

团 体 标 准

T/CNIA ××××.1-202×

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第 1 部分：钨含量的测定 分光光度法

Methods for chemical analysis of tungsten molybdenum bismuth tin
polymetallic ores—

Part 1: Determination of tungsten content—

Spectrophotometric method

(草案)

202×-××-××发布

202×-××-××实施

中国有色金属工业协会
有色金属标准化技术委员会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是 T/CNIA XXXX 《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法》的第1部分，T/CNIA XXXX 已经发布了以下部分：

- 第1部分：钨含量的测定 分光光度法；
- 第2部分：钼含量的测定 分光光度法；
- 第3部分：铋和锡含量的测定 原子荧光光谱法；
- 第4部分：氟化钙含量的测定 滴定法；
- 第5部分：碳酸盐含量的测定 滴定法；
- 第6部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法；
- 第7部分：硫含量的测定 高频红外吸收法；
- 第8部分：多元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

引 言

钨钼铋锡多金属伴生矿在我国分布广泛，资源综合利用较多，常用来生产钨精矿、钼精矿、铁精矿、硫精矿、铋精矿、萤石精矿等。生产和贸易都需要准确测定钨钼铋锡多金属矿中的元素/化合物，用以金属平衡、质量监控或贸易结算。钨钼铋锡多金属化学成分测定方法标准完善了我国有色金属标准体系，在规范生产方、加工方和第三方检测机构的分析行为，促进相关生产、贸易和应用等方面具有重大意义。T/CNIA XXXX 《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法》描述了钨钼铋锡多金属矿中钨、钼、铋、锡、氟化钙、碳酸盐、铁、硫、多元素等的测定方法。

钨是反映钨钼铋锡多金属矿价值的元素之一，在生产环节和贸易环节备受关注。本文件描述了采用硫氰酸盐分光光度法测定钨钼铋锡多金属矿中钨含量的方法。本标准填补了钨钼铋锡多金属矿中钨含量测定的标准空白，有助于提升生产工艺质量控制水平，减少因分析差异造成的贸易纠纷，推动相关行业高质量发展。

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法

第 1 部分 钨含量的测定

分光光度法

1 范围

本文件描述了钨钼铋锡多金属矿中钨含量的测定方法。

本文件适用于钨钼铋锡多金属矿中钨含量的测定。测定范围：0.030%~2.00%。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样经碱熔，浸取，在盐酸介质中，用三氯化钛-氯化亚锡将 W^{6+} 还原为 W^{5+} ，与硫氰酸根作用生成稳定的黄绿色化合物，于分光光度计波长 420 nm 处测其吸光度。

5 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

5.1 水，符合GB/T 6682，二级及以上纯度。

5.2 过氧化钠。

5.3 无水碳酸钠

5.4 乙二胺四乙酸二钠。

5.5 盐酸 ($\rho=1.19$ g/mL)。

5.6 氢氧化钠溶液 (40 g/L)。

5.7 硫氰酸钾溶液 (250 g/L)。

5.8 三氯化铝溶液 (500 g/L)。

5.9 次磷酸钠溶液 (100 g/L)。

5.10 三氯化钛溶液 (1.5% V:V): 移取 10 mL 市售 15% 三氯化钛溶液, 置于 100 mL 容量瓶中, 用盐酸 (5.5) 稀释至刻度, 摇匀。现用现配。

5.11 氯化亚锡溶液 (8 g/L): 现用现配。称取氯化亚锡 8 g 于烧杯中, 加盐酸 (5.5) 10 mL 加热溶解, 冷却至室温, 用 (2+1) 盐酸稀释至 1 L, 混匀。

5.12 钨标准溶液: 称取 0.1262 g 三氧化钨 ($w \geq 99.95\%$), 置于 250 mL 烧杯中, 加入 60 g 氢氧化钠, 加 100 mL 水, 微热至溶解完全, 冷却, 移入 1L 容量瓶中, 用水定容, 贮存于塑料瓶中。此溶液 1mL 含 100 μg 钨。

6 仪器

6.1 分光光度计

7 样品

7.1 试样粒度应不大于 74 μm 。

7.2 试样应在 105 $^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h 后, 置于干燥器中冷却至室温。

8 试验步骤

8.1 试料

按表 1 称取样品, 精确至 0.0001 g。

表 1 称样量、分取体积及补加氢氧化钠溶液 (5.6) 体积

$w_w/\%$	试料量/g	分取体积/mL	补加氢氧化钠溶液体积/mL
0.030~0.50	0.50	20.00	--
>0.50~1.00	0.50	10.00	10.00
>1.00~2.00	0.20	10.00	10.00

8.2 平行试验

平行做两份试验。

8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.4 测定

8.4.1 将试料(8.1)置于预先加入 1g 无水碳酸钠(5.3)和 3g 过氧化钠(5.2)的高铝坩埚中,用尖头玻璃棒搅匀,再覆盖 1g 过氧化钠(5.2),将高铝坩埚放入 750°C 马弗炉中,熔融 10 min,取出稍冷。

8.4.2 将坩埚置于预先盛有 1g 乙二胺四乙酸二钠(5.4) 250 mL 烧杯中,用水洗出坩埚,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。用定量慢速滤纸干过滤。

8.4.3 按表 1 分取溶液于 50 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液(5.6)补足 20 mL,加入 2.5 mL 硫氰酸钾溶液(5.7)、5 mL 盐酸冷却、1mL 三氯化铝溶液(5.8)、1 mL 次磷酸钠溶液(5.9)、1.5 mL 三氯化钛溶液(5.10),每加一次试剂均需摇匀,用氯化亚锡溶液(5.11)稀释至刻度,混匀,静置 30 min。

8.4.4 于分光光度计上,用 1cm 比色皿,以“零浓度”标准溶液作参比,于波长 420 nm 处,测量试液及随同试料空白溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的钨量。

8.5 工作曲线的绘制

8.5.1 移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 钨标准溶液(5.12)于一组 50 mL 容量瓶中,补加氢氧化钠溶液(5.6)至 20 mL,以下按 8.4.3 步骤进行。

8.5.2 将部分溶液移入 1 cm 比色皿中,以“零浓度”标准溶液为参比,在与试料测定相同条件下测量标准溶液的吸光度。以钨量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

9 试验数据处理

钨含量以钨的质量分数 w_w 计,按公式(1)计算:

$$w_w = \frac{(m_1 - m_2) \cdot V_0}{m_0 \cdot V_1 \times 10^6} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——自工作曲线上查得分取试料溶液中的钨量,单位为微克(μg);

m_2 ——自工作曲线上查得的随同试料空白溶液的钨量,单位为微克(μg);

V_0 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

计算结果表示至少小数点后两位,小于 0.10%时,表示至少小数点后三位,数值修约按 GB/T 8170 规定执行

10 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 2 给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限 (r)，超过重复性限 (r) 的情况不超过 5%，重复性限 (r) 按表 2 数据采用线性内插法或外延法求得。测试的原始数据见附录 A。

表 2 重复性限

$w_w/\%$	0.02x	0.1x	0.3x	0.9x	1.4x	2.0x
$r/\%$						

10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 3 给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限 (R)，超过再现性限 (R) 的情况不超过 5%，再现性限 (R) 按表 3 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 3 再现性限

$w_w/\%$	0.02x	0.1x	0.3x	0.9x	1.4x	2.0x
$R/\%$						

11 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- 试验对象；
- 本文件编号；
- 分析结果及其表示；
- 与基本分析步骤的差异；
- 观察到的异常现象；
- 试验日期。

附录 A

(资料性)

精密度试验原始数据

精密度数据是 2024 年由 7 家实验室对钨含量的 6 个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的钨含量在重复性条件下独立测定 7 次。测试的原始数据见表 A.1。

表 A.1 钨精密度试验原始数据

实验室	水平	$w_i/\%$						
		1	2	3	4	5	6	7
1	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
	6							
2	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
	6							
3	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
	6							
4	1							
	2							
	3							

	4							
	5							
	6							
5	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
	6							
6	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
	6							
7	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
	6							
