.8	0.795	99.1
Zn	202.548	1 [#] (40%钼精矿)	0.63	0.5	1.12	97.5

Si	252.851	3# (50%钼精矿)	0.119	0.1	0.222	102.4
		2# (45%钼精矿)	2.86	1	3.79	93.6
		2# (45%钼精矿)	2.86	5	7.90	100.9
		1# (40%钼精矿)	34.77	10	45.69	109.2
		4# (54%钼精矿)	8.23	5	12.97	94.8
		5# (57%钼精矿)	8.09	1	9.10	101.2
		FMo (纯钼粉)	0.005	0.5	0.49	96.9

数据表明，本方法的加标回收率均在 91.5%~114.5%之间，由此说明本方法所选定的测定条件和样品溶解方法合适，具有较高的准确度。

国标（北京）检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司作为第一验证单位，经验证，结论与起草单位一致，验证结果见附录 A、附录 B。

为了进一步验证本方法的准确度，采用本方法溶解测定有证标准样品 GBW07144（钼矿石标准样品），测定结果见表 22。

表 22 GBW07144 有证标准样品测定值

元素	测定值 %	标准值 %	误差 %	不确定度 %
W	0.0764	0.0732	0.0032	0.0069
	0.0714	0.0732	0.0018	0.0069
	0.0696	0.0732	0.0036	0.0069
Pb	0.0309	0.0316	0.0007	0.0028
	0.0328	0.0316	0.0012	0.0028
	0.0307	0.0316	0.0009	0.0028
Cu	0.0276	0.0266	0.0010	0.0027
	0.0256	0.0266	0.0010	0.0027
	0.0278	0.0266	0.0012	0.0027
Bi	0.0091	0.0086	0.0005	0.0006
	0.0080	0.0086	0.0006	0.0006
	0.0082	0.0086	0.0004	0.0006
Zn	0.0065	0.0068	0.0003	0.0006
	0.0062	0.0068	0.0006	0.0006
	0.0065	0.0068	0.0003	0.0006
Re	0.0025	0.0023	0.0002	0.0002
	0.0021	0.0023	0.0002	0.0002
	0.0024	0.0023	0.0001	0.0002
Ca	1.3664	1.39	0.023	0.11
	1.3319	1.39	0.058	0.11
	1.3548	1.39	0.035	0.11
Si	3.4812	3.54	0.058	0.09
	3.5474	3.54	0.0074	0.09
	3.4812	3.54	0.0588	0.09

数据表明，本方法测定标准样品（GBW07144）的检测结果误差均满足标准样品给出的不确定度，

说明本方法准确。

国标（北京）检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司作为第一验证单位，经验证，结论与起草单位一致，验证结果见附录 A、附录 B。

3.17 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 15 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 12 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 23 钼精矿中钨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	国标（北京）检验认证有限公司	西安汉唐分析检测有限公司	紫金矿业集团股份有限公司	中国有色桂林矿产地质研究院有限公司	洛阳栾川钼业集团有限公司	大冶有色设计研究院有限公司	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	江西铜业股份有限公司	紫金铜业有限公司	承德天大钼业有限责任公司
		起草	一验	一验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验
水平 1	$\bar{x}$	0.0106	0.0105	0.0106	0.0104	0.0108	0.0106	0.0101	0.0100	0.0105	0.0105	0.0103	0.0106
	RSD	1.6	2.6	1.8	3.6	1.7	2.6	4.2	3.6	2.6	2.2	3.6	1.3
水平 2	$\bar{x}$	0.0212	0.0220	0.0211	0.0217	0.0234	0.0224	0.0244	0.0199	0.0217	0.0217	0.0210	0.0214
	RSD	3.2	3.0	4.0	2.7	4.7	4.9	3.8	3.3	4.7	3.0	2.8	2.9
水平 3	$\bar{x}$	0.122	0.123	0.122	0.123	0.119	0.120	0.130	0.119	0.124	0.122	0.120	0.122
	RSD	0.9	1.7	1.5	1.8	1.4	2.1	1.6	4.8	3.0	1.4	3.4	1.4
水平 4	$\bar{x}$	0.257	0.249	0.240	0.259	0.247	0.252	0.250	0.245	0.257	0.259	0.259	0.251
	RSD	3.6	2.7	6.6	1.3	4.5	2.5	2.0	2.8	2.4	1.7	3.1	2.4
水平 5	$\bar{x}$	0.297	0.297	0.298	0.297	0.292	0.292	0.291	0.298	0.294	0.278	0.297	0.297
	RSD	3.8	2.9	3.8	2.6	1.7	1.5	1.3	4.9	1.9	1.7	2.2	4.0
水平 6	$\bar{x}$	0.486	0.489	0.483	0.481	0.482	0.485	0.478	0.488	0.492	0.472	0.491	0.488
	RSD	1.6	1.8	3.8	0.6	1.3	2.0	1.3	3.0	2.0	1.2	2.0	1.1
水平 7	$\bar{x}$	0.851	0.852	0.856	0.864	0.846	0.855	0.866	0.833	0.853	0.869	0.861	0.853
	RSD	0.6	0.7	0.9	0.5	0.4	1.0	0.9	1.6	0.8	0.4	1.4	0.6

表 24 钼精矿中铅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	国标（北京）检验认证有限公司	西安汉唐分析检测有限公司	紫金矿业集团股份有限公司	中国有色桂林矿产地质研究院有限公司	洛阳栾川钼业集团有限公司	大冶有色设计研究院有限公司	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	江西铜业股份有限公司	紫金铜业有限公司	承德天大钼业有限责任公司
		起草	一验	一验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验
水平 1	$\bar{x}$	0.0105	0.0111	0.0106	0.0104	0.0108	0.0105	0.0112	0.0102	0.0109	0.0109	0.0107	0.0108
	RSD	4.9	6.2	2.5	3.7	1.4	2.5	4.6	4.3	4.2	1.4	3.1	2.8
水平 2	$\bar{x}$	0.0330	0.0352	0.0325	0.0328	0.0337	0.0338	0.0337	0.0344	0.0330	0.0330	0.0333	0.0341
	RSD	2.4	3.3	2.7	5.4	1.1	2.8	3.8	3.6	2.2	1.7	1.9	1.9
水平 3	$\bar{x}$	0.0514	0.0519	0.0515	0.0515	0.0511	0.0516	0.0533	0.0512	0.0518	0.0510	0.0522	0.0516
	RSD	1.9	1.8	2.0	0.9	0.8	1.9	1.9	4.4	1.3	0.6	1.7	1.8
水平 4	$\bar{x}$	0.143	0.153	0.136	0.150	0.141	0.144	0.148	0.154	0.145	0.146	0.144	0.148
	RSD	1.0	3.2	5.1	0.9	1.2	2.5	4.7	1.7	2.2	2.0	3.7	1.9
水平 5	$\bar{x}$	0.193	0.201	0.204	0.197	0.198	0.198	0.204	0.203	0.196	0.195	0.195	0.200
	RSD	3.5	6.8	6.3	1.7	1.3	3.2	3.6	2.5	1.9	2.5	3.6	3.6
水平 6	$\bar{x}$	0.414	0.419	0.428	0.421	0.415	0.415	0.428	0.420	0.414	0.417	0.421	0.418
	RSD	0.9	2.2	3.2	1.6	1.1	1.0	1.7	3.4	1.0	0.9	3.0	1.8
水平 7	$\bar{x}$	0.583	0.601	0.590	0.587	0.590	0.587	0.587	0.587	0.588	0.584	0.593	0.596
	RSD	2.2	2.1	3.2	1.9	0.4	1.8	2.1	1.1	1.2	1.0	2.7	2.1
水平 8	$\bar{x}$	0.696	0.702	0.730	0.719	0.701	0.690	0.708	0.705	0.691	0.685	0.717	0.701
	RSD	1.3	1.2	1.2	0.7	1.0	1.3	1.7	2.3	0.9	0.3	1.8	0.8

表 25 钼精矿中铜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	国标 (北京) 检 验认证有 限公司	西安汉 广分析 检测公 司	紫金矿 业集团 股份有 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 集团有 限公司	大冶有 色设计 研究院 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	江西铜 业集团 股份有 限公司	紫金铜 业有限 公司	承德天 大钼业 有限责 任公司
		起草	一验	一验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验
水平 1	x	0.0108	0.0109	0.0106	0.0107	0.0112	0.0106	0.0103	0.0104	0.0104	0.0109	0.0107	0.0108
	RSD	2.7	3.8	2.1	2.9	1.7	1.8	2.6	4.0	2.4	1.7	4.0	2.0
水平 2	x	0.0309	0.0318	0.0298	0.0320	0.0318	0.0307	0.0306	0.0300	0.0312	0.0327	0.0310	0.0317
	RSD	2.5	2.9	5.5	3.3	1.3	3.2	4.8	4.9	2.4	1.3	1.5	3.9
水平 3	x	0.0676	0.0708	0.0670	0.0675	0.0676	0.0684	0.0653	0.0630	0.0663	0.0699	0.0673	0.0699
	RSD	2.3	2.5	2.0	2.1	0.6	2.7	2.6	2.6	5.3	2.8	2.2	2.1
水平 4	x	0.145	0.148	0.145	0.142	0.150	0.143	0.140	0.138	0.143	0.139	0.148	0.146
	RSD	0.7	3.2	0.7	2.2	1.6	1.2	3.7	2.6	2.6	2.6	1.6	2.2
水平 5	x	0.378	0.367	0.379	0.373	0.375	0.382	0.366	0.359	0.370	0.334	0.359	0.364
	RSD	2.7	4.0	2.6	1.3	1.6	1.9	1.2	4.2	1.5	1.0	2.6	2.7
水平 6	x	0.479	0.479	0.475	0.470	0.480	0.481	0.463	0.471	0.476	0.471	0.466	0.473
	RSD	0.8	2.0	3.4	1.8	0.7	2.0	1.7	1.9	1.8	0.8	1.5	1.9
水平 7	x	0.854	0.859	0.853	0.863	0.856	0.853	0.843	0.843	0.857	0.849	0.850	0.856
	RSD	0.5	2.5	0.9	0.8	0.3	1.0	0.8	2.6	0.5	1.2	0.8	1.0

表 26 钼精矿中铈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	国标 (北京) 检 验认证有 限公司	西安汉 广分析 检测公 司	紫金矿 业集团 股份有 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 集团有 限公司	大冶有 色设计 研究院 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	江西铜 业集团 股份有 限公司	紫金铜 业有限 公司	承德天 大钼业 有限责 任公司
		起草	一验	一验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验
水平 1	x	0.0057	0.0057	0.0056	0.0057	0.0059	0.0058	0.0059	0.0057	0.0058	0.0057	0.0056	0.0057
	RSD	2.4	2.4	1.3	2.7	1.2	2.3	1.9	4.1	1.5	0.5	3.0	3.0
水平 2	x	0.0128	0.0134	0.0131	0.0128	0.0132	0.0123	0.0129	0.0129	0.0127	0.0117	0.0120	0.0131
	RSD	1.6	4.8	5.4	2.8	1.6	1.5	3.9	3.0	3.6	4.9	4.2	3.7
水平 3	x	0.0745	0.0759	0.0746	0.0752	0.0731	0.0755	0.0769	0.0767	0.0755	0.0764	0.0753	0.0747
	RSD	1.0	2.5	4.5	1.2	1.6	0.9	1.5	2.6	0.6	2.2	1.9	1.5
水平 4	x	0.272	0.267	0.269	0.274	0.271	0.271	0.288	0.274	0.274	0.269	0.272	0.271
	RSD	0.9	2.0	1.2	1.2	1.7	1.7	2.3	2.3	1.1	0.9	3.0	1.1
水平 5	x	0.589	0.579	0.586	0.569	0.598	0.577	0.592	0.581	0.589	0.549	0.578	0.582
	RSD	0.9	1.2	0.7	1.3	1.0	1.7	1.2	2.1	1.3	0.4	1.7	1.1
水平 6	x	0.836	0.847	0.838	0.857	0.836	0.841	0.843	0.851	0.836	0.855	0.831	0.837
	RSD	0.9	0.9	0.5	0.8	1.0	0.8	1.1	1.5	0.8	1.2	1.6	0.8

表 27 钼精矿中铈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	国标 (北京) 检 验认证有 限公司	西安汉 广分析 检测公 司	紫金矿 业集团 股份有 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 集团有 限公司	大冶有 色设计 研究院 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	江西铜 业集团 股份有 限公司	紫金铜 业有限 公司	承德天 大钼业 有限责 任公司
		起草	一验	一验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验
水平 1	x	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	RSD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
水平 2	x	0.0020	0.0025	0.0020	0.0019	0.0021	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0019	0.0021	0.0021
	RSD	1.2	3.5	1.2	2.7	0.0	1.2	2.8	4.5	2.0	1.8	3.4	3.5
水平 3	x	0.0101	0.0115	0.0107	0.0109	0.0101	0.0102	0.0100	0.0102	0.0103	0.0100	0.0104	0.0104
	RSD	3.7	4.5	5.4	3.4	0.9	2.2	2.3	3.5	3.7	3.1	3.3	3.8
水平 4	x	0.0128	0.0130	0.0125	0.0128	0.0129	0.0129	0.0131	0.0122	0.0127	0.0124	0.0129	0.0128
	RSD	4.9	4.6	3.8	3.0	1.2	3.6	4.1	2.8	4.6	2.2	3.3	4.3
水平 5	x	0.0197	0.0183	0.0195	0.0192	0.0198	0.0197	0.0203	0.0193	0.0191	0.0194	0.0192	0.0183

	RSD	3.7	4.3	2.6	2.7	1.0	4.1	4.0	4.9	2.6	1.3	2.7	3.2
水平 6	$\bar{x}$	0.0305	0.0314	0.0306	0.0321	0.0302	0.0308	0.0304	0.0307	0.0305	0.0288	0.0316	0.0308
	RSD	1.1	2.4	0.9	2.7	1.0	0.9	2.2	2.5	1.3	1.1	3.2	1.1
水平 7	$\bar{x}$	0.0827	0.0842	0.0829	0.0813	0.0812	0.0827	0.0832	0.0843	0.0822	0.0811	0.0832	0.0830
	RSD	1.3	1.6	0.6	1.7	0.5	1.4	2.3	1.7	1.2	0.7	1.4	0.8

表 28 钼精矿中钙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	国标 (北京) 检 验认证有 限公司	西安汉 广分析检 测公司	紫金矿 业集团股 份有限公司	中国有色 桂林矿地 质研究有 限公司	洛阳栾 川钼业集 团有限公司	大冶有色 设计研究 院有限公司	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	江西铜 业集团股 份有限公司	紫金铜 业有限公 司	承德天 大钼业有 限责任公 司
		起草	一验	一验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验
水平 1	$\bar{x}$	0.0202	0.0208	0.0205	0.0210	0.0195	0.0205	0.0202	0.0199	0.0199	0.0198	0.0204	0.0205
	RSD	0.7	1.2	1.8	1.1	1.4	2.7	15	4.8	2.0	1.1	2.0	2.1
水平 2	$\bar{x}$	0.0799	0.0811	0.0801	0.0824	0.0804	0.0801	0.0795	0.0787	0.0798	0.0797	0.0804	0.0806
	RSD	1.5	1.1	0.8	1.2	2.1	1.9	2.2	2.1	0.6	0.5	2.1	0.8
水平 3	$\bar{x}$	0.218	0.210	0.214	0.210	0.210	0.218	0.207	0.201	0.210	0.213	0.213	0.211
	RSD	3.4	4.2	3.2	1.1	2.4	4.8	3.5	1.9	2.4	1.2	2.2	3.3
水平 4	$\bar{x}$	0.399	0.396	0.395	0.394	0.397	0.400	0.396	0.369	0.408	0.396	0.394	0.393
	RSD	3.4	3.4	4.1	2.5	1.1	4.3	18	2.1	2.3	0.9	2.5	3.0
水平 5	$\bar{x}$	1.28	1.27	1.30	1.22	1.26	1.25	1.25	1.14	1.26	1.47	1.30	1.28
	RSD	1.3	1.7	1.8	1.1	0.5	2.0	3.8	3.1	0.5	1.5	3.1	0.6
水平 6	$\bar{x}$	1.42	1.41	1.38	1.39	1.42	1.38	1.32	1.27	1.41	1.38	1.41	1.41
	RSD	1.8	2.3	4.3	1.0	1.2	3.6	3.9	2.3	2.5	1.7	1.5	3.4
水平 7	$\bar{x}$	2.20	2.25	2.11	2.19	2.23	2.12	2.09	2.19	2.23	2.21	2.20	2.22
	RSD	2.9	2.5	3.2	0.6	1.0	2.9	4.0	2.6	2.0	1.7	1.9	3.5

表 29 钼精矿中硅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	国标 (北京) 检 验认证有 限公司	西安汉 广分析检 测公司	紫金矿 业集团股 份有限公司	中国有色 桂林矿地 质研究有 限公司	洛阳栾 川钼业集 团有限公司	大冶有色 设计研究 院有限公司	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	江西铜 业集团股 份有限公司	紫金铜 业有限公 司	承德天 大钼业有 限责任公 司
		起草	一验	一验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验
水平 1	$\bar{x}$	0.0508	0.0513	0.0514	0.0486	0.0486	0.0506	0.0499	0.0509	0.0507	0.0480	0.0522	0.0505
	RSD	1.1	2.3	1.7	2.2	2.2	1.2	2.2	1.3	1.0	0.9	2.9	1.7
水平 2	$\bar{x}$	0.837	0.836	0.840	0.839	0.830	0.833	0.828	0.816	0.828	0.838	0.839	0.827
	RSD	1.8	2.8	1.5	1.2	0.8	1.4	1.4	1.8	0.8	0.4	2.3	1.3
水平 3	$\bar{x}$	1.34	1.38	1.34	1.35	1.41	1.31	1.31	1.22	1.33	1.34	1.32	1.33
	RSD	4.4	3.7	4.1	0.7	4.6	4.9	4.9	1.8	5.5	2.5	3.5	4.2
水平 4	$\bar{x}$	3.49	3.46	3.45	3.46	3.62	3.46	3.30	3.31	3.42	3.32	3.48	3.48
	RSD	0.9	3.1	1.9	1.3	2.6	2.7	2.6	2.9	1.4	0.7	1.6	1.7
水平 5	$\bar{x}$	3.85	3.87	3.80	3.85	3.83	3.83	3.69	3.59	3.82	3.75	3.83	3.80
	RSD	1.8	2.4	2.0	0.5	2.0	2.5	3.9	1.4	2.4	0.6	2.2	2.1
水平 6	$\bar{x}$	4.73	4.78	4.77	4.67	4.58	4.69	4.66	4.45	4.72	4.53	4.74	4.71
	RSD	2.3	2.5	1.7	1.0	1.5	2.9	2.9	2.6	1.8	0.5	1.9	2.1

表 30 钼精矿中锌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	国标 (北京) 检 验认证有 限公司	西安汉 广分析检 测公司	紫金矿 业集团股 份有限公司	中国有色 桂林矿地 质研究有 限公司	洛阳栾 川钼业集 团有限公司	大冶有色 设计研究 院有限公司	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	江西铜 业集团股 份有限公司	紫金铜 业有限公 司	承德天 大钼业有 限责任公 司
		起草	一验	一验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验	二验
水平 1	$\bar{x}$	0.0118	0.0120	0.0154	0.0118	0.0118	0.0119	0.0116	0.0104	0.0113	0.0118	0.0120	0.0114
	RSD	2.7	3.6	5.1	1.4	2.0	4.5	4.5	4.9	3.2	2.8	3.6	3.8
水平 2	$\bar{x}$	0.0176	0.0173	0.0168	0.0176	0.0170	0.0181	0.0179	0.0162	0.0176	0.0169	0.0173	0.0172
	RSD	3.8	4.9	3.4	2.0	4.0	4.8	4.8	4.6	2.9	2.0	4.9	4.5
水平 3	$\bar{x}$	0.0638	0.0659	0.0644	0.0640	0.0671	0.0643	0.0643	0.0617	0.0636	0.0641	0.0659	0.0657

	RSD	3.4	2.5	4.2	1.5	2.0	1.9	3.3	2.0	0.8	4.6	2.5	2.1
水平 4	$\bar{x}$	0.0793	0.0803	0.0842	0.0795	0.0805	0.0793	0.0767	0.0746	0.0803	0.0758	0.0803	0.0803
	RSD	3.7	3.2	5.1	1.3	2.1	1.7	2.2	4.9	1.8	0.7	3.2	1.5
水平 5	$\bar{x}$	0.282	0.300	0.287	0.279	0.281	0.282	0.293	0.286	0.282	0.295	0.300	0.294
	RSD	3.0	3.2	4.7	1.1	0.5	3.5	3.4	2.8	2.9	0.7	3.2	3.3
水平 6	$\bar{x}$	0.377	0.384	0.382	0.379	0.378	0.374	0.378	0.375	0.378	0.400	0.384	0.376
	RSD	1.8	2.3	1.5	0.9	1.8	3.2	2.0	1.9	2.0	0.7	2.3	1.3
水平 7	$\bar{x}$	0.779	0.777	0.790	0.767	0.789	0.774	0.775	0.743	0.785	0.821	0.777	0.776
	RSD	2.4	2.9	1.3	1.3	0.7	1.9	2.0	1.8	1.6	0.3	2.9	1.9

采用格拉布斯 (Grubbs) 法检验对 12 家单位测定数据进行异常值情况分析, 结果见表 31~37。

在一组数据中, 测量值 (x_i) 为 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, 由小到大排列, 计算其平均值 $\bar{x}$ 和标准偏差 s 。残差为 $v_i = x_i - \bar{x}$ 。

当 x_n 为异常值时, 计算统计量: $G_n = \frac{x_n - \bar{x}}{s}$;

当 x_1 为异常值时, 计算统计量: $G_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{s}$;

如果统计量 G_1 或者 G_n 大于相应的显著性水平的格拉布斯 (Grubbs) 检验临界值 $G_{(\alpha, n)}$, 则认为被检量 x_1 或 x_n 为离群值。

本次离群值检验 α 取值为 0.05, 查表得判定临界值为 2.412。

表 31 钼精矿中钨元素含量数据 Grubbs 检验结果统计

样品	平均值 %	S %	G_1	G_n	临界值 ($\alpha=0.05, n=12$)	结论
水平 1	0.0104	0.0002	2.010	1.325	2.413	无异常值
水平 2	0.0203	0.0009	2.184	1.428	2.413	无异常值
水平 3	0.122	0.003	1.178	2.619	2.413	无异常值
水平 4	0.251	0.006	1.991	1.305	2.413	无异常值
水平 5	0.486	0.004	1.907	1.362	2.413	无异常值
水平 6	0.854	0.009	2.249	1.431	2.413	无异常值

表 32 钼精矿中铅元素含量数据 Grubbs 检验结果统计

样品	平均值 %	S %	G_1	G_n	临界值 ($\alpha=0.05, n=12$)	结论
水平 1	0.0107	0.0003	1.727	1.538	2.413	无异常值
水平 2	0.0337	0.0009	1.446	1.786	2.413	无异常值
水平 3	0.052	0.001	1.054	2.176	2.413	无异常值
水平 4	0.146	0.005	1.995	1.442	2.413	无异常值
水平 5	0.419	0.005	1.146	1.848	2.413	无异常值
水平 6	0.705	0.012	1.219	2.125	2.413	无异常值

表 33 钼精矿中铜元素含量数据 Grubbs 检验结果统计

样品	平均值 %	S %	G_1	G_n	临界值 ($\alpha=0.05, n=12$)	结论
水平 1	0.0107	0.0003	1.568	2.184	2.413	无异常值
水平 2	0.0311	0.0007	1.796	1.247	2.413	无异常值

水平 3	0.068	0.002	2.109	1.525	2.413	无异常值
水平 4	0.145	0.004	1.856	1.662	2.413	无异常值
水平 5	0.474	0.006	1.970	1.183	2.413	无异常值
水平 6	0.854	0.006	1.794	1.607	2.413	无异常值

表 34 钼精矿中铋元素含量数据 Grubbs 检验结果统计

样品	平均值 %	S %	G_i	G_n	临界值 ($\alpha=0.05, n=12$)	结论
水平 1	0.0057	0.00009	1.592	1.926	2.413	无异常值
水平 2	0.0129	0.0004	2.135	1.371	2.413	无异常值
水平 3	0.0753	0.001	2.169	1.555	2.413	无异常值
水平 4	0.273	0.005	1.027	2.184	2.413	无异常值
水平 5	0.584	0.008	1.872	1.893	2.413	无异常值
水平 6	0.842	0.007	1.378	2.115	2.413	无异常值

表 35 钼精矿中铈元素含量数据 Grubbs 检验结果统计

样品	平均值 %	S %	G_i	G_n	临界值 ($\alpha=0.05, n=12$)	结论
水平 1	0.0002	—	—	—	2.413	无异常值
水平 2	0.0021	0.0002	1.219	2.280	2.413	无异常值
水平 3	0.0105	0.0005	0.961	2.105	2.413	无异常值
水平 4	0.0192	0.0006	1.564	1.745	2.413	无异常值
水平 5	0.0309	0.0006	1.278	2.185	2.413	无异常值
水平 6	0.0829	0.0010	1.730	1.459	2.413	无异常值

表 36 钼精矿中钙元素含量数据 Grubbs 检验结果统计

样品	平均值 %	S %	G_i	G_n	临界值 ($\alpha=0.05, n=12$)	结论
水平 1	0.0203	0.0004	1.876	1.680	2.413	无异常值
水平 2	0.0803	0.0009	1.804	2.233	2.413	无异常值
水平 3	0.211	0.005	2.271	1.484	2.413	无异常值
水平 4	0.395	0.009	2.840	1.471	2.413	无异常值
水平 5	1.277	0.003	1.386	1.485	2.413	无异常值
水平 6	2.190	0.052	1.858	1.055	2.413	无异常值

表 37 钼精矿中硅元素含量数据 Grubbs 检验结果统计

样品	平均值 %	S %	G_i	G_n	临界值 ($\alpha=0.05, n=12$)	结论
水平 1	0.0507	0.0008	1.431	1.958	2.413	无异常值
水平 2	0.858	0.01	2.391	1.078	2.413	无异常值
水平 3	1.335	0.05	2.398	1.580	2.413	无异常值
水平 4	3.450	0.08	1.798	2.057	2.413	无异常值

水平 5	4.688	0.09	2.291	0.948	2.413	无异常值
------	-------	------	-------	-------	-------	------

表 38 钼精矿中钨元素含量数据 Grubbs 检验结果统计

样品	平均值 %	S %	G ₁	G _n	临界值 (α=0.05, n=12)	结论
水平 1	0.0119	0.001	1.321	2.387	2.413	无异常值
水平 2	0.0173	0.0005	2.221	1.478	2.413	无异常值
水平 3	0.080	0.002	2.195	1.971	2.413	无异常值
水平 4	0.288	0.008	1.168	1.472	2.413	无异常值
水平 5	0.379	0.003	1.479	1.461	2.413	无异常值
水平 6	0.775	0.01	2.297	1.203	2.413	无异常值

采用科克伦 (Cochran) 检验是否等精度, 先计算 m 组数据的各组 n 个数据的方差, 在计算其中的最大方差与 m 个方差和之比:

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^m S_i^2}$$

式中:

$S_{\max}^2$ —m 组数据的各组 n 个数据的方差中最大方差;

S_i^2 —每一组 n 个数据的方差。

根据所取显著性水平 α (本次 $\alpha=0.05$), 数据组数 m, 重复测定次数 n, 查科克伦临界值表, 得临界值 $C(\alpha, m, n)$ 。若 $C \leq C(\alpha, m, n)$, 表明各组数据为等精度。若 $C > C(\alpha, m, n)$, 表明被检验的最大方差为离群值, 离群方差说明该组数据的精度比其他组数据差。对 12 家单位测定数据进行等精度情况分析, 结果见表 39~47。

表 39 钼精矿中杂质元素含数据 Cochran 检验结果统计

元素	科克伦检验统计量 C					
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6
W	0.1827	0.1631	0.1986	0.1761	0.1888	0.1994
Pb	0.1873	0.1890	0.1968	0.1990	0.1730	0.1636
Cu	0.1766	0.2006	0.1982	0.2005	0.1916	0.1878
Bi	0.1991	0.1905	0.1802	0.1896	0.2002	0.1840
Re	0.0833	0.1807	0.1968	0.1817	0.1891	0.1842
Ca	0.1707	0.1640	0.1810	0.1996	0.1955	0.1867
Si	0.1802	0.2007	0.1612	0.1849	0.1615	—
Zn	0.1918	0.1301	0.1935	0.2005	0.1917	0.1916
结论	等精度	等精度	等精度	等精度	等精度	等精度

3.18 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杂质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杂质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 31 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 23~30 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 31 重复性限

$\omega_{\text{f}}/\%$	0.010	0.022	0.12	0.25	0.49	0.85
$x/\%$	0.001	0.002	0.01	0.02	0.03	0.03
$\omega_{\text{H}}/\%$	0.011	0.034	0.052	0.15	0.42	0.70
$x/\%$	0.001	0.003	0.004	0.01	0.03	0.03
$\omega_{\text{C}}/\%$	0.011	0.031	0.068	0.14	0.47	0.85
$x/\%$	0.001	0.003	0.005	0.01	0.02	0.03
$\omega_{\text{B}}/\%$	0.0057	0.013	0.075	0.27	0.58	0.84
$x/\%$	0.0004	0.001	0.004	0.01	0.02	0.03
$\omega_{\text{H}}/\%$	0.0002	0.0021	0.010	0.019	0.031	0.083
$x/\%$	0.0001	0.0002	0.001	0.002	0.002	0.003
$\omega_{\text{C}}/\%$	0.020	0.080	0.21	0.39	1.28	2.19
$x/\%$	0.001	0.003	0.01	0.03	0.07	0.15
$\omega_{\text{S}}/\%$	0.051	0.83	1.34	3.45	4.68	—
$x/\%$	0.003	0.04	0.15	0.20	0.29	—
$\omega_{\text{Z}}/\%$	0.012	0.017	0.080	0.29	0.38	0.77
$x/\%$	0.001	0.002	0.006	0.02	0.03	0.04

3.19 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 32 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 23~30 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 32 再现性限

$\omega_{\text{f}}/\%$	0.010	0.022	0.12	0.25	0.49	0.85
$R/\%$	0.002	0.004	0.02	0.03	0.03	0.04
$\omega_{\text{H}}/\%$	0.011	0.034	0.052	0.15	0.42	0.70
$R/\%$	0.002	0.004	0.005	0.02	0.03	0.04
$\omega_{\text{C}}/\%$	0.011	0.031	0.068	0.14	0.47	0.85
$R/\%$	0.002	0.004	0.008	0.02	0.03	0.04
$\omega_{\text{B}}/\%$	0.0057	0.013	0.075	0.27	0.58	0.84
$R/\%$	0.0005	0.002	0.005	0.02	0.03	0.04
$\omega_{\text{H}}/\%$	0.0002	0.0021	0.010	0.019	0.031	0.083
$R/\%$	0.0001	0.0005	0.001	0.003	0.003	0.005
$\omega_{\text{C}}/\%$	0.020	0.080	0.21	0.39	1.28	2.19
$R/\%$	0.002	0.004	0.02	0.04	0.08	0.20
$\omega_{\text{S}}/\%$	0.051	0.83	1.34	3.45	4.68	—
$R/\%$	0.003	0.05	0.20	0.30	0.38	—
$\omega_{\text{Z}}/\%$	0.012	0.017	0.080	0.29	0.38	0.77
$R/\%$	0.002	0.003	0.008	0.03	0.04	0.05

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

钼精矿主要指辉钼矿，常产于花岗岩与石灰岩的接触带成矿床中，约有 99% 的钼矿是以辉钼矿 (MoS_2) 状态开采出来的。辉钼矿是提炼钼的最重要的矿物原料，用于生产钼铁合金、金属钼、钼酸钙、钼酸铵、润滑剂等。中国钼精矿（折纯钼 45%）产量约为 22.8 万吨。根据海关统计口径，海关系统针对钼矿产品的进出口贸易统计，纳入专项统计“钼矿砂及其精矿”海关代码为“2613”。我国钼精矿主要对俄罗斯、日本以及西方国家出口。中国钼精矿市场规模约为 205.67 亿元。

目前，国内测定钼精矿中杂质元素含量现行国家标准为 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采用过氧化钠熔融法，需要还原和络合反应，最终采用分光光度法测定吸光度。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，还需灼烧残渣。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。氢氟酸和高氯酸溶解样品时会产生大量烟雾，造成环保压力。该标准总体溶解样品用酸量大，消解时间较长，效率低，不能及时指导生产。该系列方法使用较多的不容易保存和稳定存放的试剂，完成还原、络合、显色过程和萃取操作至少需要 2-3 小时，不适合工业化生产样品的检测，不能满足大批量样品快速检测的需求。同时，该系列方法使用了四苯砷氯盐等有毒有害试剂，该试剂购买困难，而且对操作人员极不安全。同时，该系列方法使用了光度法，测定准确度和稳定性较差。

随着检测技术的发展，电感耦合等离子体发射光谱仪日趋成熟，为适应快速准确检测的需求，国内钼行业、第三方检测机构检测精矿、矿石中杂质元素含量均已转变为电感耦合等离子体发射光谱法测定。

钼精矿产品和生产过程中，需要对钨、铜、铅、铋、锌、铈、钙、硅元素的含量测定后方可判断其品位等级，且需要快速得到检测结果。电感耦合等离子体发射光谱法测定钨、铜、铅、铋、锌、铈、钙、硅含量，可以满足钼精矿快速准确检测的需求，达到操作简便、检出限低、结果准确、精密度高的特点。

本标准建立快速准确检测钼精矿中杂质元素含量的新检测标准，替代 YS/T 555.8-2009、YS/T 555.10-2009 行业标准。

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。

国外尚无测定电感耦合等离子体发射光谱法测定钼精矿中杂质元素的标准方法。

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杂质元素含量的测定，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

本文件为代替 YS/T 555.7-2009《钼精矿化学分析方法 氧化钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法》、YS/T 555.8-2009《钼精矿化学分析方法 钨量的测定 硫氰酸盐分光光度法》、YS/T 555.10-2009《钼精矿化学分析方法 铈量的测定 硫氰酸盐分光光度法》，建议废止 YS/T 555.7-2009、YS/T 555.8-2009、YS/T 555.10-2009 标准。

十二、其他应予说明的事项

无。

《钼精矿化学分析方法》编写组
2024 年 7 月

钼精矿化学分析方法
第 8 部分
杂质元素含量的测定
电感耦合等离子原子发射光谱法

验证人：孙海峰、李甜
国标（北京）检验认证有限公司

根据全国有色金属标委会文件及分工，我司承担了《钼精矿化学分析方法 第 8 部分 杂质元素含量的测定 电感耦合等离子原子发射光谱法》的验证工作，具体结果如下。

1 杂质元素测定范围的确定

本文件中杂质元素含量的测定范围，如表 1 所示：

表 1 测定范围

元素	测定范围/%	元素	测定范围
W	0.010-1.00	Zn	0.0050-1.00
Cu	0.010-1.00	Re	0.0002-0.10
Pb	0.010-1.00	Ca	0.050-3.00
Bi	0.0050-1.00	Si	0.050-5.00

2 溶解方法的选择

表 2 样品溶解方法选择

元素	波长/nm	方法	测定值/%	有证标准样品（GB07144）标准值/%	有证标准样品（GB07144）不确定度/%	是否适合
W	207.912	方法 1	0.0719	0.0732	0.0069	是
		方法 2	0.0785			是
		方法 3	0.0603			否
Pb	220.353	方法 1	0.0322	0.0316	0.0028	是
		方法 2	0.0325			是
		方法 3	0.0235			否
Cu	221.459	方法 1	0.0251	0.0266	0.0027	是
		方法 2	0.0255			是
		方法 3	0.0190			否
Bi	223.061	方法 1	0.0081	0.0086	0.0006	是
		方法 2	0.0102			否
		方法 3	0.0077			否
Zn	202.548	方法 1	0.0098	0.0068	0.0006	否
		方法 2	0.0105			否
		方法 3	0.0073			是
Re	227.525	方法 1	0.0023	0.0023	0.0002	是
		方法 2	0.0025			是
		方法 3	0.0033			否
Ca	422.673	方法 1	1.37	1.39	0.11	是

Si	252.851	方法 2	1.33	3.54	0.09	是
		方法 3	2.56			否
		方法 1	0.39			否
		方法 2	0.35			否
		方法 3	3.59			是

经验证, 结论与起草单位一致。

因为方法 1、方法 2、方法 3 均存在干过滤的操作步骤, 为了进一步验证该前处理方法的准确性, 选取 GBW07144 (GMO-4) 样品, 采用方法 1、方法 3 溶解后, 滤渣采用氢氟酸彻底溶解, 移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。直接测定结果与滤渣测定结果见表 3。

表 3 滤渣测定结果

元素	波长/nm	称样量/g	定容体积/mL	滤渣测定值/%	溶液测定值/%	相对误差/%
W	207.912	0.10	100	0.0003	0.0742	0.4
Pb	220.353	0.10	100	0.0001	0.0318	0.3
Cu	221.459	0.10	100	<0.0001	0.0251	-
Bi	223.061	0.10	100	<0.0001	0.0083	-
Re	227.525	0.10	100	<0.0001	0.0021	-
Ca	422.673	0.10	100	0.0019	1.33	0.1
Si	252.851	0.10	100	0.0036	3.42	0.1
Zn	202.548	0.10	100	<0.0001	0.0074	-

从表 4 中可以看出, 产生的滤渣测定值对直接测定结果的相对误差贡献值小于 0.5%, 干过滤操作对检测结果的准确度没有显著性影响。

综合考虑, 为了能满足不同实验室和企业生产检测需求, 本实验选择方法 1 溶解钼精矿样品后测定 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素含量, 选择方法 3 溶解钼精矿样品后测定 Si、Zn 元素含量。

3 波长选择实验

采用试验方法溶解有证标准样品 GBW07144 (GMO-4), 在选定仪器参数条件下, 在不同波长下测定其杂质元素含量, 依据有证样品 GBW07144 检测结果和线性相关系数, 确定钼精矿中杂质元素检测波长如表 4 所示。

表 4 测定波长

元素	波长/nm	元素	波长/nm
W	207.912	Re	227.525
Pb	220.353	Ca	422.673
Cu	221.459	Zn	202.548
Bi	223.061	Si	252.851

4 硝酸用量选择

在溶解样品中, 使用了硝酸溶解钼精矿, 硝酸的用量影响着焙烧钼精矿中钨的溶解程度。本试验在其他试验条件不变的情况下, W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定选择了不同用量的硝酸对 2 样品 (Mo 含量 45%) 进行处理后, 测定发射强度, 结果见表 5。

表 5 硝酸用量的选择

元素	波长/nm	称样量/g	硝酸加入量/mL	盐酸加入量/mL	盐酸 (1+1) 加入量/mL	定容体积/mL	强度
W	207.912	0.10	3	8	10	100	57495
		0.10	5	8	10	100	68741
		0.10	8	8	10	100	67451

		0.10	10	8	10	100	55742
		0.10	15	8	10	100	51547
Pb	220.353	0.10	3	8	10	100	18743
		0.10	5	8	10	100	20954
		0.10	8	8	10	100	18746
		0.10	10	8	10	100	18954
		0.10	15	8	10	100	16897
Cu	221.459	0.10	3	8	10	100	210984
		0.10	5	8	10	100	221423
		0.10	8	8	10	100	212541
		0.10	10	8	10	100	209841
		0.10	15	8	10	100	208971
Bi	223.061	0.10	3	8	10	100	38945
		0.10	5	8	10	100	40541
		0.10	8	8	10	100	40841
		0.10	10	8	10	100	39841
		0.10	15	8	10	100	38412
Re	227.525	0.10	3	8	10	100	8874
		0.10	5	8	10	100	8974
		0.10	8	8	10	100	8847
		0.10	10	8	10	100	8598
		0.10	15	8	10	100	8041
Ca	422.673	0.10	3	8	10	100	29845126
		0.10	5	8	10	100	32105478
		0.10	8	8	10	100	31098456
		0.10	10	8	10	100	31125495
		0.10	15	8	10	100	29845369

综合数据来看,硝酸的用量对发射强度有一定的影响,本试验 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定选取硝酸用量为 5mL。

5 盐酸用量选择

在溶解样品中,使用了盐酸溶解钼精矿。在其他试验条件不变的情况下, W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定选择了不同用量的盐酸对 2#样品 (Mo 含量 45%) 样品进行处理后,测定发射强度,数据见表 6。

表 6 盐酸用量的选择

元素	波长/nm	称样量/g	硝酸加入量/mL	盐酸加入量/mL	盐酸 (1+1) 加入量/mL	定容体积/mL	强度
W	207.912	0.10	5	5	10	100	58495
		0.10	5	8	10	100	67701
		0.10	5	10	10	100	67051
		0.10	5	15	10	100	68742
		0.10	5	20	10	100	52140
Pb	220.353	0.10	5	5	10	100	19043

		0.10	5	8	10	100	20994
		0.10	5	10	10	100	20041
		0.10	5	15	10	100	21901
		0.10	5	20	10	100	16987
Cu	221.459	0.10	5	5	10	100	210844
		0.10	5	8	10	100	222413
		0.10	5	10	10	100	212998
		0.10	5	15	10	100	209746
		0.10	5	20	10	100	208814
Bi	223.061	0.10	5	5	10	100	38147
		0.10	5	8	10	100	40504
		0.10	5	10	10	100	40674
		0.10	5	15	10	100	39171
		0.10	5	20	10	100	38302
Re	227.525	0.10	5	5	10	100	8814
		0.10	5	8	10	100	8907
		0.10	5	10	10	100	8911
		0.10	5	15	10	100	8608
		0.10	5	20	10	100	8117
Ca	422.673	0.10	5	5	10	100	39857421
		0.10	5	8	10	100	32109845
		0.10	5	10	10	100	32090541
		0.10	5	15	10	100	32125744
		0.10	5	20	10	100	31147561

表 6 数据表明, W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定时盐酸用量为 10mL 时, 发射强度趋于稳定。本试验测定 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素选取盐酸用量为 10mL。

6 盐酸(1+1)用量选择

W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定时在溶解钼精矿样品中, 使用了盐酸(1+1)作为酸性介质。在其他试验条件不变的情况下, 方法选择了不同用量的盐酸(1+1)对 2[#]样品(Mo 含量 45%)进行处理后, 测定发射强度, 数据见表 7。

表 7 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定时盐酸(1+1)用量的选择

元素	波长/nm	称样量/g	硝酸加入量/mL	盐酸加入量/mL	盐酸 (1+1) 加入量/mL	定容体积/mL	强度
W	207.912	0.10	5	8	3	100	68054
		0.10	5	8	5	100	67701
		0.10	5	8	10	100	67151
		0.10	5	8	15	100	68707
		0.10	5	8	20	100	67111
Pb	220.353	0.10	5	8	3	100	20143
		0.10	5	8	5	100	20874
		0.10	5	8	10	100	20741
		0.10	5	8	15	100	20901
		0.10	5	8	20	100	20987

Cu	221.459	0.10	5	8	3	100	210184
		0.10	5	8	5	100	212028
		0.10	5	8	10	100	212911
		0.10	5	8	15	100	201246
		0.10	5	8	20	100	208014
Bi	223.061	0.10	5	8	3	100	40147
		0.10	5	8	5	100	40504
		0.10	5	8	10	100	40674
		0.10	5	8	15	100	40179
		0.10	5	8	20	100	40312
Re	227.525	0.10	5	8	3	100	8904
		0.10	5	8	5	100	8907
		0.10	5	8	10	100	8911
		0.10	5	8	15	100	8901
		0.10	5	8	20	100	8817
Ca	422.673	0.10	5	8	3	100	32857011
		0.10	5	8	5	100	32109845
		0.10	5	8	10	100	32099511
		0.10	5	8	15	100	32028444
		0.10	5	8	20	100	32147261

表 7 数据表明, 盐酸 (1+1) 的用量对 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定发射强度有一定的影响, 总体影响不大。综合考虑, 本试验 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定时选取盐酸 (1+1) 用量为 10mL。

Si、Zn 元素测定时在溶解钼精矿样品中, 使用了盐酸 (1+1) 作为酸性中和碱性和样品溶液介质。在其他试验条件不变的情况下, 方法选择了不同用量的盐酸 (1+1) 对 2[#] 样品 (Mo 含量 45%) 进行处理后, 测定发射强度, 数据见表 8。

表 8 Si、Zn 元素测定时盐酸 (1+1) 用量的选择

元素	波长 /nm	称样量/g	预装氢氧化钠加入量/g	覆盖氢氧化钠加入量/g	马弗炉温度 /℃	熔融时间/min	盐酸 (1+1) 加入量/mL	定容体积 /mL	强度
Zn	205.548	0.1	0.2	0.5	500	10	5	100	365414
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	374097
		0.1	0.2	0.5	500	10	15	100	379810
		0.1	0.2	0.5	500	10	20	100	370984
		0.1	0.2	0.5	500	10	30	100	369842
Si	252.851	0.1	0.2	0.5	500	10	5	100	265874
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	274441
		0.1	0.2	0.5	500	10	15	100	269874
		0.1	0.2	0.5	500	10	20	100	279541
		0.1	0.2	0.5	500	10	30	100	260974

表 8 数据表明, 盐酸 (1+1) 的用量对 Si、Zn 元素测定发射强度影响不大, 本试验 Si、Zn 元素测定选取盐酸 (1+1) 用量为 10mL。

7 预装氢氧化钠用量选择

Si、Zn元素测定在溶解钼精矿样品中，在银坩埚中预装氢氧化钠作为熔融剂。在其他试验条件不变的情况下，选择了不同用量的预装氢氧化钠对2[#]样品（Mo含量45%）进行处理后，测定发射强度，数据见表9。

表 9 预装氢氧化钠用量的选择

元素	波长/nm	称样量/g	预装氢氧化钠加入量/g	覆盖氢氧化钠加入量/g	马弗炉温度/℃	熔融时间/min	盐酸（1+1）加入量/mL	定容体积/mL	强度
Zn	205.548	0.1	0	0.5	500	10	10	100	3910424
		0.1	0.1	0.5	500	10	10	100	380954
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	389740
		0.1	0.3	0.5	500	10	10	100	368412
		0.1	0.5	0.5	500	10	10	100	342145
Si	252.851	0.1	0	0.5	500	10	10	100	289451
		0.1	0.1	0.5	500	10	10	100	275854
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	274441
		0.1	0.3	0.5	500	10	10	100	260514
		0.1	0.5	0.5	500	10	10	100	252145

表 9 数据表明，预装氢氧化钠的用量对 Si、Zn 元素测定发射强度有一定的影响，因此本试验 Si、Zn 元素测定选取预装氢氧化钠用量为 0.2g。

8 覆盖氢氧化钠用量的选择

Si、Zn元素测定在溶解钼精矿样品中，在银坩埚中覆盖氢氧化钠作为熔融剂。在其他试验条件不变的情况下，选择了不同用量的覆盖氢氧化钠，对2[#]样品（Mo含量45%）进行处理后，测定发射强度，数据见表10。

表 10 覆盖氢氧化钠用量的选择

元素	波长/nm	称样量/g	预装氢氧化钠加入量/g	覆盖氢氧化钠加入量/g	马弗炉温度/℃	熔融时间/min	盐酸（1+1）加入量/mL	定容体积/mL	强度
Zn	205.548	0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	391024
		0.1	0.2	1	500	10	10	100	380124
		0.1	0.2	1.5	500	10	10	100	378541
		0.1	0.2	2	500	10	10	100	360124
		0.1	0.2	2.5	500	10	10	100	342224
Si	252.851	0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	289054
		0.1	0.2	1	500	10	10	100	275742
		0.1	0.2	1.5	500	10	10	100	268541
		0.1	0.2	2	500	10	10	100	252414
		0.1	0.2	2.5	500	10	10	100	250125

数据表明，覆盖氢氧化钠的用量对 Si、Zn 元素测定发射强度有一定的影响，因此本试验 Si、Zn 元素测定选取覆盖氢氧化钠用量为 0.5g。

9 熔融温度的选择

Si、Zn元素测定在溶解钼精矿样品中，熔融温度会影响样品的溶解效果。在其他试验条件不变的情况下，选择了不同熔融温度对2[#]样品（Mo含量45%）进行处理后，测定发射强度，数据见表11。

表 11 熔融温度的选择

元	波长/nm	称样量	预装氢氧化	覆盖氢氧化钠加	马弗炉温	熔融时间	盐酸（1+1）	定容体积	强度
---	-------	-----	-------	---------	------	------	---------	------	----

元素		/g	钠加入量/g	入量/g	度/℃	/min	加入量/mL	/mL	
Zn	205.548	0.1	0.2	0.5	300	10	10	100	274151
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	380124
		0.1	0.2	0.5	600	10	10	100	342458
		0.1	0.2	0.5	700	10	10	100	330587
		0.1	0.2	0.5	800	10	10	100	378424
Si	252.851	0.1	0.2	0.5	300	10	10	100	189054
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	275742
		0.1	0.2	0.5	600	10	10	100	260541
		0.1	0.2	0.5	700	10	10	100	252145
		0.1	0.2	0.5	800	10	10	100	250058

数据表明，熔融温度对 Si、Zn 元素测定发射强度有一定的影响，因此本试验 Si、Zn 元素测定选取熔融温度为 500℃。

10 熔融时间的选择

Si、Zn 元素测定在溶解钼精矿样品中，熔融时间会影响样品的溶解效果。在其他试验条件不变的情况下，选择了不同的熔融时间对 2 样品（Mo 含量 45%）进行处理后，测定发射强度，数据见表 12。

表 12 熔融时间的选择

元素	波长/nm	称样量/g	预装氢氧化钠加入量/g	覆盖氢氧化钠加入量/g	马弗炉温度/℃	熔融时间/min	盐酸 (1+1) 加入量/mL	定容体积/mL	强度
Zn	205.548	0.1	0.2	0.5	500	5	10	100	374108
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	380124
		0.1	0.2	0.5	500	20	10	100	378451
		0.1	0.2	0.5	500	25	10	100	380545
		0.1	0.2	0.5	500	30	10	100	374511
Si	252.851	0.1	0.2	0.5	500	5	10	100	274514
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	275742
		0.1	0.2	0.5	500	20	10	100	260084
		0.1	0.2	0.5	500	25	10	100	259545
		0.1	0.2	0.5	500	30	10	100	258428

数据表明，熔融时间对 Si、Zn 元素测定发射强度有一定的影响，因此本试验 Si、Zn 元素测定选取熔融时间为 10 min。

11 基体钼的影响

配制两套工作曲线，一组不添加钼基体（高纯钼粉），另一组添加与样品中钼含量对等的钼基体（高纯钼粉），在选定波长下测定两套工作曲线强度，结果表明，在设定的工作曲线范围内，钼基体对钼精矿中杂质元素的测定有没有明显的正干扰或者负干扰，因此工作曲线的配制中无需添加与样品中钼含量对等的钼基体。

12 共存离子干扰

分别移取浓度为 2 mg/L 钨、铜、铋、锑、锡、镍、钴、铁、铬、锰、钛、铈、铝，1 mg/L 砷、镉，5 mg/L 铅、镁、磷，20 mg/L 钙、硅标准溶液至 100 mL 容量瓶中，作为共存元素，按本方法测定各元素含量并计算回收率，确定共存元素干扰的影响，见表 13。

表 13 共存元素干扰

元素	回收率%		
W	99.5	99.2	100.3
Pb	99.4	99.9	99.2
Cu	99.1	98.9	99.6
Bi	99.2	99.2	99.7
Zn	99.8	100.5	99.6
Re	99.8	98.2	100.1
Ca	99.8	99.6	99.8
Si	99.2	99.5	100.1

结果表明,在本方法测定范文内,各共存元素对待测元素不存在的干扰。

14 工作曲线

将标准系列溶液于电感耦合等离子体发射光谱仪,在选定波长处测定发射强度。以待测元素的质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,仪器自动绘制工作曲线。线性相关系数均大于 0.9998,满足分析要求。

14 检出限

按方法进行11份空白样品测试,以3倍标准偏差计算方法的检出限,以10倍标准偏差计算方法的测定下限,数据见表19。

表 15 方法检出限

元素	W	Pb	Cu	Bi	Re	Ca	Si	Zn
检出限/(mg/L)	0.0029	0.00091	0.00095	0.00035	0.00032	0.0012	0.0057	0.0016
测定下限/(mg/L)	0.0097	0.0030	0.0032	0.0012	0.0011	0.0040	0.019	0.0053
测定下限/%	0.0010	0.00030	0.00032	0.00012	0.00011	0.00040	0.0019	0.00053

数据表明,本方法的检出限,测定下限均能满足测定范围规定的检测含量范围的下限。

15 方法精密度

选择均匀性满足分析要求的 5 个水平的钼精矿样品作为方法精密度实验样品。样品为:1[#]样品(Mo 含量 40%)、2[#]样品(Mo 含量 45%)、3[#]样品(Mo 含量 50%)、4[#]样品(Mo 含量 54%)、5[#]样品(Mo 含量 57%)。

现有样品无法形成待测元素的含量梯度。因此,本实验向纯钼粉(纯度大于 99.99%)样品和钼精矿样品中加入一定量待测元素的方法合成如下模拟样品,模拟样品汇总见表 19。

模拟样品 1[#]:称取纯钼粉样品 0.1000g,加入 10 μ g 钨、10 μ g 铅、10 μ g 铜、20 μ g 钙,按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解,定容体积 100mL。

模拟样品 2[#]:称取纯钼粉样品 0.1000g,加入 80 μ g 钙,按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解,定容体积 100mL。

模拟样品 3[#]:称取纯钼粉样品 0.1000g,加入 200 μ g 钙,按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解,定容体积 100mL。

模拟样品 4[#]:称取 1[#]钼精矿样品(含钼 40%)0.1000g,加入 300 μ g 钨,按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解,定容体积 100mL。

模拟样品 5[#]:称取 2[#]钼精矿样品(含钼 45%)0.1000g,加入 300 μ g 铅、200 μ g 铋,按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解,定容体积 100mL。

模拟样品 6[#]:称取 2[#]钼精矿样品(含钼 45%)0.1000g,加入 500 μ g 铋,按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解,定容体积 100mL。

模拟样品 7[#]:称取 2[#]钼精矿样品(含钼 45%)0.1000g,加入 800 μ g 铋,按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解,定容体积 100mL。

模拟样品 8[#]：称取 4[#]钼精矿样品（含钼 54%）0.1000g，加入 100 μ g 钨、100 μ g 铅、500 μ g 铜、1000 μ g 钙，按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。

模拟样品 9[#]：称取 5[#]钼精矿样品（含钼 57%）0.1000g，加入 100 μ g 铜，按照 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。

模拟样品 10[#]：称取纯钼粉样品 0.1000g，加入 50 μ g 硅，按照 Si、Zn 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。

模拟样品 11[#]：称取 2[#]钼精矿样品（含钼 45%）0.1000g，加入 100 μ g 锌，按照 Si、Zn 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。

模拟样品 12[#]：称取 2[#]钼精矿样品（含钼 45%）0.1000g，加入 500 μ g 锌，按照 Si、Zn 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。

模拟样品 13[#]：称取 4[#]钼精矿样品（含钼 54%）0.1000g，加入 500 μ g 硅，按照 Si、Zn 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。

模拟样品 14[#]：称取 1[#]钼精矿样品（含钼 40%）0.1000g，加入 1000 μ g 硅，按照 Si、Zn 元素测定方法溶解，定容体积 100mL。

表 16 模拟样品汇总

模拟样品	样品名称	加入待测元素量(μ g)							
		W	Pb	Cu	Bi	Re	Ca	Zn	Si
模拟样品 1 [#]	FMo（纯钼粉）	10	10	10	—	—	20	—	—
模拟样品 2 [#]	FMo（纯钼粉）	—	—	—	—	—	80	—	—
模拟样品 3 [#]	FMo（纯钼粉）	—	—	—	—	—	200	—	—
模拟样品 4 [#]	1 [#] （40%钼精矿）	400	—	—	—	2	—	—	—
模拟样品 5 [#]	2 [#] （45%钼精矿）	—	300	—	200	30	—	—	—
模拟样品 6 [#]	2 [#] （45%钼精矿）	—	—	—	500	80	—	—	—
模拟样品 7 [#]	2 [#] （45%钼精矿）	—	—	—	800	—	—	—	—
模拟样品 8 [#]	4 [#] （54%钼精矿）	100	100	500	—	—	1000	—	—
模拟样品 9 [#]	5 [#] （57%钼精矿）	—	—	100	—	—	100	—	—
模拟样品 10 [#]	FMo（纯钼粉）	—	—	—	—	—	—	—	50
模拟样品 11 [#]	2 [#] （45%钼精矿）	—	—	—	—	—	—	100	—
模拟样品 12 [#]	2 [#] （45%钼精矿）	—	—	—	—	—	—	500	—
模拟样品 13 [#]	4 [#] （54%钼精矿）	—	—	—	—	—	—	—	500
模拟样品 14 [#]	1 [#] （40%钼精矿）	—	—	—	—	—	—	—	1000

按方法对 5 个焙烧钼精矿样品、14 个模拟样测定 11 次进行精密度试验，结果见表 21。

表 17 方法精密度

元素	波长 /nm	样品名称	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平均值/%	S/%	RSQ/%	备注
W	20	1 [#]	0.492	0.493	0.491	0.489	0.487	0.484	0.477	0.498	0.472	0.499	0.498	0.489	0.00868	1.8	40%留精 ⁶
		2 [#]	0.254	0.257	0.261	0.241	0.242	0.251	0.245	0.249	0.255	0.241	0.248	0.249	0.00682	2.7	45%留精 ⁶
		3 [#]	0.284	0.289	0.309	0.301	0.298	0.287	0.308	0.299	0.289	0.302	0.303	0.297	0.00862	2.9	50%留精 ⁶
		4 [#]	0.0219	0.0229	0.0218	0.0223	0.0209	0.0213	0.0221	0.0231	0.0226	0.0219	0.0217	0.0220	0.00066	3.0	54%留精 ⁶
	91	5 [#]	0.0212	0.0221	0.0209	0.0211	0.0223	0.0221	0.0199	0.0221	0.0219	0.0223	0.0219	0.0216	0.00075	3.5	57%留精 ⁶
		模拟样品 1 [#]	0.0101	0.0106	0.0105	0.0104	0.0109	0.0108	0.0105	0.0101	0.0109	0.0105	0.0107	0.0105	0.00027	2.6	FMo10.1ppm
		模拟样品 8 [#]	0.122	0.124	0.126	0.121	0.119	0.126	0.122	0.124	0.123	0.122	0.124	0.123	0.00210	1.7	54%留精 ⁶ 11ppm
		模拟样品 4 [#]	0.851	0.866	0.849	0.855	0.849	0.851	0.856	0.851	0.855	0.849	0.843	0.852	0.00583	0.7	40%留精 ⁶ 14ppm
Pb	22	1 [#]	0.611	0.599	0.608	0.611	0.584	0.594	0.605	0.619	0.577	0.605	0.599	0.601	0.01236	2.1	40%留精 ⁶
		2 [#]	0.429	0.418	0.411	0.439	0.422	0.413	0.409	0.418	0.422	0.418	0.409	0.419	0.00906	2.2	45%留精 ⁶
		3 [#]	0.188	0.199	0.203	0.185	0.223	0.211	0.184	0.191	0.196	0.208	0.221	0.201	0.01371	6.8	50%留精 ⁶
		4 [#]	0.0519	0.0501	0.0518	0.0532	0.0519	0.0532	0.0519	0.0533	0.0511	0.0522	0.0511	0.0519	0.00096	1.8	54%留精 ⁶
	35	5 [#]	0.0354	0.0349	0.0337	0.0361	0.0348	0.0371	0.0359	0.0355	0.0366	0.0335	0.0342	0.0352	0.00116	3.3	57%留精 ⁶
		模拟样品 1 [#]	0.0109	0.0111	0.0101	0.0116	0.0114	0.0108	0.0104	0.0124	0.0117	0.0109	0.0108	0.0111	0.00068	6.2	FMo10.1ppm
		模拟样品 8 [#]	0.152	0.149	0.155	0.144	0.153	0.161	0.159	0.157	0.149	0.154	0.152	0.153	0.00485	3.2	含 54%留精 ⁶ 11ppm
		模拟样品 5 [#]	0.701	0.704	0.703	0.708	0.699	0.693	0.688	0.704	0.711	0.693	0.715	0.702	0.00814	1.2	45%留精 ⁶ 13ppm
Cu	22	1 [#]	0.379	0.381	0.369	0.378	0.387	0.366	0.345	0.374	0.359	0.356	0.344	0.367	0.01454	4.0	40%留精 ⁶
	1	2 [#]	0.0315	0.0321	0.0341	0.0313	0.0309	0.0308	0.0311	0.0318	0.0321	0.0319	0.0323	0.0318	0.00091	2.9	50%留精 ⁶
	45	3 [#]	0.0315	0.0321	0.0341	0.0313	0.0309	0.0308	0.0311	0.0318	0.0321	0.0319	0.0323	0.0318	0.00091	2.9	50%留精 ⁶
	9	4 [#]	0.485	0.481	0.4831	0.491	0.477	0.471	0.479	0.476	0.456	0.489	0.479	0.479	0.00952	2.0	54%留精 ⁶

		5 [#]	0.0711	0.0731	0.0694	0.0689	0.0704	0.0699	0.0701	0.0709	0.0702	0.0751	0.0701	0.0708	0.00178	2.5	57%模拟 6 [#]
		模拟样品 1 [#]	0.0111	0.0108	0.0103	0.0105	0.0109	0.0105	0.0108	0.0109	0.0113	0.0109	0.0118	0.0109	0.00041	3.8	FMo10.1ppm
		模拟样品 9 [#]	0.140	0.144	0.141	0.151	0.143	0.152	0.149	0.155	0.142	0.149	0.152	0.148	0.00468	3.2	57%模拟 6 [#] 11ppm
		模拟样品 8 [#]	0.855	0.859	0.861	0.841	0.893	0.855	0.817	0.889	0.861	0.891	0.847	0.859	0.02134	2.5	54%模拟 6 [#] 5ppm
Bi	22	1 [#]	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	40%模拟 6 [#]
		2 [#]	0.0729	0.0769	0.0755	0.0739	0.0745	0.0756	0.0749	0.0795	0.0781	0.0774	0.0762	0.0759	0.00193	2.5	45%模拟 6 [#]
		3 [#]	0.0139	0.0128	0.0134	0.0141	0.0135	0.0122	0.0131	0.0128	0.0134	0.0138	0.0144	0.0134	0.00064	4.8	50%模拟 6 [#]
		4 [#]	0.0109	0.0112	0.0119	0.0123	0.0112	0.0123	0.0122	0.0109	0.0113	0.0123	0.0118	0.0117	0.00057	4.9	54%模拟 6 [#]
	06	5 [#]	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	---	---	57%模拟 6 [#]
		模拟样品 5 [#]	0.289	0.271	0.266	0.279	0.263	0.266	0.261	0.272	0.261	0.266	0.264	0.267	0.00538	2.0	45%模拟 6 [#] 12ppm
		模拟样品 6 [#]	0.581	0.579	0.588	0.573	0.569	0.588	0.574	0.578	0.582	0.589	0.573	0.579	0.00686	1.2	45%模拟 6 [#] 5ppm
		模拟样品 7 [#]	0.851	0.853	0.844	0.859	0.851	0.834	0.844	0.849	0.852	0.833	0.849	0.847	0.00792	0.9	45%模拟 6 [#] 18ppm
Re	22	1 [#]	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	---	---	---	40%模拟 6 [#]
		2 [#]	0.0139	0.0124	0.0139	0.0133	0.0129	0.0138	0.0128	0.0129	0.0123	0.0124	0.0129	0.0130	0.00060	4.6	45%模拟 6 [#]
		3 [#]	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	< 0.0010	---	---	---	50%模拟 6 [#]
		4 [#]	0.0188	0.0181	0.0186	0.0198	0.0178	0.0186	0.0177	0.0172	0.0179	0.0198	0.0176	0.0183	0.00079	4.3	54%模拟 6 [#]
	52	5 [#]	0.0119	0.0109	0.0112	0.0108	0.0109	0.0111	0.0118	0.0116	0.0121	0.0119	0.0122	0.0115	0.00052	4.5	57%模拟 6 [#]
		模拟样品 4 [#]	0.00259	0.00241	0.00241	0.00246	0.00241	0.00259	0.00244	0.00264	0.00245	0.00259	0.00248	0.00250	0.00009	3.5	40%模拟 6 [#] 10.02Re
		模拟样品 5 [#]	0.0311	0.0308	0.0312	0.0311	0.0319	0.0301	0.0329	0.0317	0.0314	0.0309	0.0321	0.0314	0.00075	2.4	45%模拟 6 [#] 10.3Re
		模拟样品 6 [#]	0.0829	0.0844	0.0821	0.0839	0.0841	0.0856	0.0839	0.0829	0.0844	0.0847	0.0869	0.0842	0.00132	1.6	45%模拟 6 [#] 10.8Re
Ca	42	1 [#]	2.294	2.205	2.219	2.178	2.204	2.198	2.223	2.218	2.321	2.345	2.294	2.245	0.05696	2.5	40%模拟 6 [#]
		2 [#]	1.289	1.121	1.198	1.241	1.196	1.122	1.163	1.109	1.184	1.214	1.158	1.180	0.05104	4.3	45%模拟 6 [#]
		3 [#]	1.359	1.365	1.387	1.398	1.387	1.409	1.443	1.459	1.428	1.439	1.408	1.407	0.03227	2.3	50%模拟 6 [#]
	67	4 [#]	0.359	0.349	0.314	0.355	0.359	0.368	0.341	0.348	0.354	0.351	0.364	0.351	0.01447	4.1	54%模拟 6 [#]
		5 [#]	0.409	0.372	0.379	0.389	0.411	0.403	0.389	0.392	0.411	0.389	0.408	0.396	0.01356	3.4	57%模拟 6 [#]
		模拟样品 1 [#]	0.0209	0.0207	0.0209	0.0206	0.0207	0.0209	0.0211	0.0208	0.0209	0.0201	0.0208	0.0208	0.00026	1.2	FMo10.2ppm

		模拟样品 2 [#]	0.0811	0.0809	0.0801	0.0795	0.0823	0.0822	0.0814	0.0805	0.0813	0.0809	0.0818	0.0811	0.00085	1.1	FMor0.8ppm
		模拟样品 3 [#]	0.201	0.212	0.223	0.219	0.204	0.208	0.203	0.198	0.211	0.224	0.207	0.210	0.00880	4.2	FMor12ppm
		模拟样品 8 [#]	1.289	1.248	1.295	1.268	1.273	1.293	1.284	1.269	1.224	1.284	1.273	1.273	0.02109	1.7	54%模拟值 ±10ppm
Zn	20	1 [#]	0.0659	0.0637	0.0662	0.0649	0.0662	0.0654	0.0653	0.0645	0.0652	0.0695	0.0683	0.0659	0.00167	2.5	40%模拟值 ±
		2 [#]	0.301	0.295	0.289	0.293	0.285	0.296	0.305	0.311	0.308	0.316	0.298	0.300	0.00952	3.2	45%模拟值 ±
	54	3 [#]	0.0117	0.0116	0.0112	0.0123	0.0118	0.0125	0.0123	0.0118	0.0126	0.0118	0.0122	0.0120	0.00043	3.6	50%模拟值 ±
		4 [#]	0.0821	0.0805	0.0812	0.0734	0.0822	0.0816	0.0789	0.0822	0.0793	0.0801	0.0821	0.0808	0.00259	3.2	54%模拟值 ±
	8	5 [#]	0.0179	0.0172	0.0165	0.0172	0.0154	0.0183	0.0169	0.0174	0.0182	0.0179	0.0177	0.0173	0.00084	4.9	57%模拟值 ±
		模拟样品 11 [#]	0.392	0.371	0.368	0.382	0.392	0.377	0.392	0.387	0.379	0.389	0.392	0.3837	0.00800	2.3	45%模拟值 ±1ppm
		模拟样品 12 [#]	0.762	0.754	0.802	0.749	0.795	0.765	0.755	0.795	0.763	0.795	0.809	0.7767	0.02232	2.9	45%模拟值 ±5ppm
Si	25	1 [#]	3.894	3.687	3.597	3.665	3.841	3.951	3.845	3.684	3.952	3.695	3.543	3.759	0.14251	3.8	40%模拟值 ±
		2 [#]	3.624	3.354	3.416	3.541	3.421	3.309	3.455	3.561	3.603	3.413	3.354	3.459	0.10727	3.1	45%模拟值 ±
		3 [#]	3.984	4.024	3.795	3.954	3.819	3.742	3.912	3.894	3.908	3.746	3.839	3.874	0.09307	2.4	50%模拟值 ±
	85	4 [#]	0.843	0.849	0.859	0.889	0.849	0.883	0.892	0.839	0.866	0.891	0.903	0.889	0.02291	2.6	54%模拟值 ±
		5 [#]	0.849	0.869	0.809	0.834	0.829	0.839	0.861	0.822	0.864	0.802	0.834	0.836	0.02301	2.8	57%模拟值 ±
	1	模拟样品 14 [#]	4.569	4.539	4.803	4.754	4.905	4.843	4.789	4.808	4.863	4.811	4.864	4.777	0.11781	2.5	40%模拟值 ±10ppm
		模拟样品 15 [#]	1.381	1.309	1.384	1.408	1.357	1.482	1.395	1.402	1.368	1.338	1.301	1.375	0.05086	3.7	54%模拟值 ±5ppm
		模拟样品 10 [#]	0.0509	0.0518	0.0516	0.0521	0.0508	0.0483	0.0523	0.0517	0.0506	0.0512	0.0526	0.0513	0.00117	2.3	FMor0.5ppm

数据表明，本方法精密度(RSD)小于 5%，满足分析要求。

16 方法准确度

按方法对钼精矿样品和纯钼样品（FMo）进行溶解，并加入一定量的待测元素标准溶液，测定其结果，计算加标回收率，见表 18。

表 18 加标回收

元素	波长/nm	样品名称	测定值 /(mg/L)	加入量/(mg/L)	测得总量 /(mg/L)	回收率/%
W	207.912	4 [#] （54%钼精矿）	0.219	0.100	0.313	94.0
		4 [#] （54%钼精矿）	0.219	0.500	0.712	98.6
		4 [#] （54%钼精矿）	0.219	1.000	1.232	101.3
		2 [#] （45%钼精矿）	2.575	1.000	3.558	98.3
		1 [#] （40%钼精矿）	5.002	4.000	8.995	99.8
Pb	220.353	5 [#] （57%钼精矿）	0.352	0.100	0.449	97.0
		4 [#] （54%钼精矿）	0.549	0.100	0.653	104.0
		4 [#] （54%钼精矿）	0.549	1.000	1.523	97.4
		4 [#] （54%钼精矿）	0.549	2.000	2.532	99.2
		2 [#] （45%钼精矿）	4.368	3.000	7.341	99.1
Cu	221.459	5 [#] （57%钼精矿）	0.501	0.200	0.712	105.5
		5 [#] （57%钼精矿）	0.501	1.000	1.453	95.2
		1 [#] （40%钼精矿）	2.78	1.000	3.829	104.9
		4 [#] （54%钼精矿）	3.48	5.000	8.553	101.5
		FMo（纯钼粉）	0.0039	0.100	0.108	104.1
		FMo（纯钼粉）	0.0039	0.200	0.203	99.6
Bi	223.061	5 [#] （57%钼精矿）	0.068	0.100	0.171	103.0
		4 [#] （54%钼精矿）	0.13	0.200	0.327	98.5
		4 [#] （54%钼精矿）	0.13	0.500	0.628	99.6
		2 [#] （45%钼精矿）	0.86	0.500	1.356	99.2
		2 [#] （45%钼精矿）	0.86	20.000	20.722	93.0
		2 [#] （45%钼精矿）	0.86	50.000	50.89	100.1
		2 [#] （45%钼精矿）	0.86	80.000	80.36	99.4
Re	227.525	1 [#] （40%钼精矿）	0.0039	0.020	0.0228	94.5
		4 [#] （54%钼精矿）	0.0091	0.020	0.0281	95.0
		2 [#] （45%钼精矿）	0.0068	0.100	0.102	95.2
		2 [#] （45%钼精矿）	0.0068	0.300	0.292	95.1
		2 [#] （45%钼精矿）	0.0068	0.800	0.766	94.9
Ca	422.673	4 [#] （54%钼精矿）	3.29	0.500	3.798	101.6
		4 [#] （54%钼精矿）	3.29	3.000	6.187	96.6
		4 [#] （54%钼精矿）	3.29	10.000	12.93	96.4
		1 [#] （40%钼精矿）	19.08	5.000	24.21	102.6
		FMo（纯钼粉）	0.0028	0.200	0.201	99.1
		FMo（纯钼粉）	0.0028	0.800	0.799	99.5
Zn	202.548	1 [#] （40%钼精矿）	0.67	0.500	1.135	93.0

Si	252.851	3# (50%钼精矿)	0.112	0.100	0.219	107.0
		2# (45%钼精矿)	2.89	1.000	3.839	94.9
		2# (45%钼精矿)	2.89	5.000	7.854	99.3
		1# (40%钼精矿)	34.71	10.000	45.11	104.0
		4# (54%钼精矿)	8.26	5.000	12.99	94.6
		5# (57%钼精矿)	8.11	1.000	9.12	101.0
		FMo (纯钼粉)	0.0048	0.500	0.4991	98.9

数据表明，本方法的加标回收率均在 93.0%~107.0%之间，具有较高的准确度。

9 结论

电感耦合等离子体光谱法测定钼精矿中的钨、铜、铅、铋、锌、铈、钙、硅元素含量，方法简单、快速，回收率和精密度均能达到分析方法的要求。可以推荐为行业标准。

钼精矿化学分析方法
第 8 部分
杂质元素含量的测定
电感耦合等离子原子发射光谱法

验证人：张小燕

西安汉唐分析检测有限公司

1 溶解方法的选择

钼精矿主要成分为 MoS_2 ，溶于硝酸、盐酸混合酸中，在选定仪器条件下，测定钼矿石成分分析标准物质（GBW07144(GMo-4)）样品。

样品溶解方法 1：将 0.1000 g 样品置于 150 mL 烧杯中，加入 5 mL 硝酸（ $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ ）、8 mL 盐酸（ $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ ），盖上表面皿，低温，加热至试样分解完全，体积近干，取下冷却至室温，加入 10 mL 盐酸(1+1)、10 mL 水，加热溶解盐类，取下冷却，用水冲洗杯壁，加热煮沸，取下冷却，将试液移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，干过滤。

样品溶解方法 2：将 0.1000 g 样品置于 150 mL 烧杯中，加入 5 mL 硝酸（ $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ ）、15 mL 盐酸（ $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ ），盖上表面皿，低温，加热至试样分解完全，取下冷却至室温，用水冲洗杯壁，将试液移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，干过滤。

样品溶解方法 3：将 0.1000 g 试料置于盛有 0.2 g 氢氧化钠的铂金坩埚中，上面覆盖 0.5 g 氢氧化钠，然后于 500 °C 箱式电阻炉中熔融 10 min，取出冷却，用热水浸取洗出铂金坩埚中样品置于石英烧杯中，加入 10 mL 盐酸，转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，静置，干过滤。

表 1 样品溶解方法选择

元素	波长/nm	方法	测定值/%	有证标准样品 (GB07144) 标准值/%	有证标准样品 (GB07144) 不确定 度/%	差值/%
W	207.912	方法 1	0.0671	0.0732	0.0069	0.0061
		方法 2	0.0790			0.0058
		方法 3	0.0623			0.0109
Pb	220.353	方法 1	0.0329	0.0316	0.0028	0.0013
		方法 2	0.0301			0.0015
		方法 3	0.0453			0.0137
Cu	221.459	方法 1	0.0250	0.0266	0.0027	0.0016
		方法 2	0.0240			0.0020
		方法 3	0.0213			0.0053
Bi	223.061	方法 1	0.0090	0.0086	0.0006	0.0004
		方法 2	0.0090			0.0006
		方法 3	0.0079			0.0008
Zn	205.548	方法 1	0.0074	0.0068	0.0006	0.0006
		方法 2	0.0077			0.0009
		方法 3	0.0074			0.0006
Re	227.525	方法 1	0.0025	0.0023	0.0002	0.0002
		方法 2	0.0021			0.0002
		方法 3	0.0031			0.0008

Ca	317.933	方法 1	1.30	1.39	0.11	0.09
		方法 2	1.50			0.11
		方法 3	2.10			0.71
Si	252.851	方法 1	0.47	3.54	0.09	3.07
		方法 2	0.89			2.65
		方法 3	3.46			0.08

数据表明, W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 采用方法 1、方法 2 的差值可以满足标准样品不确定度, Zn 采用方法 2、方法 3 均满足要求, Si 采用方法 3 比较理想。

选取 GBW07144(GMo-4) 样品, 采用方法 1、方法 3 溶解后, 滤渣采用氢氟酸彻底溶解, 移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。直接测定结果与滤渣测定结果见表 2。

表 2 滤渣测定结果

元素	波长/nm	称样量/g	定容体积/mL	滤渣测定值/%	溶液测定值/%	相对误差/%
W	207.912	0.1	100	0.00031	0.0671	0.46
Pb	220.353	0.1	100	0.0001	0.0329	0.30
Cu	221.459	0.1	100	0.00009	0.025	0.36
Bi	223.061	0.1	100	0.00004	0.009	0.44
Re	227.525	0.1	100	0.000012	0.0025	0.48
Ca	422.673	0.1	100	0.0034	1.3	0.26
Si	252.851	0.1	100	0.0037	3.46	0.11
Zn	205.548	0.1	100	0.00004	0.0074	0.54

2 波长选择实验

采用试验方法溶解有证标准样品 GBW07144(GMo-4), 在选定仪器参数条件下, 在不同波长下测定其杂质元素含量, 结果见表 3。

表 3 波长选择

元素	项目	测定值/%					
W	波长/nm	207.912	224.876	239.708	248.923	—	—
	GBW07144 测定值/%	0.0747	0.0686	0.1201	0.0622	—	—
	GBW07144 标准值/%	0.0732	0.0732	0.0732	0.0732	—	—
	误差/%	0.0015	0.0046	0.0469	0.0110	—	—
	GBW07144 不确定度/%	0.0069	0.0069	0.0066	0.0069	—	—
	线性相关系数 r	0.9999	0.9999	0.9993	0.9994	—	—
	是否适合	是	是	否	否	—	—
Pb	波长/nm	220.353	217	261.418	283.306	224.688	405.781
	GBW07144 测定值/%	0.0333	0.0959	0.0206	0.0535	0.3391	0.2606
	GBW07144 标准值/%	0.0316	0.0316	0.0316	0.0316	0.0316	0.0316
	误差/%	0.0017	0.0643	0.0110	0.0219	0.3075	0.2290
	GBW07144 不确定度/%	0.0028	0.0028	0.0028	0.0028	0.0028	0.0028

	线性相关系数 r	0.9998	0.9987	0.9962	0.9951	0.9965	0.9955
	是否适合	是	否	否	否	否	否
Cu	波长/nm	327.393	324.752	224.7	213.597	222.778	221.459
	GBW07144 测定值/%	0.0203	0.0508	0.1154	0.4690	0.0070	0.0285
	GBW07144 标准值/%	0.0266	0.0266	0.0266	0.0266	0.0266	0.0266
	误差/%	0.0063	0.0242	0.0888	0.4424	0.0196	0.0019
	GBW07144 不确定度/%	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027
	线性相关系数 r	0.9997	0.9999	0.9998	0.9999	0.9999	0.9999
	是否适合	否	否	否	否	否	是
Bi	波长/nm	223.061	190.171	306.766	222.821	206.17	—
	GBW07144 测定值/%	0.0087	0.0805	1.3334	0.0441	1.3306	—
	GBW07144 标准值/%	0.0086	0.0086	0.0086	0.0086	0.0086	—
	误差/%	0.0001	0.0719	1.3248	0.0355	1.322	—
	GBW07144 不确定度/%	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	—
	线性相关系数 r	0.9998	0.9998	0.9996	0.9997	0.9995	—
	是否适合	是	否	否	否	否	—
Zn	波长/nm	206.2	213.857	334.501	330.258	334.558	
	GBW07144 测定值/%	0.0073	0.0061	1.2413	2.5258	0.0608	
	GBW07144 标准值/%	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068	0.0068	
	误差/%	0.0005	-0.0007	1.2345	2.519	0.054	
	GBW07144 不确定度/%	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	
	线性相关系数 r	0.9998	0.9999	0.9998	0.9993	0.9992	
	是否适合	是	否	否	否	否	
Re	波长/nm	197.24	221.426	227.525	204.908	—	—
	GBW07144 测定值/%	0.1773	3.5686	0.0021	0.5464	—	—
	GBW07144 标准值/%	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	—	—
	误差/%	0.175	3.5663	0.0002	0.5441	—	—
	GBW07144 不确定度/%	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	—	—
	线性相关系数 r	0.9992	0.9991	0.9999	0.9125	—	—
	是否适合	否	否	是	否	—	—
Ca	波长/nm	317.933	315.887	393.366	396.487	422.67	227.546
	GBW07144 测定值/%	1.48	1.79	信号饱和	信号饱和	1.46	0.35
	GBW07144 标准值/%	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39
	误差/%	0.09	0.40	信号饱和	信号饱和	0.07	1.04
	GBW07144 不确定度/%	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
	线性相关系数 r	0.9998	0.9985	0.993	0.9990	0.9998	0.9984
	是否适合	是	否	否	否	是	否
Si	波长/nm	251.611	212.412	288.158	252.851	221.667	190.134
	GBW07144 测定值/%	3.69	4.50	3.56	3.47	3.24	6.80
	GBW07144 标准值/%	3.54	3.54	3.54	3.54	3.54	3.54
	误差/%	0.15	0.96	0.02	0.07	-0.3	3.26
	GBW07144 不确定度/%	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09

线性相关系数 r	0.9998	0.9999	0.9986	0.9999	0.9999	0.133
是否适合	否	否	否	是	否	否

依据有证样品 GBW07144 检测结果和线性相关系数，确定钼精矿中杂质元素检测波长如表 4 所示。

表 4 测定波长

元素	波长/nm	元素	波长/nm
W	207.912	Re	227.525
Pb	220.353	Ca	317.933
Cu	221.459	Zn	205.548
Bi	223.061	Si	252.851

3 硝酸用量选择

在溶解样品中，使用了硝酸溶解钼精矿，硝酸的用量影响着焙烧钼精矿中钨的溶解程度。本试验在其他试验条件不变的情况下，W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定选择了不同用量的硝酸对 2 样品（Mo 含量 45%）进行处理后，测定发射强度，结果见表 5。

表 5 硝酸用量的选择

元素	波长/nm	称样量/g	硝酸加入量/mL	盐酸加入量/mL	盐酸 (1+1) 加入量/mL	定容体积/mL	强度
W	207.912	0.1	3	8	10	100	7299.29
		0.1	5	8	10	100	6899.4
		0.1	8	8	10	100	6494.83
		0.1	10	8	10	100	6217.06
		0.1	15	8	10	100	6279.65
Pb	220.353	g	3	8	10	100	8097.45
		0.1	5	8	10	100	7829.72
		0.1	8	8	10	100	7510.44
		0.1	10	8	10	100	7463.25
		0.1	15	8	10	100	7870.4
Cu	221.459	0.1	3	8	10	100	13941.14
		0.1	5	8	10	100	13277.56
		0.1	8	8	10	100	12828.44
		0.1	10	8	10	100	12670.54
		0.1	15	8	10	100	13311.43
Bi	223.061	0.1	3	8	10	100	2080.35
		0.1	5	8	10	100	1946.84
		0.1	8	8	10	100	1920.1
		0.1	10	8	10	100	1888.84
		0.1	15	8	10	100	2024.87
Re	227.525	0.1	3	8	10	100	212.23
		0.1	5	8	10	100	213.95
		0.1	8	8	10	100	212.46
		0.1	10	8	10	100	204.76
		0.1	15	8	10	100	209.31
Ca	(317.933)	0.1	3	8	10	100	124515.06

	0.1	5	8	10	100	117848.9
	0.1	8	8	10	100	147600.22
	0.1	10	8	10	100	147906.45
	0.1	15	8	10	100	176646.35

综合数据来看，硝酸的用量对发射强度有一定的影响，本试验 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定选取硝酸用量为 5mL。

4 盐酸用量选择

在溶解样品中，使用了盐酸溶解钼精矿。在其他试验条件不变的情况下，W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定选择了不同用量的盐酸对 2 样品（Mo 含量 45%）样品进行处理后，测定发射强度，数据见表 6。

表 6 盐酸用量的选择

元素	波长/nm	称样量/g	硝酸加入量/mL	盐酸加入量/mL	盐酸 (1+1) 加入量/mL	定容体积/mL	强度
W	207.912	0.1	5	5	10	100	6798.35
		0.1	5	8	10	100	7036.22
		0.1	5	10	10	100	6789.48
		0.1	5	15	10	100	6954.98
		0.1	5	20	10	100	6611.22
Pb	220.353	0.1	5	5	10	100	7120.62
		0.1	5	8	10	100	7435.28
		0.1	5	10	10	100	7267.84
		0.1	5	15	10	100	7727.46
		0.1	5	20	10	100	7525.85
Cu	221.459	0.1	5	5	10	100	13508.985
		0.1	5	8	10	100	13185.034
		0.1	5	10	10	100	12940.22
		70.1	5	15	10	100	13163.02
		0.1	5	20	10	100	13681.259
Bi	223.061	0.1	5	5	10	100	2191.77
		0.1	5	8	10	100	2248.261
		0.1	5	10	10	100	2079.861
		0.1	5	15	10	100	1997.23
		0.1	5	20	10	100	2048.92
Re	227.525	0.1	5	5	10	100	207.1
		0.1	5	8	10	100	210.97
		0.1	5	10	10	100	212.67
		0.1	5	15	10	100	206.33
		0.1	5	20	10	100	217.1
Ca	(317.933)	0.1	5	5	10	100	149506.45
		0.1	5	8	10	100	124749.77
		0.1	5	10	10	100	131036.45
		0.1	5	15	10	100	140511.63
		0.1	5	20	10	100	149006.45

表 8 数据表明, W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定时盐酸用量为 10 mL 时, 发射强度趋于稳定。本试验测定 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素选取盐酸用量为 10 mL。

5 盐酸(1+1)用量选择

W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定时在溶解钼精矿样品中, 使用了盐酸(1+1)作为酸性介质。在其他试验条件不变的情况下, 方法选择了不同用量的盐酸(1+1)对 2[#]样品(Mo 含量 45%)进行处理后, 测定发射强度, 数据见表 7。

表 7 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定时盐酸(1+1)用量的选择

元素	波长/nm	称样量/g	硝酸加入量/mL	盐酸加入量/mL	盐酸 (1+1) 加入量/mL	定容体积/mL	强度
W	207.912	0.1	5	8	3	100	6371.88
		0.1	5	8	5	100	6653.18
		0.1	5	8	10	100	7229.34
		0.1	5	8	15	100	7415.47
		0.1	5	8	20	100	7210.16
Pb	220.353	0.1	5	8	3	100	7990.56
		0.1	5	8	5	100	6911.834
		0.1	5	8	10	100	7559.43
		0.1	5	8	15	100	7325.33
		0.1	5	8	20	100	7458.426
Cu	221.459	0.1	5	8	3	100	12966.205
		0.1	5	8	5	100	13471.947
		0.1	5	8	10	100	13222.075
		0.1	5	8	15	100	13502.13
		0.1	5	8	20	100	13224.54
Bi	223.061	0.1	5	8	3	100	1870.51
		0.1	5	8	5	100	2059.81
		0.1	5	8	10	100	2206.54
		0.1	5	8	15	100	2008.43
		0.1	5	8	20	100	2271.88
Re	227.525	0.1	5	8	3	100	195.46
		0.1	5	8	5	100	209.71
		0.1	5	8	10	100	214.34
		0.1	5	8	15	100	214.97
		0.1	5	8	20	100	208.71
Ca	422.673	0.1	5	8	3	100	129717.22
		0.1	5	8	5	100	132241.93
		0.1	5	8	10	100	136194.40
		0.1	5	8	15	100	138341.74
		0.1	5	8	20	100	127692.69

表 10 数据表明, 盐酸(1+1)的用量对 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定发射强度有一定的影响, 总体影响不大。综合考虑, 本试验 W、Pb、Cu、Bi、Re、Ca 元素测定时选取盐酸(1+1)用量为 10mL。

Si、Zn 元素测定时在溶解钼精矿样品中, 使用了盐酸(1+1)作为酸性中和碱性和样品溶液介质。在其他试验条件不变的情况下, 方法选择了不同用量的盐酸(1+1)对 2[#]样品(Mo 含量 45%)进行处理后,

测定发射强度，数据见表 8。

表 8 Si、Zn 元素测定时盐酸(1+1)用量的选择

元素	波长/nm	称样量/g	预装氢氧化钠加入量/g	覆盖氢氧化钠加入量/g	马弗炉温度/℃	熔融时间/min	盐酸 (1+1) 加入量/mL	定容体积/mL	强度
Zn	205.548	0.1	0.2	0.5	500	10	5	100	15602.28
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	15123.16
		0.1	0.2	0.5	500	10	15	100	15840.16
		0.1	0.2	0.5	500	10	20	100	15240.72
		0.1	0.2	0.5	500	10	30	100	15392.96
Si	252.851	0.1	0.2	0.5	500	10	5	100	95487.03
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	96818.90
		0.1	0.2	0.5	500	10	15	100	96534.23
		0.1	0.2	0.5	500	10	20	100	98336.44
		0.1	0.2	0.5	500	10	30	100	97313.25

表 11 数据表明，盐酸(1+1)的用量对 Si、Zn 元素测定发射强度影响不大，本试验 Si、Zn 元素测定选取盐酸(1+1)用量为 10mL。

6 预装氢氧化钠用量选择

Si、Zn元素测定在溶解钼精矿样品中，在铂金坩埚中预装氢氧化钠作为熔融剂。在其他试验条件不变的情况下，选择了不同用量的预装氢氧化钠对2样品（Mo含量45%）进行处理后，测定发射强度，数据见表9。

表 9 预装氢氧化钠用量的选择

元素	波长 /nm	称样量 /g	预装氢氧化钠加入量/g	覆盖氢氧化钠加入量/g	马弗炉温度/℃	熔融时间 /min	盐酸 (1+1) 加入量/mL	定容体积/mL	强度
Zn	206.20	0.1	0	0.5	500	10	10	100	9602.28
		0.1	0.1	0.5	500	10	10	100	15177.16
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	14815.16
		0.1	0.3	0.5	500	10	10	100	15530.7
		0.1	0.5	0.5	500	10	10	100	16392.96
Si	252.851	0.1	0	0.5	500	10	10	100	55987.88
		0.1	0.1	0.5	500	10	10	100	96818.92
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	96717.97
		0.1	0.3	0.5	500	10	10	100	99336.56
		0.1	0.5	0.5	500	10	10	100	104319.63

表 12 数据表明，预装氢氧化钠的用量对 Si、Zn 元素测定发射强度有一定的影响，因此本试验 Si、Zn 元素测定选取预装氢氧化钠用量为 0.2g。

7 覆盖氢氧化钠用量的选择

Si、Zn元素测定在溶解钼精矿样品中，在铂金坩埚中覆盖氢氧化钠作为熔融剂。在其他试验条件不变的情况下，选择了不同用量的覆盖氢氧化钠，对2样品（Mo含量45%）进行处理后，测定发射强度，数据见表10。

表 10 覆盖氢氧化钠用量的选择

元素	波长 /nm	称样量 /g	预装氢氧化钠加入量/g	覆盖氢氧化钠加入量/g	马弗炉温度/℃	熔融时间 /min	盐酸 (1+1) 加入量/mL	定容体积/mL	强度
----	--------	--------	-------------	-------------	---------	-----------	-----------------	---------	----

Zn	206.20	0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	15044.94
		0.1	0.2	1	500	10	10	100	14255.32
		0.1	0.2	1.5	500	10	10	100	16502.56
		0.1	0.2	2	500	10	10	100	14874.46
		0.1	0.2	2.5	500	10	10	100	16297.69
Si	252.851	0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	92591.51
		0.1	0.2	1	500	10	10	100	94044.96
		0.1	0.2	1.5	500	10	10	100	91641.24
		0.1	0.2	2	500	10	10	100	87883.61
		0.1	0.2	2.5	500	10	10	100	96603.18

数据表明,覆盖氢氧化钠的用量对 Si、Zn 元素测定发射强度有一定的影响,因此本试验 Si、Zn 元素测定选取覆盖氢氧化钠用量为 0.5g。

8 熔融温度的选择

Si、Zn 元素测定在溶解钼精矿样品中,熔融温度会影响样品的溶解效果。在其他试验条件不变的情况下,选择了不同熔融温度对 2 样品 (Mo 含量 45%) 进行处理后,测定发射强度,数据见表 11。

表 11 熔融温度的选择

元素	波长/nm	称样量/g	预装氢氧化钠加入量/g	覆盖氢氧化钠加入量/g	马弗炉温度/℃	熔融时间/min	盐酸 (1+1) 加入量/mL	定容体积/mL	强度
Zn	205.548	0.1	0.2	0.5	300	10	10	100	11560.64
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	14896.20
		0.1	0.2	0.5	600	10	10	100	15313.89
		0.1	0.2	0.5	700	10	10	100	15703.21
		0.1	0.2	0.5	800	10	10	100	14971.11
Si	252.851	0.1	0.2	0.5	300	10	10	100	82176.26
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	91469.96
		0.1	0.2	0.5	600	10	10	100	93615.75
		0.1	0.2	0.5	700	10	10	100	93985.26
		0.1	0.2	0.5	800	10	10	100	97339.00

数据表明,熔融温度对 Si、Zn 元素测定发射强度有一定的影响,因此本试验 Si、Zn 元素测定选取熔融温度为 500℃。

9 熔融时间的选择

Si、Zn 元素测定在溶解钼精矿样品中,熔融时间会影响样品的溶解效果。在其他试验条件不变的情况下,选择了不同的熔融时间对 2 样品 (Mo 含量 45%) 进行处理后,测定发射强度,数据见表 12。

表 12 熔融时间的选择

元素	波长/nm	称样量/g	预装氢氧化钠加入量/g	覆盖氢氧化钠加入量/g	马弗炉温度/℃	熔融时间/min	盐酸 (1+1) 加入量/mL	定容体积/mL	强度
Zn	205.548	0.1	0.2	0.5	500	5	10	100	16161.53
		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	16020.19
		0.1	0.2	0.5	500	20	10	100	15790.06
		0.1	0.2	0.5	500	25	10	100	15412.75
		0.1	0.2	0.5	500	30	10	100	15090.71
Si	252.851	0.1	0.2	0.5	500	5	10	100	91866.42

		0.1	0.2	0.5	500	10	10	100	88550.37
		0.1	0.2	0.5	500	20	10	100	93815.75
		0.1	0.2	0.5	500	25	10	100	93000.64
		0.1	0.2	0.5	500	30	10	100	91162.51

数据表明，熔融时间对 Si、Zn 元素测定发射强度有一定的影响，因此本试验 Si、Zn 元素测定选取熔融时间为 10 min。

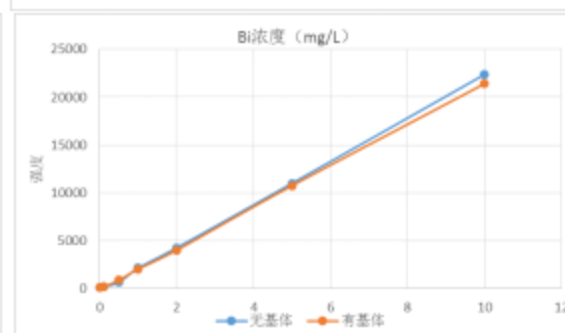
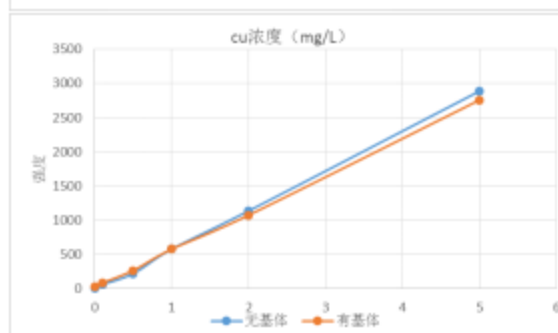
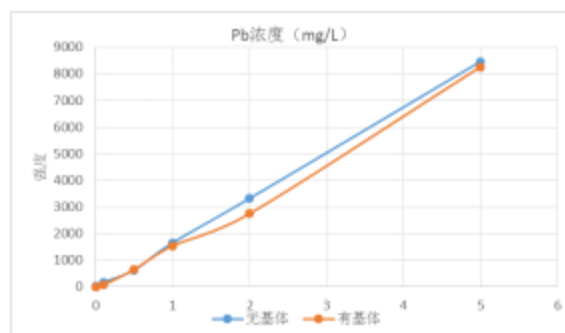
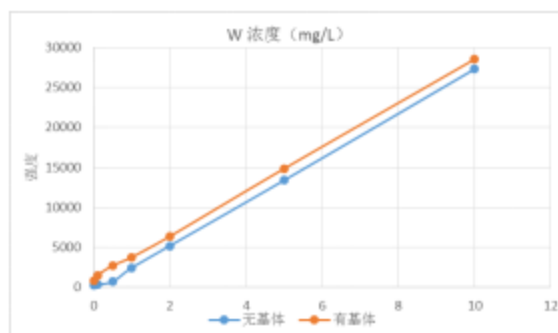
10 基体钼的影响

配制两套工作曲线，一组不添加钼基体（高纯钼粉），另一组添加与样品中钼含量对等的钼基体（高纯钼粉），在选定波长下测定两套工作曲线强度，检测结果见表13。在同一坐标系绘制两套工作曲线，见图1。

表 13 基体影响试验

元素	波长/nm	标准系列溶液浓度/(mg/L)	强度	
			无基体	有基体
W	207.912	0	286.33	832.33
		0.1	362.01	1511.05
		0.5	710.39	2716.27
		1	2437.99	3764.55
		2	5186.9	6369.9
		5	13376.15	14826.38
		10	27273.94	28504.79
Pb	220.353	0	27.39	3.25
		0.1	172.82	73.02
		0.5	632.54	649.31
		1	1655.52	1541.79
		2	3323.14	2749.27
		5	8465.16	8264.71
		10	16828.84	16363.3
Cu	221.459 (强度弱)	0	8.99	33.01
		0.1	62.52	86.24
		0.5	221.68	267.86
		1	580.42	579.82
		2	1139.31	1076.14
		5	2888.71	2758.12
		10	5755.49	5329.37
Bi	223.061	0	174.89	171.3
		0.1	246.49	222.45
		0.5	677.8	907.09
		1	2166.33	2059.26
		2	4274.1	4032.68
		5	11017.83	10769.84
		10	22365.38	21406.19
Zn	206.200	0	20.83	1100.94
		0.1	550.98	1839.26
		0.5	2062.78	3246.04
		1	5223.16	6100.68

		2	10331.49	10809.2
		5	25817.71	25668.1
		10	49974.78	49552.06
Re	227525	0	12.54	7.58
		0.01	47.39	27.81
		0.05	146.43	31.98
		0.1	392.58	182.43
		0.2	816.02	390.77
		0.5	1921.48	990.58
		1	3785.27	1567.91
Ca	317933	0	699.13	3855.14
		0.5	6545.71	10795.01
		1	9598.14	14930.89
		5	60059.78	60673.74
		10	118101.37	111521.41
		20	236451.99	228499.56
		30	351875.84	346244.88
Si	252851	0	52.99	1904.54
		0.5	1664.27	2171.56
		1	2530.01	4049.04
		5	16695.18	17111.66
		10	32031.8	30820.77
		30	92112.14	88859.55
		50	151801.41	146159.7



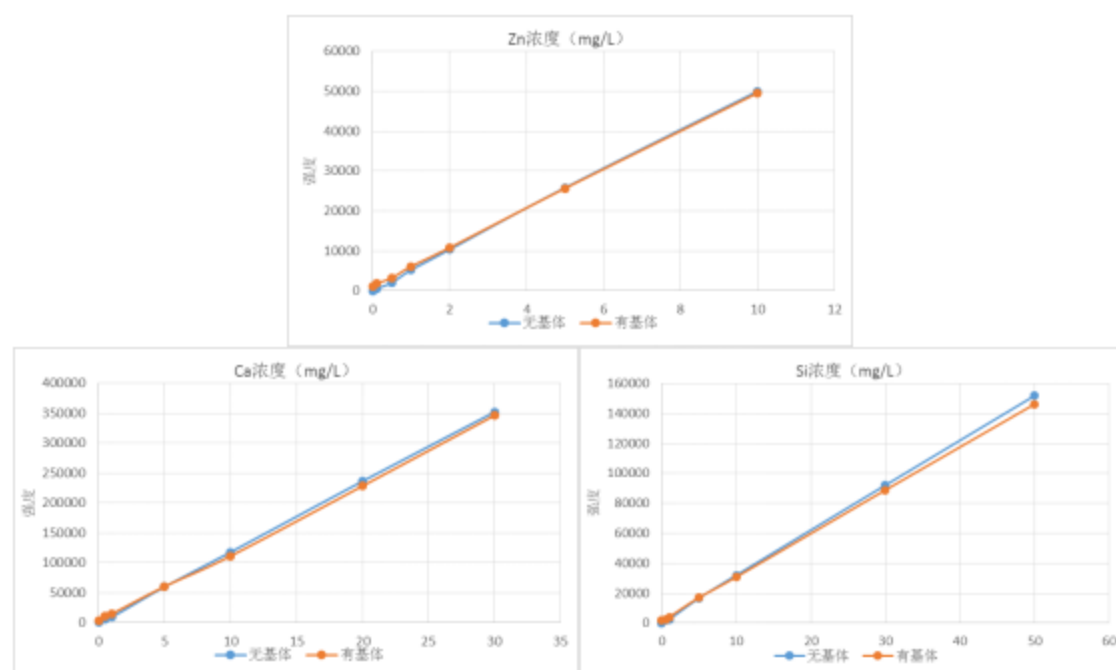


图1 基体影响工作曲线

结果表明，在设定的工作曲线范围内，钼基体对钼精矿中铈元素的测定有负干扰，对其他杂质元素的测定没有明显的正干扰或者负干扰。

11 共存离子干扰

分别移取浓度为 2 mg/L 钨、铜、铋、锑、锡、镍、钴、铁、铬、锰、钛、铈、铝，1 mg/L 砷、镉，5 mg/L 铅、镁、磷，20 mg/L 钙、硅单标准溶液至 100 mL 容量瓶中，作为共存元素，按本方法测定各元素含量并计算回收率，确定共存元素干扰的影响，见表 14。

表 14 共存元素干扰

元素	回收率%		
W	96.5	95.9	96.0
Cu	99.1	96.0	98.5
Bi	98.4	93.6	96.1
Sb	93.2	92.5	97.6
Sn	90.4	94.5	97.8
Ni	92.7	95.5	101.2
Co	105.2	94.6	99.8
Fe	93.7	102.6	101.0
Cr	93.1	93.9	100.6
Mn	94.7	100.7	98.2
Ti	104.7	101.0	99.5
Re	90.5	95.3	96.4
Al	92.7	94.3	99.1
As	102.9	95.1	98.1
Cd	106.7	95.9	100.9
Pb	105.1	96.4	98.8
Mg	93.1	102.3	98.1

P	92.4	95.0	95.5
Ca	106.6	102.8	101.1
Si	103.2	94.7	98.6

结果表明,在本方法测定范文内,钨、铜、铋、锑等20种元素不存在相互之间的干扰。

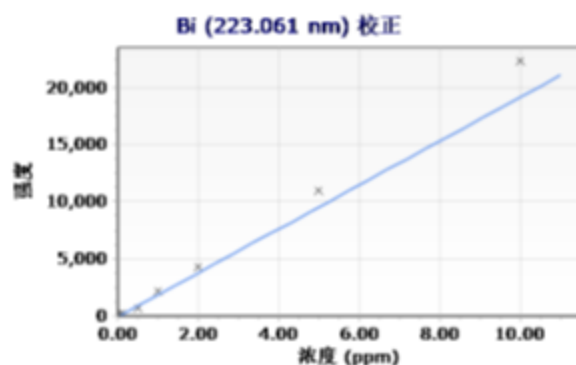
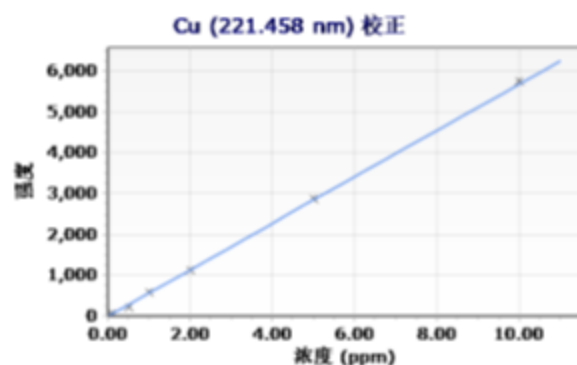
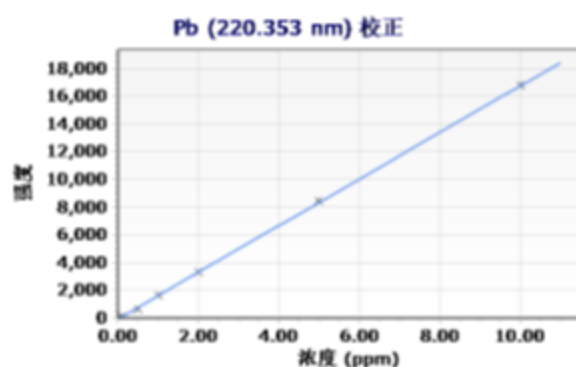
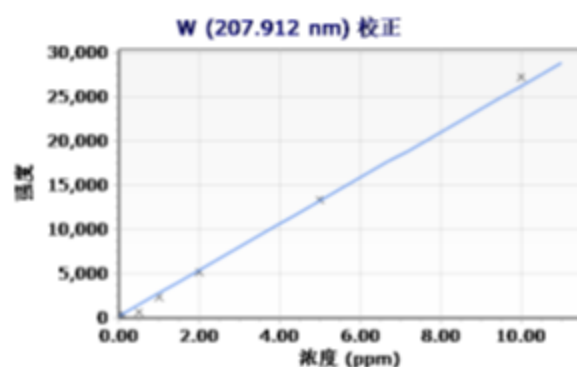
12 工作曲线

将标准系列溶液于电感耦合等离子体发射光谱仪,在选定波长处测定发射强度。以待测元素的质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,仪器自动绘制工作曲线。工作曲线强度、线性拟合方程和线性相关系数见表15。工作曲线见图2。

表 15 工作曲线强度、线性拟合方程和线性相关系数

元素	波长/nm	标准系列溶液浓度/(mg/L)	强度	线性方程	线性相关系数
W	207.912	0	286.33	$y = 2611.12222452x + 213.51312227$	0.99953
		0.1	362.01		
		0.5	710.39		
		1	2437.99		
		2	5186.9		
		5	13376.15		
		0	286.33		
Pb	220.353	0	27.39	$y = 1669.37983589x + 7.76769330$	1.00000
		0.1	172.82		
		0.5	632.54		
		1	1655.52		
		2	3323.14		
		5	8465.16		
		10	16828.84		
Cu	221.459	0	8.99	$y = 568.22411312x + 1.13454512$	0.99992
		0.1	62.52		
		0.5	221.68		
		1	580.42		
		2	1139.31		
		5	2888.71		
		10	5755.49		
Bi	223.061	0	174.89	$y = 1922.23520478x - 57.32283022$	0.99972
		0.1	246.49		
		0.5	677.8		
		1	2166.33		
		2	4274.1		
		5	11017.83		
		10	22365.38		
Zn	202.548	0	20.83	$y = 5145.97060673x + 32.08613381$	0.99979
		0.1	550.98		
		0.5	2062.78		
		1	5223.16		
		2	10331.49		
		5	25817.71		
		10	49974.78		

Re	227.525	0	12.54	$y = 3806.06728281x + 9.84901528$	0.99976
		0.01	47.39		
		0.05	146.43		
		0.1	392.58		
		0.2	816.02		
		0.5	1921.48		
		1	3785.27		
Ca	317.933	0	699.13	$y = 11818.07599937x + 640.22392119$	0.99996
		0.5	6545.71		
		1	9598.14		
		5	60059.78		
		10	118101.37		
		20	236451.99		
		30	351875.84		
Si	252.851	0	52.99	$y = 3215.40340552x + 48.27284768$	0.99990
		0.5	1664.27		
		1	2530.01		
		5	16695.18		
		10	32031.8		
		30	92112.14		
		50	151801.41		



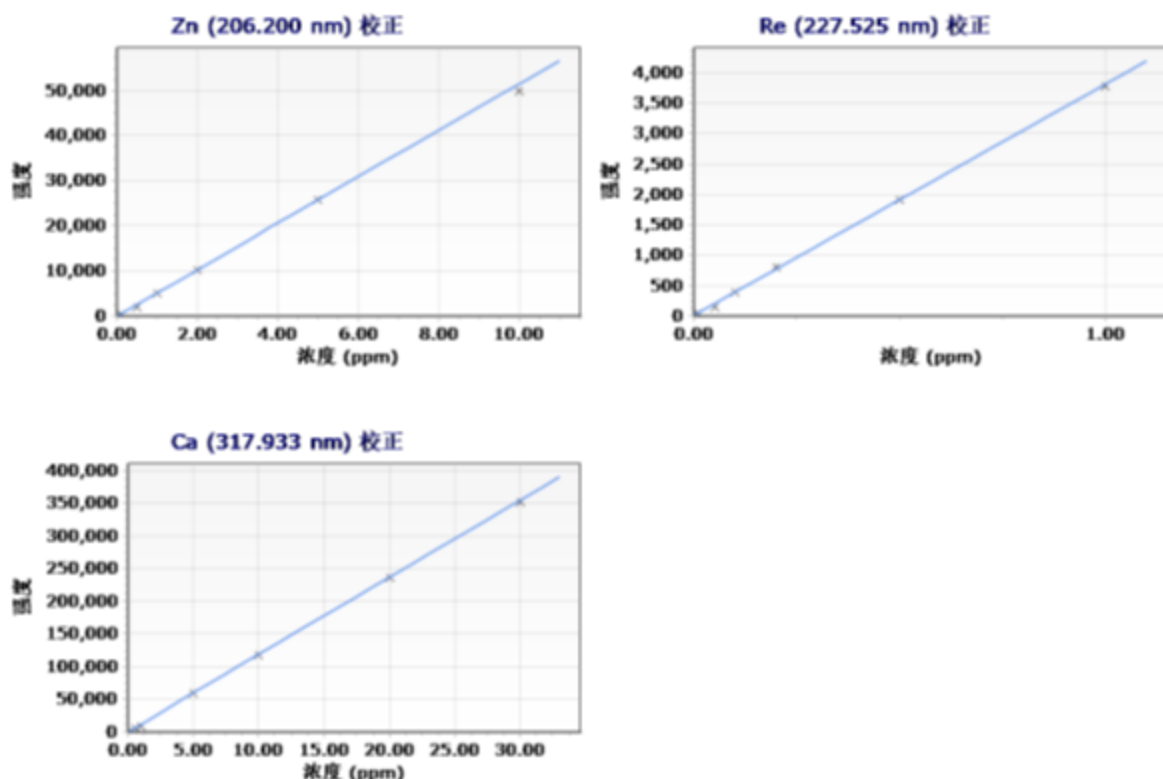


图 2 工作曲线

从表 15、图 2 中可以看出，在选定的试验条件下，待测元素的工作曲线线性较好，满足分析要求。

13 检出限

按方法进行 11 份空白样品测试，以 3 倍标准偏差计算方法的检出限，以 10 倍标准偏差计算方法的测定下限，数据见表 16。

表 16 方法检出限

元素	W	Pb	Cu	Bi	Re	Ca	Si	Zn
波长/nm	207.912	220.353	221.459	223.061	227.525	317.933	252.851	206.20
空白测定值/(mg/L)	0.0229	0.0248	0.000651	0.05	0.00149	0.00781	0.0551	0.0644
	0.0254	0.0266	0.000562	0.0511	0.00164	0.00832	0.0541	0.0621
	0.0229	0.0261	0.000547	0.0484	0.00145	0.00583	0.0614	0.0537
	0.0256	0.0273	0.000721	0.0488	0.00105	0.00543	0.0335	0.0646
	0.0232	0.0243	0.000582	0.0499	0.00136	0.00764	0.0336	0.0549
	0.0246	0.0271	0.000757	0.0482	0.00152	0.00652	0.0441	0.0605
	0.0216	0.0272	0.000544	0.0471	0.00138	0.00852	0.0382	0.0546
	0.0267	0.0254	0.000618	0.0523	0.00147	0.00733	0.0305	0.0471
	0.0246	0.0241	0.000664	0.0479	0.00121	0.00588	0.0307	0.0606
	0.0258	0.0258	0.000713	0.0488	0.00107	0.00629	0.0315	0.0528
	0.0211	0.0272	0.000675	0.0486	0.00117	0.00744	0.0521	0.0614
平均值/(mg/L)	0.0240	0.0260	0.0006	0.0492	0.0013	0.0070	0.0423	0.0579
标准偏差 S/(mg/L)	0.0018	0.0012	0.0001	0.0015	0.0002	0.0011	0.0115	0.0056
检出限/(mg/L)	0.0054	0.0036	0.0002	0.0045	0.0006	0.0032	0.0346	0.0167

测定下限/(mg/L)	0.0182	0.0120	0.0007	0.0151	0.0019	0.0106	0.1152	0.0558
测定下限/%	0.0018	0.0012	0.0001	0.0015	0.0002	0.0011	0.0115	0.0056

数据表明，本方法的检出限，测定下限均能满足测定范围的上下限。

14 方法精密度

按方法对 5 个焙烧钼精矿样品、15 个模拟样测定 11 次进行精密度试验，结果见表 17。

表 17 方法精密度

元素	波长/nm	样品名称	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平均值/%	S/%	RSD/%	备注
W	207.912	1°	0.449	0.510	0.516	0.473	0.481	0.474	0.483	0.478	0.490	0.484	0.476	0.483	0.018	3.75	40%钼精矿
		2°	0.237	0.217	0.210	0.245	0.249	0.228	0.252	0.263	0.248	0.243	0.248	0.240	0.016	6.59	45%钼精矿
		3°	0.303	0.288	0.264	0.287	0.293	0.288	0.302	0.289	0.291	0.278	0.281	0.288	0.011	3.78	50%钼精矿
		4°	0.0210	0.0198	0.0221	0.0218	0.0213	0.0205	0.0202	0.0218	0.0223	0.0202	0.0215	0.021	0.001	4.04	54%钼精矿
		5°	0.0201	0.0203	0.0198	0.0197	0.0196	0.0213	0.0189	0.0191	0.0193	0.0198	0.0206	0.020	0.001	3.48	57%钼精矿
		模拟样品 1°	0.0107	0.0107	0.0104	0.0106	0.0107	0.0105	0.0106	0.0102	0.0104	0.0105	0.0109	0.011	0.000	1.81	FMo+0.1ppm
		模拟样品 8°	0.125	0.121	0.123	0.122	0.123	0.121	0.121	0.120	0.119	0.123	0.124	0.122	0.002	1.47	54%钼精矿+1ppm
		模拟样品 4°	0.867	0.846	0.869	0.860	0.856	0.847	0.854	0.852	0.856	0.850	0.862	0.856	0.008	0.89	40%钼精矿+4ppm
Pb	220.353	1°	0.629	0.615	0.584	0.597	0.589	0.574	0.562	0.587	0.574	0.595	0.582	0.590	0.019	3.23	40%钼精矿
		2°	0.443	0.418	0.439	0.412	0.456	0.425	0.427	0.412	0.418	0.422	0.431	0.428	0.014	3.22	45%钼精矿
		3°	0.224	0.226	0.186	0.214	0.196	0.202	0.197	0.196	0.192	0.205	0.202	0.204	0.013	6.28	50%钼精矿
		4°	0.060	0.052	0.0527	0.0528	0.0517	0.0504	0.0515	0.0528	0.0514	0.0502	0.0508	0.052	0.003	5.12	54%钼精矿
		5°	0.0344	0.0325	0.0318	0.0314	0.0321	0.0325	0.0312	0.0331	0.0330	0.0324	0.0327	0.032	0.001	2.72	57%钼精矿
		模拟样品 1°	0.0107	0.0104	0.0110	0.0105	0.0106	0.0102	0.0109	0.0107	0.0105	0.0110	0.0104	0.019	0.003	2.46	FMo+0.1ppm
		模拟样品 8°	0.122	0.131	0.134	0.132	0.147	0.141	0.135	0.134	0.133	0.143	0.141	0.136	0.007	5.07	合 54%钼精矿+1ppm
		模拟样品 5°	0.735	0.736	0.742	0.740	0.726	0.722	0.716	0.719	0.728	0.7287	0.733	0.730	0.008	1.16	45%钼精矿+3ppm
Cu	221.459	1°	0.368	0.372	0.385	0.362	0.392	0.389	0.386	0.372	0.382	0.389	0.374	0.379	0.010	2.63	40%钼精矿
		2°	2.719	2.709	2.886	3.012	2.932	2.96	3.121	3.146	3.001	3.014	3.019	2.956	0.141	4.77	45%钼精矿
		3°	0.026	0.028	0.032	0.029	0.0307	0.0310	0.0301	0.0302	0.0301	0.0306	0.0298	0.030	0.002	5.46	50%钼精矿
		4°	0.441	0.487	0.493	0.486	0.486	0.483	0.472	0.490	0.462	0.457	0.472	0.475	0.016	3.43	54%钼精矿
		5°	0.0698	0.0684	0.0673	0.0654	0.0663	0.0678	0.0652	0.0665	0.0664	0.0672	0.0665	0.067	0.001	1.99	57%钼精矿
		模拟样品 1°	0.0105	0.0104	0.0110	0.0106	0.0107	0.0106	0.0109	0.0103	0.0105	0.0103	0.0106	0.011	0.000	2.11	FMo+0.1ppm

		模拟样品 9 [°]	0.144	0.144	0.145	0.145	0.143	0.145	0.145	0.146	0.146	0.146	0.145	0.145	0.001	0.65	50%钨精矿+1ppm
		模拟样品 8 [°]	0.845	0.848	0.843	0.850	0.848	0.862	0.861	0.865	0.858	0.852	0.848	0.853	0.007	0.88	40%钨精矿+5ppm
Bi	223.061	1 [°]	3.96	3.52	3.45	3.51	3.41	3.32	3.31	3.41	3.45	3.37	3.45	3.469	0.176	5.08	40%钨精矿
		2 [°]	0.077	0.076	0.071	0.082	0.076	0.077	0.074	0.073	0.072	0.071	0.072	0.075	0.003	4.49	45%钨精矿
		3 [°]	0.014	0.013	0.013	0.013	0.014	0.012	0.013	0.013	0.012	0.013	0.014	0.013	0.001	5.35	50%钨精矿
		4 [°]	0.0123	0.0112	0.0108	0.0112	0.0107	0.011	0.0118	0.0105	0.0112	0.0115	0.0108	0.011	0.001	4.70	54%钨精矿
		5 [°]	0.0056	0.00561	0.00576	0.00562	0.00554	0.00568	0.00569	0.00557	0.00578	0.00562	0.00565	0.006	0.000	1.32	57%钨精矿
		模拟样品 5 [°]	0.264	0.271	0.271	0.267	0.262	0.273	0.270	0.268	0.271	0.270	0.269	0.269	0.0033	1.22	45%钨精矿+2ppm
		模拟样品 6 [°]	0.589	0.587	0.582	0.587	0.591	0.588	0.580	0.579	0.592	0.587	0.583	0.586	0.004	0.74	45%钨精矿+5ppm
		模拟样品 7 [°]	0.837	0.845	0.837	0.838	0.838	0.836	0.841	0.842	0.833	0.830	0.839	0.838	0.004	0.49	45%钨精矿+8ppm
Re	227.525	1 [°]	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	/	/	/	40%钨精矿
		2 [°]	0.0123	0.0122	0.0121	0.0131	0.0127	0.0131	0.0132	0.0126	0.0118	0.0121	0.0123	0.013	0.000	3.79	45%钨精矿
		3 [°]	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	/	/	/	50%钨精矿
		4 [°]	0.0201	0.0199	0.0191	0.0189	0.0193	0.0201	0.019	0.0189	0.0193	0.0194	0.0202	0.019	0.001	2.61	54%钨精矿
		5 [°]	0.0112	0.011	0.0098	0.0099	0.0102	0.0115	0.0103	0.0111	0.0112	0.0104	0.0108	0.011	0.001	5.42	57%钨精矿
		模拟样品 4 [°]	0.00201	0.00208	0.00202	0.00203	0.00206	0.00207	0.00204	0.00205	0.00207	0.00204	0.00209	0.002	0.000	1.24	40%钨精矿+0.02Re
		模拟样品 1 [°]	0.0305	0.0307	0.0308	0.0304	0.0309	0.0307	0.0305	0.0308	0.0308	0.0299	0.0304	0.031	0.000	0.93	FMo+0.3Re
		模拟样品 2 [°]	0.0828	0.0831	0.0836	0.0826	0.0823	0.0832	0.0828	0.0830	0.0819	0.0831	0.0837	0.083	0.001	0.64	FMo+0.8Re
Ca	317.933	1 [°]	2.009	2.063	2.159	2.118	2.112	2.107	2.114	2.211	2.012	2.121	2.212	2.113	0.067	3.18	40%钨精矿
		2 [°]	1.11	1.07	1.08	1.09	1.12	1.20	1.18	1.14	1.12	1.13	1.17	1.128	0.042	3.69	45%钨精矿
		3 [°]	1.33	1.34	1.46	1.28	1.31	1.41	1.42	1.43	1.45	1.38	1.40	1.383	0.060	4.32	50%钨精矿
		4 [°]	0.356	0.381	0.345	0.362	0.371	0.382	0.374	0.368	0.367	0.397	0.358	0.369	0.014	3.87	54%钨精矿
		5 [°]	0.367	0.397	0.391	0.373	0.397	0.402	0.392	0.389	0.413	0.401	0.425	0.395	0.016	4.12	57%钨精矿
		模拟样品 1 [°]	0.0200	0.0205	0.0204	0.0211	0.0210	0.0204	0.0207	0.0203	0.0200	0.0205	0.0201	0.020	0.0004	1.79	FMo+0.2ppm
		模拟样品 2 [°]	0.0796	0.0792	0.0804	0.0804	0.0801	0.0797	0.0802	0.0804	0.0793	0.0808	0.0811	0.080	0.001	0.75	FMo+0.8ppm
		模拟样品 3 [°]	0.211	0.205	0.219	0.215	0.221	0.210	0.208	0.228	0.207	0.216	0.213	0.214	0.007	3.19	FMo+2ppm)

		模拟样品 8°	1.34	1.31	1.28	1.29	1.27	1.31	1.29	1.30	1.27	1.33	1.28	1.297	0.023	1.79	54% 钼精矿 + 10ppm
Zn	205.548	1°	0.062	0.063	0.069	0.065	0.062	0.063	0.062	0.063	0.063	0.067	0.069	0.064	0.003	4.24	40% 钼精矿
		2°	0.304	0.296	0.311	0.287	0.277	0.276	0.281	0.285	0.273	0.269	0.295	0.287	0.013	4.67	45% 钼精矿
		3°	0.0158	0.0162	0.0147	0.0145	0.0149	0.0159	0.0152	0.0151	0.0168	0.0143	0.0160	0.015	0.001	5.14	50% 钼精矿
		4°	0.0901	0.0893	0.0861	0.0876	0.0881	0.0843	0.0806	0.0777	0.0793	0.0819	0.0809	0.084	0.004	5.13	54% 钼精矿
		5°	0.0167	0.0171	0.0166	0.0163	0.0162	0.0159	0.0163	0.0168	0.0178	0.0174	0.0172	0.017	0.001	3.43	57% 钼精矿
		模拟样品 11°	0.392	0.378	0.387	0.374	0.381	0.382	0.389	0.377	0.379	0.387	0.377	0.382	0.006	1.52	45% 钼精矿 + 1ppm
		模拟样品 12°	0.779	0.785	0.793	0.802	0.79	0.774	0.787	0.808	0.795	0.78	0.792	0.790	0.010	1.28	45% 钼精矿 + 5ppm
Si	252.851	1°	3.66	3.64	3.74	3.61	3.58	3.63	3.67	3.74	3.54	3.72	3.66	3.654	0.064	1.75	40% 钼精矿
		2°	3.42	3.41	3.43	3.41	3.51	3.42	3.41	3.46	3.52	3.37	3.59	3.450	0.064	1.87	45% 钼精矿
		3°	3.78	3.76	3.69	3.77	3.76	3.92	3.78	3.91	3.88	3.81	3.72	3.798	0.075	1.98	50% 钼精矿
		4°	0.867	0.871	0.858	0.862	0.861	0.839	0.867	0.808	0.868	0.872	0.858	0.857	0.019	2.18	54% 钼精矿
		5°	0.833	0.827	0.834	0.829	0.826	0.832	0.862	0.845	0.852	0.842	0.854	0.840	0.012	1.45	57% 钼精矿
		模拟样品 14°	4.65	4.68	4.63	4.79	4.84	4.75	4.79	4.87	4.83	4.8	4.84	4.770	0.082	1.72	40% 钼精矿 + 10ppm
		模拟样品 13°	1.33	1.27	1.32	1.3	1.29	1.37	1.43	1.4	1.37	1.27	1.39	1.340	0.0551	4.11	54% 钼精矿 + 5ppm
		模拟样品 10°	0.0532	0.0517	0.0509	0.0504	0.0502	0.0515	0.0521	0.0505	0.0516	0.0515	0.052	0.051	0.001	1.71	FMo + 0.5ppm

本方法精密度 (RSD) 满足分析要求。

15 方法准确度

按方法对钼精矿样品和纯钼样品（FMO）进行溶解，并加入一定量的待测元素标准溶液，测定其结果，计算加标回收率，见表 22。

表 22 加标回收

元素	波长/nm	样品名称	测定值 /(mg/L)	加入量/(mg/L)	测得总量 /(mg/L)	回收率/%
W	207.912	4 [#] (54%钼精矿)	0.210	0.1	0.315	105
		4 [#] (54%钼精矿)	0.210	0.5	0.702	98.4
		4 [#] (54%钼精矿)	0.210	1	1.22	101
		2 [#] (45%钼精矿)	2.40	1	3.43	103
		1 [#] (40%钼精矿)	4.83	4	0.856	93.2
Pb	220.353	5 [#] (57%钼精矿)	0.32	0.1	0.42	100
		4 [#] (54%钼精矿)	0.52	0.1	0.63	101
		4 [#] (54%钼精矿)	0.52	1	1.36	84.0
		4 [#] (54%钼精矿)	0.52	2	2.61	104
		2 [#] (45%钼精矿)	4.28	3	7.30	101
Cu	221.459	3 [#] (50%钼精矿)	0.30	0.2	0.51	105.0
		3 [#] (50%钼精矿)	0.30	1	1.45	115.0
		1 [#] (40%钼精矿)	3.79	1	4.68	89.0
		1 [#] (40%钼精矿)	3.79	5	8.53	94.8
		FMO (纯钼粉)	/	0.1	0.011	11.0
		FMO (纯钼粉)	/	0.2	0.204	102.0
Bi	223.061	5 [#] (57%钼精矿)	0.06	0.1	0.17	110.0
		4 [#] (54%钼精矿)	0.11	0.2	0.33	110.0
		4 [#] (54%钼精矿)	0.11	0.5	0.66	110.0
		2 [#] (45%钼精矿)	0.75	0.5	1.21	92.0
		2 [#] (45%钼精矿)	0.75	2	2.69	97.0
		2 [#] (45%钼精矿)	0.75	5	5.86	102.2
		2 [#] (45%钼精矿)	0.75	8	8.38	95.4
Re	227.525	1 [#] (40%钼精矿)	/	0.02	0.02	100.0
		4 [#] (54%钼精矿)	0.19	0.021	0.20	100.0
		2 [#] (45%钼精矿)	0.13	0.1	0.22	90.0
		2 [#] (45%钼精矿)	0.13	0.3	0.45	106.7
		2 [#] (45%钼精矿)	0.13	0.8	0.97	105.0
Ca	422.673	4 [#] (54%钼精矿)	3.69	0.5	4.16	94.0
		4 [#] (54%钼精矿)	3.69	3	6.58	96.3
		4 [#] (54%钼精矿)	3.69	10	12.97	92.8
		1 [#] (40%钼精矿)	21.13	5	26.01	97.6
		FMO (纯钼粉)	/	0.2	0.20	100.0
		FMO (纯钼粉)	/	0.8	0.80	100.0

Zn	205.548	1 [*] (40%钼精矿)	0.64	0.5	1.15	102.0
		3 [*] (50%钼精矿)	0.15	0.1	0.26	110.0
		2 [*] (45%钼精矿)	2.87	1	3.82	95.0
		2 [*] (45%钼精矿)	2.87	5	7.90	100.6
Si	252.851	1 [*] (40%钼精矿)	36.54	10	47.70	111.6
		4 [*] (54%钼精矿)	8.57	5	13.40	96.6
		5 [*] (57%钼精矿)	8.40	1	9.45	105
		FMo (纯钼粉)	/	0.5	0.51	102.0

数据表明,本方法所选定的测定条件和样品溶解方法合适,具有较高的准确度。

为了进一步验证本方法的准确度,采用本方法溶解测定有证标准样品 GBW07144(钼矿石标准样品),测定结果见表 23。

表 23 GBW07144 有证标准样品测定值

元素	测定值/%	标准值/%	误差/%	不确定度/%
W	0.0747	0.0732	0.0015	0.0069
	0.0730	0.0732	0.0002	0.0069
	0.0716	0.0732	0.0016	0.0069
Pb	0.0333	0.0316	0.0017	0.0028
	0.0341	0.0316	0.0025	0.0028
	0.0300	0.0316	0.0016	0.0028
Cu	0.0285	0.0266	0.0019	0.0027
	0.0272	0.0266	0.0006	0.0027
	0.0282	0.0266	0.0016	0.0027
Bi	0.0087	0.0086	0.0001	0.0006
	0.0091	0.0086	0.0005	0.0006
	0.0082	0.0086	0.0004	0.0006
Zn	0.0073	0.0068	0.0005	0.0006
	0.0074	0.0068	0.0006	0.0006
	0.0071	0.0068	0.0003	0.0006
Re	0.0023	0.0023	0	0.0002
	0.0021	0.0023	0.0002	0.0002
	0.0024	0.0023	0.0001	0.0002
Ca	1.48	1.39	-0.09	0.11
	1.44	1.39	0.05	0.11
	1.48	1.39	0.09	0.11
Si	3.47	3.54	0.07	0.09
	3.46	3.54	0.08	0.09
	3.48	3.54	0.06	0.09

数据表明,本方法测定标准样品(GBW07144)的检测结果误差均满足标准样品给出的不确定度,说明本方法准确。

16 结论

电感耦合等离子体发射光谱法测定钼精矿中的钨、铜、铅、铋、锌、铼、钙、硅元素含量，方法简单易操作，分析方法准确度、精密度及检出限均能达到分析方法的要求。可以推荐为行业标准。