

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

编制说明

(讨论稿)

北矿检测技术股份有限公司

2024.7

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

编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

根据 2023 年 11 月 2 日全国有色金属标准化技术委员会《关于下达 2024 年第一批协会团体标准制修订计划的通知》（中色协科字【2024】17 号）的要求，团体标准《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》制定项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，项目计划编号：中色协科字[2024]17 号 2024-008-T/CNIA，由北矿检测技术股份有限公司负责。

（二）项目背景

钨、钼、铋、锡等金属矿产属于国家战略性矿产（《全国矿产资源规划》战略性矿产目录），目前单一钨、钼、铋、锡等金属矿石可采的高品位矿源越来越少，低品位复杂共伴生矿的综合利用越来越受重视。钨钼铋锡多金属矿是指主组分为钨、钼、铋、锡等多金属的矿石原料，它可以作为冶炼/回收钨、钼、铋、铁、硫、萤石等产品的重要原料之一。

钨钼铋锡多金属矿的分析标准方法尚处于空白，也没有其他适用的标准方法，因此建立符合钨钼铋锡多金属矿特点的标准方法，在规范生产方、使用方和第三方检测机构的分析行为，促进技术进步，完善我国有色金属标准体系方面具有重大意义。目前钨检测方法主要为分光光度法、原子吸收法、ICP-OES 法、滴定法等。GB/T 14352.19-2021《钨矿石、钼矿石化学分析方法 第 19 部分：铋、钨、钼、铜、铁、锂、镍、磷、铅、铋、钒和铀量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法》，GB/T 5195.10-2006《萤石 铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法》所适用的样品与钨钼铋锡多金属矿差异较大。本标准的研究和建立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。

（三）主要参加单位和工作成员及其所做的工作

1.主要参加单位情况

本文件起草单位：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、洛阳栾川钼业集团有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司、昆明冶金研究院有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司、大冶有色设计研究院有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司。

其中北矿检测技术股份有限公司主要负责试验方案制定，试验样品收集和分发，分析方法研究，试验结果处理、标准文本、试验报告和编制说明撰写等工作；湖南柿竹园有色金属有限责任公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司、昆明冶金研究院有限公司、洛阳栾川钼业集团有限公司担任试验验证的一验工作，主要负责对试验方案的条件实验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，以及对方法提出意见；中国检验认证集团广东有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司柳州钨制品分公司、大冶有色设计研究院有限公司担任试验验证的二验工作，主要负责提供精密度实验数据，并对标准文本提出修改意见和建议。

标准牵头单位北矿检测技术股份有限公司源于 1956 年成立的北京矿冶研究总院分析研究室，是国务院国资委下属的中央企业二级控股子公司，证券代码为 873694。公司主要从事有色金属矿产资源检验检测、检测技术及仪器研发与服务，承担国际国内仲裁检验检测、国际标准及国家和行业标准研制等工作。公司为国家重有色金属质量检验检测中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、中国有色金属工业重金属质检中心、科技成果检测鉴定国家级检测机构，在国内有色金属分析领域具有权威地位，在国际上享有一定声誉。公司是国家高新技术企业、中关村高新技术企业、科技型中小企业、国家专精特新“小巨人”企业、北京市专精特新“小巨人”企业、创建世界一流专业领军示范企业、第一批“双百行动”试点单位。公司拥有 4 个国家级平台和 1 个北京市重点实验室，发布国家和行业标准 600 余项、牵头和参与制定国际标准 10 余项。公司牵头承担了“十三五”国家重大科学仪器设备开发专项，牵头承担国家十四五“关键矿产资源开发利用”国家重点研发计划等多项。标准起草单位北矿检测技术股份有限公司在标准的编制过程中，收集国内外相关技术标准，积极与钨钼铋锡多金属矿相关企业进行沟通，确定钨钼铋锡多金属矿化学分析方法标准相关指标的需求、检测难点及应用情况，并收集相关试验代表样品，通过相关试验统计数据编写试验报告草案和标准文本草案。

本标准统一验证样品共计 6 个梯度钨钼铋锡多金属矿，由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、洛阳栾川钼业集团股份有限公司提供。

2.主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人：……。

各起草人在本标准制定过程中的工作职责见表 1。

表 1 主要起草人及工作职责

起草人	工作职责
祁玉静、刘春峰	负责样品收集、试验方案的确定、条件试验实施、样品测试，标准技术内容审核、实验进度组织协调、标准文件和编制说明编写等。
	对标准文件和编制说明提出修改意见、方法验证等。
	标准修订工作的整体统筹、指导、技术修改建议等。

(三) 主要工作过程

北矿检测技术股份有限公司在接到标准制定任务后，成立标准编制组，召开标准项目编制启动会议，对标准编写工作进行部署和分工，主要工作过程分以下几个阶段：

1 立项阶段

2023年11月北矿检测技术股份有限公司向全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委全体委员会提交了团体标准《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》立项申请，全体委员会议论证结论为同意团体标准立项。

2024年2月5日，中国有色金属工业协会发布了《关于下达2024年第一批协会团体标准制修订计划的通知》（中色协科字〔2024〕17号），正式下达该标准的起草任务，标准名称为《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》，团体标准的制定任务由北矿检测技术股份有限公司负责起草，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）。项目计划编号为2024-008-T/CNIA，项目周期18个月，项目计划完成年限2025年。

2. 起草阶段

2.1 任务落实

2024年4月全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委会组织会议对《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法》系列中国有色金属协会标准进行了任务落实。会议确定了各方法的负责起草及一验、二验单位《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》起草单位：北矿检测技术股份有限公司；一验单位：湖南柿竹园有色金属有限责任公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司、昆明冶金研究院有限公司、洛阳栾川钼业集团有限公司、二验单位：中国检验认证集团广东有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司、大冶有色设计研究院有限公司。

2.2 样品收集及试验研究

北矿检测技术股份有限公司联合湖南柿竹园有色金属有限责任公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司等企业根据钨钼铋锡多金属矿的使用和应用情况，开展试验样品的成分设计、选材和制备，充分考虑了试验样品的代表性，制备6个水平梯度的样品。

2024年4月~5月编制组开展大量试验研究工作，形成方法研究报告以及标准文本和编制说明讨论稿。试验内容主要包括样品溶解方法的选择、碱熔温度的选择、碱熔时间的选择、钼和铋对测定结果的干扰、乙二胺四乙酸二钠盐的用量等影响因素的讨论，以及方法相关精密度和准确度验证。

3 讨论

2024年7月北矿检测技术股份有限公司向全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委全体委员会提交了团体标准《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》讨论稿、研制报告等材料。……

二、标准编制原则

（一）符合性

标准格式严格按照 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》和 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行编写的。

(二) 适用性和先进性

本标准为首次制定,起草时考虑了最新钨钼铋锡多金属矿标准和市场行业需求,适应多金属矿原料产业的发展,对国内钨钼铋锡多金属矿相关行业的技术进步产生积极的促进作用。本标准以满足我国钨钼铋锡多金属矿实际检测需求为原则,宜于应用,能够满足企业需求。标准方法为经典的化学分析方法,具有良好的操作性和适用性。

三、标准主要内容、确定依据及主要试验和验证情况分析

(一) 标准的主要内容、确定的依据

1. 测定方法

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 420nm 处测其吸光度。

2. 测定范围

根据钨钼铋锡多金属矿含量分布情况结合方法实际应用,确定了钨含量测定范围:0.03%~2.00%。

(二) 主要试验和验证情况分析

1. 试料溶解熔剂和溶解温度试验

钨钼铋多金属矿中测定常用的熔剂有过氧化钠、碳酸钠-过氧化钠熔融法。由于碳酸钠与过氧化钠组成的混合熔剂具有很强的分解作用,碳酸钠与过氧化钠混合后不仅可以降低熔融温度,熔块也更易提取,硫、铬、钒、锰、硅、磷、钨、钼、钽、稀土、铀等试样的分解,因此常采用碳酸钠-过氧化钠熔融法。

表 2 样品溶解熔剂试验

熔剂	3g 过氧化钠	5g 过氧化钠	碳酸钠-过氧化钠 (1: 4)	碳酸钠-过氧化钠 (1: 5)
1#	750℃熔融状态后 约 10min 试料熔 解完全	750℃熔融状态后 约 15min 试料熔 解完全	750℃熔融状态后 约 10min 试料熔 解完全	750℃熔融状态后 约 8min 试料熔解 完全
2#	750℃熔融状态后 约 10min 试料熔 解完全	750℃熔融状态后 约 15min 试料熔 解完全	750℃熔融状态后 约 10min 试料熔 解完全	750℃熔融状态后 约 8min 试料熔解 完全

从表 2 可以看出上述熔剂在一定时间均可将试料分解完全,后期综合考虑采用碳酸

钠-过氧化钠（1：4）熔融状态后 10 min 熔解试料。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表 3）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 4）、昆明冶金研究院有限公司（表 5）、洛阳栾川钼业集团有限公司（表 6）、验证试验（表 2）表明，样品处理方法测定结果一致，与起草家结论相符。

表 3 样品溶解熔剂试验 湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）

熔剂	3g 过氧化钠	5g 过氧化钠	碳酸钠-过氧化钠（1：4）	碳酸钠-过氧化钠（1：5）
1#	750℃熔融状态 后约 10min 试料 熔解完全	750℃熔融状态 后约 15min 试料 熔解完全	750℃熔融状态 后约 10min 试料 熔解完全	750℃熔融状态 后约 8min 试料熔 解完全
2#	750℃熔融状态 后约 10min 试料 熔解完全	750℃熔融状态 后约 15min 试料 熔解完全	750℃熔融状态 后约 10min 试料 熔解完全	750℃熔融状态 后约 8min 试料熔 解完全

表 4 样品溶解熔剂试验 赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）

熔剂	3 g 过氧化钠	5 g 过氧化钠	碳酸钠-过氧化钠（1：4）	碳酸钠-过氧化钠（1：5）
1#	750 ℃熔融状态 后约 8 min 试料 熔解完全，易浸 取。	750 ℃熔融状态 后约 10 min 试料 熔解完全，易浸 取。	750 ℃熔融状态 后约 8 min 试料 熔解完全，易浸 取。	750 ℃熔融状态 后约 8 min 试料 熔解完全，易浸 取。
2#	750 ℃熔融状态 后约 8 min 试料 熔解完全，易浸 取。	750 ℃熔融状态 后约 10 min 试料 熔解完全，易浸 取。	750 ℃熔融状态 后约 8 min 试料 熔解完全，易浸 取。	750 ℃熔融状态 后约 8 min 试料 熔解完全，易浸 取。

表 5 样品溶解熔剂试验 昆明冶金研究院有限公司（一验）

熔剂	3g 过氧化钠	5g 过氧化钠	碳酸钠-过氧化钠（1：4）	碳酸钠-过氧化钠（1：5）
1#	750℃熔融状态 后约 10min 试料 熔解完全	750℃熔融状态 后约 15min 试料 熔解完全	750℃熔融状态 后约 10min 试料 熔解完全	750℃熔融状态 后约 8min 试料熔 解完全
2#	750℃熔融状态 后约 10min 试料 熔解完全	750℃熔融状态 后约 15min 试料 熔解完全	750℃熔融状态 后约 10min 试料 熔解完全	750℃熔融状态 后约 8min 试料熔 解完全

表 6 样品溶解熔剂试验 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

熔剂	3g 过氧化钠	5g 过氧化钠	碳酸钠-过氧化钠(1:4)	碳酸钠-过氧化钠(1:5)
1#	750℃熔融状态后约 10min 试料熔解完全	750℃熔融状态后约 15min 试料熔解完全	750℃熔融状态后约 10min 试料熔解完全	750℃熔融状态后约 8min 试料熔解完全
2#	750℃熔融状态后约 10min 试料熔解完全	750℃熔融状态后约 15min 试料熔解完全	750℃熔融状态后约 10min 试料熔解完全	750℃熔融状态后约 8min 试料熔解完全

2. 乙二胺四乙酸二钠盐加入量

表 7 乙二胺四乙酸二钠盐 用量试验

乙二胺四乙酸二钠盐 g	0	0.5	1	1.5	2
吸光度/A	0.296	0.329	0.340	0.338	0.338

从表 7 中可以看出，加入 1g 乙二胺四乙酸二钠盐，吸光度结果正好，综合考虑本方法选择 1g。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表 8）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 9）、昆明冶金研究院有限公司（表 10）洛阳栾川钼业集团有限公司（表 11）验证试验（表 7）表明，样品处理方法测定结果一致，与起草家结论相符。

表 8 乙二胺四乙酸二钠盐 用量试验 湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）

乙二胺四乙酸二钠盐 g	0	0.5	1	1.5	2
吸光度/A	0.296	0.329	0.340	0.338	0.338

表 9 乙二胺四乙酸二钠盐 用量试验 赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）

乙二胺四乙酸二钠盐 g	0	0.5	1	1.5	2
吸光度/A	0.287	0.314	0.332	0.332	0.333

表 10 乙二胺四乙酸二钠盐 用量试验 昆明冶金研究院有限公司（一验）

乙二胺四乙酸二 钠盐 μ	0	0.5	1	1.5	2
吸光度/A	0.303	0.335	0.340	0.339	0.340

表 11 乙二胺四乙酸二钠盐 用量试验 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

乙二胺四乙酸二 钠盐 μ	0	0.5	1	1.5	2
吸光度/A	0.282	0.335	0.344	0.340	0.342

3. 波长的选择

在硫氰酸盐分光光度法测定钨时波长大多采用 400nm~430nm。用 200.00 μ g 钨进行显色，分别在 400nm 到 430nm 波长处进行吸光度的测定。结果见表 12。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表 13）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 14）、昆明冶金研究院有限公司（表 15）洛阳栾川钼业集团有限公司（表 16）、验证试验（表 12）表明，样品处理方法测定结果一致，与起草家结论相符。

表 12 吸光度的选择

波长/nm	400	420	430
吸光度/A	0.246	0.201	0.148

结合文献综合考虑本方法选择 420nm 为测定波长。

表 13 吸光度的选择 湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）

波长/nm	400	420	430
吸光度/A	0.246	0.201	0.148

表 14 吸光度的选择 赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）

波长/nm	400	420	430
吸光度/A	0.257	0.208	0.156

表 15 吸光度的选择 昆明冶金研究院有限公司（一验）

波长/nm	400	420	430
吸光度/A	0.253	0.205	0.150

表 16 吸光度的选择 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

波长/nm	400	420	430
吸光度/A	0.245	0.191	0.145

4. 硫氰酸钾加入量的选择

表 17 硫氰酸钾 用量试验

硫氰酸钾溶液体积 V/mL	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
吸光度/A	0.183	0.197	0.201	0.201	0.202

从表 17 可以看出，加入 2.5mL 硫氰酸钾溶液，显色完全，综合考虑本方法选择 2.5 mL。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表 18）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 19）、昆明冶金研究院有限公司（表 20） 洛阳栾川钼业集团有限公司（表 21）、验证试验（表 17）表明，样品处理方法测定结果一致，与起草家结论相符。

表 18 硫氰酸钾 用量试验 湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）

硫氰酸钾溶液体积 V/mL	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
吸光度/A	0.183	0.197	0.201	0.201	0.202

表 19 硫氰酸钾 用量试验 赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）

硫氰酸钾溶液体积 V/mL	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
吸光度/A	0.195	0.201	0.207	0.207	0.208

表 20 硫氰酸钾 用量试验 昆明冶金研究院有限公司（一验）

硫氰酸钾溶液体积 V/mL	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
吸光度/A	0.189	0.198	0.205	0.205	0.206

表 21 硫氰酸钾 用量试验 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

硫氰酸钾溶液体积 V/mL	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
吸光度/A	0.202	0.210	0.212	0.214	0.212

5. 三氯化铝加入量的选择

表 22 三氯化铝 用量试验

三氯化铝溶液体积 V/mL	0.00	0.5	1.0	1.5	2.0
吸光度/A	0.198	0.197	0.197	0.197	0.197

从表 22 可以看出，加入 1mL 三氯化铝溶液，显色完全，综合考虑本方法选择 1mL。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表 23）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 24）、昆明冶金研究院有限公司（表 25） 洛阳栾川钼业集团有限公司（表 26）、验证试验（表 22）表明，样品处理方法测定结果一致，与起草家结论相符。

表 23 三氯化铝 用量试验 湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）

三氯化铝溶液体积 V/mL	0.00	0.5	1.0	1.5	2.0
吸光度/A	0.198	0.197	0.197	0.197	0.197

表 24 三氯化铝 用量试验 赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）

三氯化铝溶液体积 V/mL	0.00	0.5	1.0	1.5	2.0
吸光度/A	0.194	0.193	0.194	0.194	0.193

表 25 三氯化铝 用量试验 昆明冶金研究院有限公司（一验）

三氯化铝溶液体积 V/mL	0.00	0.5	1.0	1.5	2.0
吸光度/A	0.202	0.202	0.205	0.205	0.204

表 26 三氯化铝 用量试验 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

三氯化铝溶液体积 V/mL	0.00	0.5	1.0	1.5	2.0
吸光度/A	0.185	0.188	0.217	0.218	0.217

6. 三氯化钛加入量的选择

表 27 三氯化钛 用量试验

三氯化钛溶液体积 V/mL	0.50	1.00	1.5	2.00	2.5
吸光度/A	0.193	0.197	0.204	0.204	0.208

从表 27 可以看出,加入 1.5mL 三氯化钛溶液,显色完全,综合考虑本方法选择。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司(表 28)、赣州冶研所检测技术服务有限公司(表 29)、昆明冶金研究院有限公司(表 30) 洛阳栾川钼业集团有限公司(表 31)、验证试验(表 27)表明,样品处理方法测定结果一致,与起草家结论相符。

表 28 三氯化钛 用量试验 湖南柿竹园有色金属有限责任公司(一验)

三氯化钛溶液体积 V/mL	0.50	1.00	1.5	2.00	2.5
吸光度/A	0.193	0.197	0.204	0.204	0.208

表 29 三氯化钛 用量试验 赣州冶研所检测技术服务有限公司(一验)

三氯化钛溶液体积 V/mL	0.50	1.00	1.5	2.00	2.5
吸光度/A	0.191	0.191	0.207	0.207	0.208

表 30 三氯化钛 用量试验 昆明冶金研究院有限公司(一验)

三氯化钛溶液体积 V/mL	0.50	1.00	1.5	2.00	2.5
吸光度/A	0.192	0.197	0.205	0.207	0.206

表 31 三氯化钛 用量试验 洛阳栾川钼业集团有限公司(一验)

三氯化钛溶液体积 V/mL	0.50	1.00	1.5	2.00	2.5
吸光度/A	0.183	0.195	0.205	0.206	0.210

7. 标准曲线的绘制

分别移取 0.00 mL、0.5 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 钨标准溶液，置于 50 mL 容量瓶中，用氢氧化钠溶液至 20 mL，按照试验操作方式进行校正曲线的绘制。

表 32 标准曲线标准与吸光值的关系

移取钨标准溶液/ μg	0	50.00	100.00	200.00	300.00	400.00	500.00
吸光度/A	0.00	0.055	0.103	0.201	0.301	0.399	0.499
相关系数: 0.99990 波长: 420 nm 比色皿: 1cm							

曲线的相关系数大于 0.999，能满足分析测定的需求。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表 33）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 34）、昆明冶金研究院有限公司（表 35）洛阳栾川钼业集团有限公司（表 36）、验证试验（表 32）表明，样品处理方法测定结果一致，与起草家结论相符。

表 33 标准曲线标准与吸光值的关系 湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）

移取钨标准溶液/ μg	0	50.00	100.00	200.00	300.00	400.00	500.00
吸光度/A	0.00	0.038	0.078	0.158	0.238	0.322	0.396
相关系数: 0.99990 波长: 420 nm 比色皿: 1cm							

表 34 标准曲线标准与吸光值的关系 赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）

移取钨标准溶液/ μg	0	50.00	100.00	200.00	300.00	400.00	500.00
吸光度/A	0.00	0.056	0.107	0.208	0.312	0.413	0.511
相关系数: 0.9999 波长: 420 nm 比色皿: 1cm							

表 35 标准曲线标准与吸光值的关系 昆明冶金研究院有限公司（一验）

移取钨标准溶液/ μg	0	50.00	100.00	200.00	300.00	400.00	500.00
吸光度/A	0.00	0.048	0.102	0.205	0.300	0.402	0.495
相关系数: 0.9997 波长: 420 nm 比色皿: 1cm							

表 36 标准曲线标准与吸光值的关系 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

移取钨标准溶液/ μg	0	50.00	100.00	200.00	300.00	400.00	500.00
吸光度/A	0.00	0.055	0.103	0.203	0.307	0.400	0.494
相关系数: 0.9994 波长: 420 nm 比色皿: 1cm							

8. 干扰试验

8.1 钼的干扰试验

表 37 钼的干扰试验

序号	待测试液中钨量/ μg	待测试液中钼量/ μg	吸光度/A
1	200	240	0.209
2	400	240	0.406

由表 37 可以看出, 加入一定量的钼, 按选定试验方法进行测定对钨没有干扰。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表 38）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 39）、昆明冶金研究院有限公司（表 40）洛阳栾川钼业集团有限公司（表 41）、验证试验（表 37）表明, 样品处理方法测定结果一致, 与起草家结论相符。

表 38 钼的干扰试验 湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）

序号	待测试液中钨量/ μg	待测试液中钼量/ μg	吸光度/A
1	200	240	0.209

2	400	240	0.406
---	-----	-----	-------

表 39 钼的干扰试验 赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）

待测试液中加入元素和 加入量	待测试液中钼量/200 ug	待测试液中钼量/400 ug
	对应吸光度	
钼 (240 ug)	0.212	0.415
锡 (1 000 ug)	0.209	0.413
砷 (300 ug)	0.209	0.412

表 40 钼的干扰试验 昆明冶金研究院有限公司（一验）

序号	待测试液中钼量/ μg	待测试液中钼量/ μg	吸光度/A
1	200	240	0.210
2	400	240	0.412

表 41 钼的干扰试验 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

序号	待测试液中钼量/ μg	待测试液中钼量/ μg	吸光度/A
1	200	240	0.207
2	400	240	0.402

8.2 砷的干扰试验

表 42 砷的干扰试验

序号	待测试液中钼量/ μg	待测试液中砷量/ μg	吸光度/A
1	200	300	0.201
2	400	300	0.402

由表 42 可以看出，加入一定量的砷，按选定试验方法进行测定对钼没有干扰。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表 43）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 44）、昆明冶金研究院有限公司（表 45）洛阳栾川钼业集团有限公司（表 46）、验证试验（表 42）表明，样品处理方法测定结果一致，与起草家结论相符。

表 43 砷的干扰试验 湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）

序号	待测试液中钨量/ μg	待测试液中砷量/ μg	吸光度/A
1	200	300	0.201
2	400	300	0.402

表 44 砷的干扰试验 赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）

待测试液中加入元素和加入量	待测试液中钨量/200 μg	待测试液中钨量/400 μg
	对应吸光度	
钼 (240 μg)	0.212	0.415
锡 (1 000 μg)	0.209	0.413
砷 (300 μg)	0.209	0.412

表 45 砷的干扰试验 昆明冶金研究院有限公司（一验）

序号	待测试液中钨量/ μg	待测试液中砷量/ μg	吸光度/A
1	200	300	0.201
2	400	300	0.402

表 46 砷的干扰试验 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

序号	待测试液中钨量/ μg	待测试液中砷量/ μg	吸光度/A
1	200	300	0.212
2	400	300	0.410

8.3 锡的干扰试验

表 47 锡的干扰试验

序号	待测试液中钨量/ μg	待测试液中铜量/ μg	吸光度/A
1	200	1000	0.202
2	400	1000	0.400

由表 47 可以看出,加入一定量的锡,按选定试验方法进行测定对钨没有干扰。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司(表 48)、赣州冶研所检测技术服务有限公司(表 49)、昆明冶金研究院有限公司(表 50) 洛阳栾川钼业集团有限公司(表 51)、验证试验(表 47)表明,样品处理方法测定结果一致,与起草家结论相符。

表 48 锡的干扰试验 湖南柿竹园有色金属责任有限公司(一验)

序号	待测试液中钨量/ μg	待测试液中铜量/ μg	吸光度/A
1	200	1000	0.202
2	400	1000	0.400

表 49 锡的干扰试验 赣州冶研所检测技术服务有限公司(一验)

待测试液中加入元素和加入量	待测试液中钨量/200 μg	待测试液中钨量/400 μg
	对应吸光度	
钼(240 μg)	0.212	0.415
锡(1 000 μg)	0.209	0.413
砷(300 μg)	0.209	0.412

表 50 锡的干扰试验 昆明冶金研究院有限公司(一验)

序号	待测试液中钨量/ μg	待测试液中锡量/ μg	吸光度/A
1	200	1000	0.203
2	400	1000	0.399

表 51 锡的干扰试验 洛阳栾川钼业集团有限公司(一验)

序号	待测试液中钨量/ μg	待测试液中铜量/ μg	吸光度/A
1	200	1000	0.209
2	400	1000	0.398

9. 共存元素的影响

表 52 共存元素干扰试验

序号	待测试液中钨量/ μg	待测试液中分别加入/ μg	吸光度/A
1	200	砷(300)、铋(30)、钼(240)、铅(1000)、锌(1000) 铜(280)、锡(1000)	0.198
2	400	砷(300)、铋(30)、钼(240)、铅(1000)、锌(1000) 铜(280)、锡(1000)	0.399

按照试验方法溶解试样,用 ICP-AES 对溶液进行全元素半定量检测,结果显示溶液中共存元素主要为钼、铜、铋、砷、铅、锌、锡。根据检测结果,研究了各共存元素对 200.00 μg 、400.00 μg 钨溶液测定,各个元素对钨均没有干扰。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司(表 53)、赣州冶研所检测技术服务有限公司(表 54)、昆明冶金研究院有限公司(表 55)、洛阳栾川钼业集团有限公司(表 56)、验证试验(表 52)表明,样品处理方法测定结果一致,与起草家结论相符。

表 53 共存元素干扰试验 湖南柿竹园有色金属有限责任公司(一验)

序号	待测试液中钨量/ μg	待测试液中分别加入/ μg	吸光度/A
1	200	砷(300)、铋(30)、钼(240)、锡(1000)、铅(1000)、 锌(1000)铜(280)、	0.156
2	400	砷(300)、铋(30)、钼(240)、锡(1000)、铅(1000)、 锌(1000)铜(280)、	0.320

表 54 共存元素干扰试验 赣州冶研所检测技术服务有限公司(一验)

序号	待测试液中钨量/ μg	待测试液中分别加入/ μg	吸光度/A
1	200	砷(300)、铋(30)、钼(240)、锡(1000)、铅(1000)、 锌(1000)、铜(280)	0.210
2	400	砷(300)、铋(30)、钼(240)、锡(1000)、铅(1000)、 锌(1000)、铜(280)	0.414

表 55 共存元素干扰试验 昆明冶金研究院有限公司(一验)

序号	待测试液中钨量/ μg	待测试液中分别加入/ μg	吸光度/A
1	200	砷(300)、铋(30)、钼(240)、锡(1000)、铅(1000)、 锌(1000)铜(280)、	0.206
2	400	砷(300)、铋(30)、钼(240)、锡(1000)、铅(1000)、 锌(1000)铜(280)、	0.410

表 56 共存元素干扰试验 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

序号	待测试液中钨量/ μg	待测试液中分别加入/ μg	吸光度/A
1	200	砷(300)、铋(30)、钼(240)、锡(1000)、铅(1000)、 锌(1000)铜(280)、	0.206
2	400	砷(300)、铋(30)、钼(240)、锡(1000)、铅(1000)、 锌(1000)铜(280)、	0.406

（三）准确度试验

对 3[#]、5[#]和样品分别称取 0.5 g 和 0.2 g，加入钨标准溶液，进行加标回收试验，试验结果见表 57。加标回收率为 96%-101%。

表 57 加标回收试验

试样编号	试样中钨的量(μg)	加入量 (μg)	测得总量 (μg)	回收率 (%)
3 [#]	170.02	180	346.92	98.16
		180	344.90	97.03
5 [#]	281.30	150	287.44	99.59
		150	287.44	99.59

由表 57 可以看出，本方法的加标回收率均在 96%-101%之间，由此说明本方法所选定的测定条件合适，具有较高的准确度。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表 58）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 59）、昆明冶金研究院有限公司（表 60）洛阳栾川钼业集团有限公司（表 61）。由表 58、表 59、表 60、表 61 可知，四家一验单位钨钼铋锡多金属矿中钨的加标回收

率为 96.35%~103.80%，方法准确可靠，与起草单位结果一致。

表 58 加标回收试验 湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）

试样编号	试样中钨的量(ug)	加入量 (ug)	测得总量 (ug)	回收率 (%)
3 [#]	170.02	180	346.92	98.16
		180	344.90	97.03
5 [#]	281.30	150	287.44	99.59
		150	287.44	99.59

表 59 加标回收试验 赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）

试样编号	试样中钨的量(ug)	加入量 (ug)	测得总量 (ug)	回收率 (%)
3 [#]	1751	1800	3507	98.76
		1800	3524	99.24
5 [#]	3080	3000	5986	98.45
		3000	6013	98.90

表 60 加标回收试验 昆明冶金研究院有限公司（一验）

试样编号	试样中钨的量(μg)	加入量 (μg)	测得总量 (μg)	回收率 (%)
3 [#]	175.28	150	319.80	96.35
		150	324.56	99.52
5 [#]	331.04	150	477.76	97.81
		150	480.05	99.34

表 61 加标回收试验 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

试样编号	试样中钨的量(mg)	加入量 (mg)	测得总量 (mg)	回收率 (%)
3 [#]	1.801	0.500	2.250	97.78
		1.000	2.806	100.18
5 [#]	2.873	1.000	4.020	103.80
		1.200	4.046	99.34

(四) 精密度试验

按试验方法对 6 个梯度的钨钼铋锡多金属矿进行 11 次独立的测定，结果见表 62，试样的相对标准偏差在 2.40%~7.52%，该方法的精密度较好。

表 62 精密度

测定次数	1#	2#	3#	4#	5#	6#
1	0.37	0.025	0.11	0.93	1.41	2.02
2	0.35	0.025	0.12	0.94	1.41	2.08
3	0.34	0.023	0.12	0.92	1.45	2.18
4	0.36	0.026	0.13	0.97	1.50	2.07
5	0.35	0.024	0.13	0.97	1.54	2.13
6	0.36	0.026	0.13	0.89	1.46	2.12
7	0.36	0.026	0.12	0.91	1.48	2.10
8	0.36	0.025	0.12	0.94	1.41	2.08
9	0.36	0.025	0.12	0.93	1.41	2.02
10	0.34	0.021	0.11	0.91	1.41	2.14
11	0.34	0.022	0.11	0.91	1.45	2.05
平均值	0.35	0.024	0.12	0.93	1.45	2.09
标准偏差	0.010	0.0017	0.0077	0.025	0.044	0.050
RSD/%	2.90	7.52	6.45	2.70	3.22	2.40

四家一验单位的精密度试验结果如下：湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表 63）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 64）、昆明冶金研究院有限公司（表 65）洛阳栾川钼业集团有限公司（66），两家二验单位的精密度试验结果如下：湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司（67）、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司（68）。由表 63、表 64、表 65、表 66、表 67、表 68 可知五家验证单位钨钼铋锡多金属矿中钨的相对标准偏差为 0.79%~8.89%，方法精密度良好，与起草单位结果一致。

表 63 精密度 湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）

测定次数	1#	2#	3#	4#	5#	6#
1	0.36	0.023	0.11	0.97	1.55	2.15

2	0.34	0.029	0.10	0.90	1.45	2.07
3	0.36	0.028	0.11	0.94	1.48	2.16
4	0.36	0.025	0.11	0.95	1.52	2.11
5	0.35	0.026	0.12	0.96	1.50	2.14
6	0.36	0.027	0.13	0.92	1.46	2.12
7	0.36	0.026	0.12	0.96	1.48	2.10
8	0.34	0.025	0.13	0.94	1.45	2.08
9	0.36	0.025	0.12	0.95	1.47	2.09
10	0.34	0.030	0.11	0.91	1.42	2.14
11	0.34	0.028	0.11	0.91	1.45	2.09
平均值	0.35	0.027	0.12	0.94	1.48	2.11
标准偏差	0.0098	0.0021	0.0093	0.0237	0.0367	0.0304
RSD/%	2.79	7.79	8.09	2.53	2.49	1.44

表 64 精密度 赣州冶研所检测技术有限公司（一验）

测定次数	1#	2#	3#	4#	5#	6#
1	0.35	0.026	0.13	0.92	1.54	2.19
2	0.35	0.024	0.11	0.91	1.50	2.11
3	0.36	0.024	0.11	0.93	1.58	2.12
4	0.36	0.023	0.12	0.94	1.55	2.17
5	0.35	0.025	0.12	0.94	1.55	2.11
6	0.36	0.025	0.11	0.94	1.53	2.14
7	0.35	0.025	0.13	0.92	1.58	2.18
8	0.35	0.024	0.12	0.90	1.49	2.18
9	0.36	0.023	0.13	0.90	1.52	2.13
10	0.35	0.023	0.12	0.91	1.61	2.10

11	0.36	0.026	0.13	0.95	1.50	2.11
平均值	0.35	0.024	0.12	0.92	1.54	2.14
标准偏差	0.0052	0.0011	0.0083	0.017	0.038	0.034
RS D/ %	1.47	4.60	6.87	1.89	2.47	1.58

表 65 精密度 昆明冶金研究院有限公司（一验）

测定次数	1#	2#	3#	4#	5#	6#
1	0.36	0.025	0.12	0.95	1.48	2.12
2	0.36	0.027	0.11	0.92	1.47	2.15
3	0.35	0.026	0.12	0.94	1.49	2.10
4	0.36	0.025	0.13	0.93	1.47	2.12
5	0.35	0.024	0.13	0.90	1.54	2.13
6	0.33	0.026	0.13	0.92	1.46	2.12
7	0.36	0.026	0.12	0.91	1.48	2.10
8	0.33	0.025	0.12	0.94	1.46	2.11
9	0.36	0.025	0.12	0.93	1.48	2.14
10	0.34	0.023	0.13	0.95	1.43	2.14
11	0.34	0.022	0.11	0.91	1.45	2.15
平均值	0.35	0.025	0.12	0.93	1.47	2.13
标准偏差	0.012	0.0014	0.0075	0.017	0.028	0.017

RSD/%	3.50	5.81	6.16	1.81	1.88	0.79
-------	------	------	------	------	------	------

表 66 精密度 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

测定次数	1#	2#	3#	4#	5#	6#
1	0.35	0.026	0.12	0.97	1.46	2.06
2	0.36	0.024	0.12	0.99	1.38	2.03
3	0.35	0.024	0.11	0.96	1.41	2.10
4	0.34	0.024	0.12	0.89	1.36	2.07
5	0.35	0.026	0.12	0.95	1.42	2.05
6	0.36	0.024	0.11	0.96	1.48	2.06
7	0.37	0.025	0.12	0.94	1.50	2.12
8	0.35	0.027	0.13	0.92	1.44	2.11
9	0.36	0.026	0.11	0.95	1.46	2.16
10	0.37	0.025	0.12	0.96	1.42	2.08
11	0.35	0.024	0.12	0.94	1.41	2.09
平均值	0.36	0.025	0.12	0.95	1.43	2.08
标准偏差	0.0093	0.0011	0.0060	0.026	0.042	0.037
RSD/%	2.63	4.38	5.10	2.78	2.94	1.76

表 67 精密度 湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司（二验）

测定次数	1#	2#	3#	4#	5#	6#
1	0.32	0.027	0.11	0.94	1.37	1.89
2	0.35	0.025	0.13	0.95	1.32	1.91
3	0.35	0.029	0.11	0.91	1.37	1.90
4	0.34	0.026	0.13	0.91	1.33	1.81
5	0.36	0.029	0.13	0.90	1.36	1.87
6	0.33	0.030	0.12	0.94	1.37	1.84
7	0.36	0.023	0.11	0.93	1.44	1.91
8	0.36	0.027	0.13	0.94	1.42	1.97
9	0.34	0.029	0.11	0.94	1.39	1.96
平均值	0.35	0.027	0.12	0.93	1.37	1.90

标准偏差	0.014	0.002	0.011	0.018	0.038	0.052
RSD%	4.12	8.37	8.33	1.90	2.80	2.72

表 68 精密度 中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司（二验）

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#
测定结果 (%)	0.36	0.028	0.11	0.97	1.43	1.99
	0.36	0.028	0.12	0.97	1.43	1.96
	0.36	0.026	0.10	0.97	1.46	1.87
	0.36	0.028	0.11	0.97	1.52	1.86
	0.36	0.026	0.12	0.97	1.52	1.87
	0.36	0.026	0.12	0.97	1.51	1.91
	0.37	0.030	0.10	0.98	1.48	1.93
	0.37	0.028	0.10	0.99	1.48	1.90
	0.36	0.029	0.10	1.03	1.53	1.94
	0.36	0.028	0.098	1.00	1.52	1.97
	0.37	0.027	0.097	1.02	1.54	1.87
平均值 (%)	0.36	0.028	0.11	0.99	1.49	1.92
标准偏差	0.0047	0.0013	0.010	0.022	0.022	0.046
RSD (%)	1.28	4.65	8.89	2.24	2.63	2.39

（五）数据的分析

1. 样品数据对比……

2. 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铁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钨含量在重复性条件下独立定 7 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 69 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 69 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 69 重复性限

$w\%$					
$r\%$					

3 再现性限

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 70 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 70 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 70 再现性限

$w\%$					
$R\%$					

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益等情况

本标准制定过程中，由起草单位对国际、国内标准进行了查阅和调研，制定的方法更能紧密联系实际检测工作，分析方法，提高了标准适用性，有效拓宽了检测方法的测定范围，具有检测方法经典、测定结果精密度好、结果准确的优点，可进一步填补钨钼铋锡多金属矿化学分析方法的标准体系，更好的服务于生产企业及市场贸易，为钨钼铋锡多金属矿产品市场更好的提供了技术支撑作用。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查，未发现相同类型的国际标准和国外先进标准。

七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准和强制性国家标准无冲突。本标准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

无。

九、标准性质的建议说明

本标准方法标准，不是通用性的安全规范或标准，仅是在涉及到的内容上引用相关的安全规范或标准作为本标准的规定，不属安全性标准。根据标准化法和有关规定，建议本标准的性质为团体标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

建议相关生产和应用单位积极组织本标准的培训和宣贯，可向企业、公司和科研院校推荐本标准。

十一、废止现行相关标准的建议

无。

十二、其他应予说明的事项

无。

北矿检测技术股份有限公司

2024.7