

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
(预审稿)

北矿检测技术股份有限公司

2024.11

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郴州钨制品分公司、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

编号	单位	人员	分工
1	北矿检测技术有限公司（起草）		标准起草、资料收集、标准文件和编制说明编写等
2	湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）		提供样品、参与标准起草、提供相关的验证数据
3	洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）		参与标准起草、提供相关的验证数据
4	昆明冶金研究院有限公司（一验）		参与标准起草、提供相关的验证数据
5	赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）		参与标准起草、提供相关的验证数据

6	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）		精密度验证，对标准文本提出修改意见和建议
7	中国检验认证集团广东有限公司（二验）		精密度验证，对标准文本提出修改意见和建议
8	大冶有色设计研究院有限公司（二验）		精密度验证，对标准文本提出修改意见和建议

（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。2024年7月讨论稿、2024年11月预审稿、2025年X月审定稿、2025年6月报批稿。

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、钨和砷对测定结果的干扰、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24日~27日在山西省大同市召开有色金属标准工作会议,对《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》团体标准进行讨论。

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

试料经过氧化钠-无水碳酸钠高温熔融,水浸取。分取部分滤液,在盐酸介质中,用三氯化钛-氯化亚锡将 W^{6+} 还原为 W^{5+} ,与硫氰酸根生成黄绿色化合物,于分光光度计波长 420 nm 处测其吸光度,计算钨量。

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:0.030%~2.00%。

(二) 主要试验和验证情况分析

一、样品的熔融

1.1 试料熔剂的选择

(1) 熔融现象对照实验

钨的比色法常用熔剂主要有过氧化钠、无水碳酸钠-过氧化钠。采用这两种熔剂熔融样

品 1#, 实验现象见表 2。

表 2 样品熔融熔剂试验

熔剂种类	熔融状态	
过氧化钠	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明
无水碳酸钠-过氧化钠	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明

从表 2 可以看出上述两种熔剂都可以将该样品分解完全。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表 4）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 6）、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 3）、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 样品熔融熔剂试验 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

熔剂种类	熔融状态	
过氧化钠	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明
无水碳酸钠-过氧化钠	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明

表 4 样品熔融熔剂试验 湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）

熔剂种类	熔融状态	
过氧化钠	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明
无水碳酸钠-过氧化钠	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明

表 5 样品熔融熔剂试验 昆明冶金研究院有限公司（一验）

熔剂种类	熔融状态	
过氧化钠	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明
无水碳酸钠-过氧化钠	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明

表 6 样品熔融熔剂试验 赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）

熔剂种类	熔融状态	
过氧化钠	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明
无水碳酸钠-过氧化钠	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明

（2）消除干扰元素能力

过氧化钠、无水碳酸钠-过氧化钠混合熔剂均能将样品分解完全。按照实验步骤浸取和过滤，大部分铁、锰、铜、铋、铅等杂质元素能够与钨分离。

称取 2 份样品 1#, 分别采用过氧化钠和混合熔剂熔融，ICP-AES 法测定滤液中残留的杂质元素含量，实验结果见表 7。

表 7 滤液中残留杂质元素测定结果

元素	样品中总含量/%	过氧化钠熔融-浸取滤液中残留量/%	混合熔剂熔融-浸取滤液中残留量/%
铁	7.45	0.0032	0.0033
锰	0.65	0.010	0.0075

铜	0.060	--	--
铋	0.13	0.10	0.0021
铅	0.45	0.35	0.065

由表 7 可以看出：选用混合熔剂浸取滤液中杂质元素含量要低于过氧化钠熔剂。

综上本实验选用无水碳酸钠-过氧化钠混合熔剂。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表 9）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 11）、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 8）、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 滤液中残留杂质元素测定结果 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

元素	样品中总含量/%	过氧化钠熔融-浸取滤液中残留量/%	混合熔剂熔融-浸取滤液中残留量/%
铁	7.45	0.0028	0.0026
锰	0.65	0.0096	0.0085
铜	0.060	--	--
铋	0.13	0.08	0.0024
铅	0.45	0.32	0.074

表 9 滤液中残留杂质元素测定结果 湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）

元素	样品中总含量/%	过氧化钠熔融-浸取滤液中残留量/%	混合熔剂熔融-浸取滤液中残留量/%
铁	7.45	0.0032	0.0033
锰	0.65	0.010	0.0075
铜	0.060	--	--
铋	0.13	0.10	0.0021
铅	0.45	0.35	0.065

表 10 滤液中残留杂质元素测定结果 昆明冶金研究院有限公司（一验）

元素	样品中总含量/%	过氧化钠熔融-浸取滤液中残留量/%	混合熔剂熔融-浸取滤液中残留量/%
铁	7.45	0.0032	0.0033
锰	0.65	0.010	0.0075
铜	0.060	--	--
铋	0.13	0.10	0.0021
铅	0.45	0.35	0.065

表 11 滤液中残留杂质元素测定结果 赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）

元素	样品中总含量/%	过氧化钠熔融-浸取滤液中残留量/%	混合熔剂熔融-浸取滤液中残留量/%
----	----------	-------------------	-------------------

铁	7.45	0.0051	0.0047
锰	0.65	0.0069	0.0066
铜	0.060	未检出	未检出
铋	0.13	0.089	0.0042
铅	0.45	0.25	0.046

1.2 无水碳酸钠-过氧化钠配比试验

选取样品 1#进行不同混合熔融配比的实验，按下表配不同比例的混合熔剂，实验现象及结果见表 12。

表 12 不同混合熔剂配比实验

配比	无水碳酸钠-过氧化钠 (1:2)	无水碳酸钠-过氧化钠 (1:3)	无水碳酸钠-过氧化钠(1:4)
熔融现象	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明
1#测得值/%	0.34	0.34	0.35

由表 12 可以看出无水碳酸钠-过氧化钠在不同配比的情况下均可以将试料熔融完全，本实验选择混合熔剂的配比为 1:3。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表 14）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 16）、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 13）、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 13 不同混合熔剂配比实验 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

配比	无水碳酸钠-过氧化钠 (1:2)	无水碳酸钠-过氧化钠 (1:3)	无水碳酸钠-过氧化钠(1:4)
熔融现象	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明
1#测得值/%	0.35	0.35	0.36

表 14 不同混合熔剂配比实验 湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）

配比	无水碳酸钠-过氧化钠 (1:2)	无水碳酸钠-过氧化钠 (1:3)	无水碳酸钠-过氧化钠(1:4)
熔融现象	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明
1#测得值/%	0.34	0.34	0.35

表 15 不同混合熔剂配比实验 昆明冶金研究院有限公司（一验）

配比	无水碳酸钠-过氧化钠 (1:2)	无水碳酸钠-过氧化钠 (1:3)	无水碳酸钠-过氧化钠(1:4)
熔融现象	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明

1#测得值/%	0.34	0.34	0.35
---------	------	------	------

表 16 不同混合熔剂配比实验 赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）

配比	无水碳酸钠-过氧化钠（1：2）	无水碳酸钠-过氧化钠（1：3）	无水碳酸钠-过氧化钠（1：4）
熔融现象	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明	熔物呈樱红透明
1#测得值/%	0.35	0.35	0.35

1.3 试料熔融温度试验

本方法采用混合熔剂，选取 1#样品进行熔融实验，考虑不同熔融温度对样熔融的影响，结果见表 17。

表 17 熔融温度的实验

熔融温度/℃	600	650	700	750	800
熔融效果	容物熔融不完 全	容物熔融，不呈 樱红透明	熔物呈樱红透 明	熔物呈樱红透 明	熔物呈樱红透 明
1#测得值/%	—	0.25	0.34	0.34	0.35

实验结果表明，熔融温度在 600℃、650℃时，样品未熔融完全，且测定结果不稳定。当熔融温度在 700℃以上，样品熔融完全，且测定结果稳定。故熔融温度为 750℃。

由表 2、表 7、表 12、表 17 可以看出无水碳酸钠-过氧化钠（1：3）在 750℃下，水浸出熔融物，过滤后，可以使钨与大部分的铁、锰、铜、铋、铅等分离。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表 19）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 21）、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 18）、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 熔融温度的实验 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

熔融温度/℃	600	650	700	750	800
熔融效果	容物熔融不完 全	容物熔融，不呈 樱红透明	熔物呈樱红透 明	熔物呈樱红透 明	熔物呈樱红透 明
1#测得值/%	—	0.27	0.34	0.35	0.35

表 19 熔融温度的实验 湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）

熔融温度/℃	600	650	700	750	800
熔融效果	容物熔融不完 全	容物熔融，不呈 樱红透明	熔物呈樱红透 明	熔物呈樱红透 明	熔物呈樱红透 明
1#测得值/%	—	0.25	0.34	0.34	0.35

表 20 熔融温度的实验 昆明冶金研究院有限公司（一验）

熔融温度/℃	600	650	700	750	800
熔融效果	容物熔融不完	容物熔融，不呈	熔物呈樱红透	熔物呈樱红透	熔物呈樱红透

	全	樱红透明	明	明	明
1#测得值/%	—	0.25	0.34	0.34	0.35

表 21 熔融温度的实验 赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）

熔融温度	600℃	650℃	700℃	750℃	800℃
熔融效果	熔融不完全，不易浸取。	熔融不完全，不易浸取。	熔融完全，易浸取。	熔融完全，易浸取。	熔融完全，易浸取。
1#测得值/%	0.11	0.28	0.35	0.36	0.35

1.4 熔融坩埚的选择

分别称取样品 0.5 g、0.2 g，将其分别置于高铝坩埚和铁坩埚内，紧接着向两个坩埚中加入预先准备好的混合溶剂。在将两个坩埚至于马弗炉中加热至内熔物呈樱红透明，按照试验步骤进行，对测定结果进行比较。结果见表 22。

表 22 坩埚对照实验

样品编号	高铝坩埚	铁坩埚
1#	0.35 %	0.36 %
6#	2.11 %	2.08 %

由表 22 可以看出，高铝坩埚和铁坩埚都可以很好熔融试样、对测定结果无明显影响。本方法可根据需求选择相应坩埚。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表 24）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 26）、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 23）、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 坩埚对照实验 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

样品编号	高铝坩埚	铁坩埚
1#	0.36 %	0.35 %
6#	2.10 %	2.09 %

表 24 坩埚对照实验 湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）

样品编号	高铝坩埚	铁坩埚
1#	0.35 %	0.36 %
6#	2.11 %	2.08 %

表 25 坩埚对照实验 昆明冶金研究院有限公司（一验）

容器	铁坩埚	高铝坩埚
BY	0.35	0.34
1#	0.026	0.028
2#	0.12	0.12
3#	0.92	0.94
4#	1.48	1.46
5#	2.12	2.09

表 26 坩埚对照实验 赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）

样品编号	高铝坩埚	铁坩埚
1#测定结果	0.36 %	0.35 %
6#测定结果	2.14 %	2.14 %

2. 乙二胺四乙酸二钠盐加入量

称取样品 3# 0.5 g, 浸取时分别加入 0 g、0.5 g、1 g、1.5 g、2 g 乙二胺四乙酸二钠, 进行测定, 结果见表 27。

表 27 乙二胺四乙酸二钠 用量实验

乙二胺四乙酸二钠 g	0	0.5	0.9	1	1.5	2
测定结果/%	0.19	0.16	0.12	0.12	0.11	0.12

从表 27 中可以看出, 浸取时加入 0 g、0.5 g 的乙二胺四乙酸二钠, 测定结果不稳定。加入 0.9 g~2 g 以上乙二胺四乙酸二钠, 测定结果稳定。因此本方法选择加入乙二胺四乙酸二钠为 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 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 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 g	0	0.5	0.9	1	1.5	2
测定结果/%	0.19	0.16	0.12	0.12	0.11	0.12

表 29 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 30 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 g	0	0.5	1	1.5	2
吸光度/A	0.303	0.335	0.340	0.339	0.340

表 31 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 g	0	0.5	1	1.5	2
吸光度/A	0.282	0.335	0.344	0.340	0.342

二. 显色条件的选择

1. 硫氰酸钾加入量的选择

分别移取 200.00 μg 钨标准溶液, 于一组 50 mL 容量瓶中, 按试验方法操作, 改变硫氰酸钾溶液(4.8)的用量, 显色后测其吸光度, 吸光度结果见表 32。

表 32 硫氰酸钾 用量实验

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 32 可以看出,硫氰酸钾加入 1.5 mL、2.0 mL 时络合不完全,硫氰酸钾用量在 2.0 mL~3.5 mL 之间时吸光度值趋向于平稳,吸光度无明显变化。因此,本方法选择加入硫氰酸钾溶液为 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 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 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 34 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 35 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 36 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

2. 三氯化铝加入量的选择

称取样品 3# 0.5 g, 分别加入 0 mL、0.5 mL、0.8 mL、1.0 mL、1.5 mL 三氯化铝溶液(4.9)的用量, 显色后测定结果, 结果见表 37。

表 37 三氯化铝 用量实验

三氯化铝溶液体积 V/mL	0	0.5	0.8	1.0	1.5
测定结果/%	0.20	0.19	0.12	0.12	0.11

从 37 可以看出,三氯化铝加入 0 mL、0.5 mL 时测定结果不稳定,当三氯化铝加入量在 0.8mL~1.5 mL 之间时吸光度值趋于平稳,因此,本方法选择加入三氯化铝为 1.0 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 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 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	0.8	1.0	1.5
测定结果/%	0.20	0.19	0.12	0.12	0.11

表 39 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	0.8	1.0	1.5
1#测定结果/%	0.13	0.13	0.11	0.12	0.12

表 40 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 41 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	0.8	1.0	1.5
测定结果/%	0.19	0.19	0.12	0.12	0.11

3. 三氯化钛加入量的选择

分别移取 200.00 μg 钨标准溶液,于一组 50 mL 容量瓶中,按试验方法操作,改变三氯化钛溶液(4.11)的用量,显色后测其吸光度,吸光度结果见表 42。

表 42 三氯化钛 用量实验

三氯化钛溶液体积 V/mL	0.50	1.00	1.2	1.5	2.0	2.5
吸光度/A	0.193	0.197	0.206	0.205	0.204	0.208

从表 42 可以看出,三氯化钛加入 0.5 mL、1.00 mL 时还原不完全,三氯化钛用量在 1.2 mL ~ 2.5 mL 之间时吸光度值趋于平稳,吸光度无明显变化。因此,本方法选择加入三氯化钛溶液为 1.5 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 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 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	1.2	1.5	2.0	2.5
吸光度/A	0.193	0.197	0.206	0.205	0.204	0.208

表 44 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 45 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 46 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	1.2	1.5	2.0	2.5
吸光度/A	0.185	0.188	0.217	0.218	0.217	0.216

4. 显色时间的选择

移取钨标准溶液 200.00 μg 于 50 mL 容量瓶中，按测定步骤进行操作，以试剂空白作为参比，不同显色时间吸光度变化结果见表 47。

表 47 显色时间实验

显色时间	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
吸光度/A	0.178	0.186	0.203	0.201	0.202	0.199

由表 47 可以看出，显色时间在 10 min、20 min、30 min 时，吸光度值不稳定。显色时间在 30 min ~60 min 之间时吸光度值平稳，吸光度基本不变。因此，本方法选择显色时间为 30 min~60 min 之内。

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 显色时间实验 湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）

显色时间	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
吸光度/A	0.178	0.186	0.203	0.201	0.202	0.199

表 49 显色时间实验 赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）

显色时间/min	10min	20min	30min	40min	50min	6min
吸光度/A	0.194	0.201	0.207	0.207	0.206	0.205

表 50 显色时间实验 昆明冶金研究院有限公司（一验）

显色时间	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
吸光度/A	0.178	0.186	0.201	0.203	0.199	0.202

表 51 显色时间实验 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

显色时间	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
吸光度/A	0.182	0.194	0.213	0.211	0.212	0.203

5. 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 400 nm、410 nm、420 nm、425 nm、430 nm。用 200.00 μg 钨进行显色，分别在 400 nm、410 nm、420 nm、425 nm、430 nm 波长处进行吸光度的测定。吸光度结果见表 52。

表 52 吸光度的选择

波长/nm	400	410	420	425	430
吸光度/A	0.246	0.226	0.201	0.198	0.148

由表 52 可以看出在波长 400 nm、410 nm、420 nm、425 nm、430 nm 范围内信号稳定，在 420 nm 波长条件下能够满足测定物含量范围在 0.030 %~2.00 %，结合相关文献综合考虑本方法测定波长为 420 nm。

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 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	410	420	425	430
吸光度/A	0.246	0.226	0.201	0.198	0.148

表 54 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	410	420	425	430
吸光度/A	0.249	0.228	0.207	0.202	0.153

表 55 吸光度的选择 昆明冶金研究院有限公司（一验）

波长/nm	400	410	420	425	430
吸光度/A	0.246	0.228	0.201	0.198	0.148

表 56 吸光度的选择 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

波长/nm	400	410	420	425	430
吸光度/A	0.245	0.210	0.198	0.194	0.145

三. 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(4.13)，置于 50 mL 容量瓶中，用氢氧化钠溶液(4.7)至 20 mL，按照试验操作方法进行补正曲线的绘制，曲线的相关系数大于 0.999，能满足分析测定的需求。结果见表 57。

表 57 标准曲线标准与吸光值的关系

移取钨标准溶液/ μg	0.00	50.00	100.00	200.00	300.00	400.00	500.00
吸光度/A	0.000	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							

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)、验证试验(表 57)表明,样品处理方法测定结果一致,与起草家结论相符。

表 58 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	0.00	50.00	100.00	200.00	300.00	400.00	500.00
吸光度/A	0.000	0.055	0.103	0.203	0.307	0.400	0.494
相关系数: 0.99990 波长: 420 nm 比色皿: 1cm							

表 59 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	0.00	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 60 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	0.00	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 61 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	0.00	50.00	100.00	200.00	300.00	400.00	500.00
吸光度/A	0.000	0.055	0.103	0.203	0.307	0.400	0.494
相关系数: 0.99990 波长: 420 nm 比色皿: 1cm							

四. 共存离子干扰试验

经过分离之后主要含有钼、铜、铋、砷、铅、锌、锡。分别移取 2.00mL、4.00mL 钨标准溶液,于两组 50 mL 容量瓶中,在其中加入不同的杂质元素后,按实验步骤操作,测定杂质元素存在时样品的吸光度,吸光度结果见表 62。

表 62 共存离子干扰实验

干扰元素及其加入量/ μg	加入钨含量/ μg	测定钨含量/ μg	回收率/%
钼	0	206.80	103.40

	240.00	200.00	207.80	103.90
	0	400.00	408.41	102.10
	240.00	400.00	406.39	101.60
锡	0	200.00	200.75	100.38
	1000.00	200.00	200.75	100.38
	0	400.00	401.35	100.34
	1000.00	400.00	400.34	100.09
砷	0	200.00	198.73	99.37
	300.00	200.00	199.74	99.87
	0	400.00	400.34	100.09
	300.00	400.00	402.36	100.59

从表 62 可知，对以上干扰元素分别单独存在的情况下，在其含量不超过表内含量时均不会对钨的测定产生干扰。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表 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（表 66）、验证试验（表 62）表明，样品处理方法测定结果一致，与起草家结论相符。

表 63 共存离子干扰实验 湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）

干扰元素及其加入量/ μg	加入钨含量/ μg	测定钨含量/ μg	回收率/%	
钼	0	200.00	204.30	102.15
	240.00	200.00	205.60	102.80
	0	400.00	398.68	99.67
	240.00	400.00	402.32	100.58
锡	0	200.00	200.52	100.26
	1000.00	200.00	200.46	100.23
	0	400.00	402.24	100.56
	1000.00	400.00	401.78	100.46
砷	0	200.00	199.24	99.62
	300.00	200.00	198.45	99.23
	0	400.00	402.44	100.61

	300.00	400.00	401.32	100.33
--	--------	--------	--------	--------

表 64 共存离子干扰实验 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 65 共存离子干扰实验 昆明冶金研究院有限公司（一验）

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

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

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 66 共存离子干扰实验 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

干扰元素及其加入量/ μg		加入钨含量/ μg	测定钨含量/ μg	回收率/%
钼	0	200.00	204.80	102.4
	240.00	200.00	205.40	102.7
	0	400.00	407.32	101.83
	240.00	400.00	408.15	102.04
锡	0	200.00	203.45	101.73
	1000.00	200.00	204.25	102.21
	0	400.00	400.66	100.17
	1000.00	400.00	401.34	100.34
砷	0	200.00	200.13	100.07

	300.00	200.00	201.14	100.57
	0	400.00	400.64	100.16
	300.00	400.00	403.16	100.79

五、共存元素的影响

需考察共存元素对钨的测定影响因素，按照试验方法熔融试样，用 ICP-AES 法测定浸取后滤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 钨溶液测定干扰情况。吸光度结果见表 67。

表 67 共存元素干扰实验

钨加入量/ μg	共存元素及浓度/ μg	钨测定量/ μg	回收率/%
200.00	0	200.30	100.15
200.00	As 300、Bi 30、Mo 240、Sn 1000、Pb 1000、Zn 1000、 Cu 280	199.99	99.99
400.00	0	400.33	100.08
400.00	As 300、Bi 30、Mo 240、Sn 1000、Pb 1000、Zn 1000、 Cu 280	400.25	100.06

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明显干扰。

经过四家一验单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表 68）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 69）、昆明冶金研究院有限公司（表 70）、洛阳栾川钼业集团有限公司（表 71）、验证试验（表 67）表明，样品处理方法测定结果一致，与起草家结论相符。

表 68 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）

钨加入量/ μg	共存元素及浓度/ μg	钨测定量/ μg	回收率/%
200.00	0	200.30	100.15
200.00	As 300、Bi 30、Mo 240、Sn 1000、Pb 1000、Zn 1000、 Cu 280	199.99	99.99
400.00	0	400.33	100.08
400.00	As 300、Bi 30、Mo 240、Sn 1000、Pb 1000、Zn 1000、 Cu 280	400.25	100.06

表 69 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	As 300、Bi 30、Mo 240、Sn 1000、Pb 1000、Zn 1000、Cu 280	0.210
2	400	As 300、Bi 30、Mo 240、Sn 1000、Pb 1000、Zn 1000、Cu 280	0.414

表 70 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	As 300、Bi 30、Mo 240、Sn 1000、Pb 1000、Zn 1000、 Cu 280	0.206
2	400	As 300、Bi 30、Mo 240、Sn 1000、Pb 1000、Zn 1000、 Cu 280	0.410

表 71 共存元素干扰试验 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

钨加入量/ μg	共存元素及浓度/ μg	钨测定量/ μg	回收率/%
200.00	0	200.44	100.22
200.00	As 300、Bi 30、Mo 240、Sn 1000、Pb 1000、Zn 1000、 Cu 280	201.12	100.56
400.00	0	400.56	100.14
400.00	As 300、Bi 30、Mo 240、Sn 1000、Pb 1000、Zn 1000、 Cu 280	401.25	100.31

（三）准确度试验

分别称取样品 3# 0.5000 g、样品 5# 0.2000 g 各 3 份，准确加入不同量钨标准溶液，按实验步骤进行操作，测定结果见表 72。

表 72 加标回收实验

试样编号	试样中钨的量 (μg)	钨加入量 (μg)	测得总量 (μg)	回收率 (%)
3#	550.04	300.00	844.35	98.10
		600.00	1148.57	99.76
		900.00	1453.32	100.36
5#	2820.21	1000.00	3818.19	99.80

		3000.00	5850.34	101.00
		5000.00	7815.98	99.92

本方法的加标回收率在 98.10%~101.00% 之间，故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 73）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 74）、昆明冶金研究院有限公司（表 75）洛阳栾川钼业集团有限公司（表 76）。由表 73、表 74、表 75、表 76 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 95.77%~101.39%，方法准确可靠，与起草单位结果一致。

表 73 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(μg)	钨加入量 (μg)	测得总量 (μg)	回收率 (%)
3#	550.04	300.00	837.35	95.77
		600.00	1146.72	99.45
		900.00	1462.58	101.39
5#	2820.21	1000.00	3796.19	97.59
		3000.00	5878.78	101.95
		5000.00	7869.65	100.99

表 74 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(μg)	加入量 (μg)	测得总量 (μg)	回收率 (%)
1#	1751	1800	3507	98.76
		1800	3524	99.24
5#	3080	3000	5986	98.45
		3000	6013	98.90

表 75 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 (%)
1#	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 76 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 (μg)	钨加入量 (μg)	测得总量 (μg)	回收率 (%)
3#	600.02	300.00	901.02	100.11
		600.00	1212.10	101.01
		900.00	1495.87	99.72
5#	2873.31	1000.00	3868.09	99.87
		3000.00	5880.13	100.12
		5000.00	7885.98	100.16

（四）精密度试验

按照分析方法对三个试样进行独立 7 次试验，测得其结果见表 77。

表 77 精密度试验（单位：%）

样品编号	测定数据/%							平均值/%	RSD/%
1#	0.37	0.35	0.34	0.36	0.34	0.36	0.34	0.35	3.46
2#	0.025	0.023	0.026	0.024	0.025	0.022	0.021	0.024	7.59
3#	0.11	0.12	0.13	0.12	0.11	0.12	0.11	0.12	6.45
4#	0.93	0.94	0.97	0.89	0.91	0.93	0.94	0.93	2.71
5#	1.41	1.45	1.50	1.54	1.48	1.41	1.45	1.46	3.25
6#	2.02	2.08	2.07	2.13	2.01	2.09	2.14	2.08	2.39

试样的相对标准偏差在 2.39%~7.59%，该方法的精密度较好。

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 78）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 79）、昆明冶金研究院有限公司（表 80）洛阳栾川钼业集团有限公司（81），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责任公司郴州钨制品分公司（82）、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司（83）、大冶有色设计研究院有限公司（二验）。由表 78、表 79、表 80、表 81、表 82、表 83 可知七家验证单位钨钼铋锡多金属矿中钨的相对标准偏差为 0.82%~8.89%，方法精密度良好，与起草单位结果一致。

表 78 精密度 湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）

测定次数	BY	1#	2#	3#	4#	5#
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 79 精密度 赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）

测定次数	1#	2#	3#	4#	5#	6#
1	0.35	0.026	0.13	0.92	1.54	2.12
2	0.35	0.024	0.11	0.91	1.50	2.17
3	0.36	0.024	0.11	0.93	1.58	2.11
4	0.36	0.023	0.12	0.94	1.55	2.14
5	0.35	0.023	0.12	0.94	1.55	2.18
6	0.36	0.025	0.11	0.94	1.53	2.18
7	0.35	0.025	0.13	0.92	1.58	2.13
平均值/%	0.35	0.024	0.12	0.93	1.55	2.14
标准偏差/%	0.53	0.11	0.90	1.21	2.81	2.93
RSD/%	1.51	4.58	7.59	1.31	1.82	1.36

表 80 精密度 昆明冶金研究院有限公司（一验）

测定次数	BY	1#	2#	3#	4#	5#
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
平均值	0.35	0.026	0.12	0.92	1.48	2.12
标准偏差	0.011	0.0010	0.0076	0.017	0.026	0.017
RSD/%	3.15	3.82	6.15	1.86	1.78	0.82

表 81 精密度 洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）

样品编号	测定数据/%							平均值/%	RSD/%
1#	0.35	0.36	0.35	0.34	0.35	0.36	0.37	0.35	2.76
2#	0.026	0.024	0.024	0.024	0.026	0.024	0.025	0.025	3.85
3#	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12	0.11	0.12	4.17
4#	0.97	0.99	0.96	0.89	0.95	0.96	0.94	0.95	3.29
5#	1.46	1.43	1.41	1.42	1.48	1.44	1.50	1.45	2.27
6#	2.06	2.14	2.12	2.11	2.09	2.08	2.10	2.10	1.26

表 82 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 83 精密度 中国检验认证集团广东有限公司（二验）

测定次数	1#	2#	3#	4#	5#	6#
1	0.36	0.028	0.11	0.97	1.43	1.99
2	0.36	0.028	0.12	0.97	1.43	1.96
3	0.36	0.026	0.10	0.97	1.46	1.87
4	0.36	0.028	0.11	0.97	1.52	1.86
5	0.36	0.026	0.12	0.97	1.52	1.87
6	0.36	0.026	0.12	0.97	1.51	1.91
7	0.37	0.030	0.10	0.98	1.48	1.93
8	0.37	0.028	0.10	0.99	1.48	1.90
9	0.36	0.029	0.10	1.03	1.53	1.94
10	0.36	0.028	0.098	1.00	1.52	1.97
11	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	0.048
RSD/%	1.28	4.65	8.89	2.24	2.63	2.39

表 84 精密度 大冶有色设计研究院有限公司（二验）

测定次数	1#	2#	3#	4#	5#	6#
1	0.36	0.026	0.12	0.93	1.51	2.13
2	0.36	0.022	0.11	0.96	1.52	2.16
3	0.33	0.026	0.11	0.94	1.50	2.10
4	0.37	0.024	0.12	0.91	1.49	2.06
5	0.34	0.025	0.12	0.97	1.52	2.11
6	0.35	0.022	0.12	0.94	1.46	2.08
7	0.37	0.023	0.13	0.93	1.53	2.04
8	0.36	0.025	0.11	0.93	1.48	2.08
9	0.35	0.024	0.13	0.95	1.51	2.12
10	0.34	0.023	0.11	0.93	1.53	2.12
11	0.37	0.024	0.11	0.96	1.52	2.13
平均值	0.35	0.12	0.12	0.94	1.51	2.10

标准偏差	0.014	0.0079	0.0079	0.018	0.022	0.035
RSD%	3.86	6.70	6.70	1.87	1.46	1.66

（五）重复性及再现性

钨钼铋锡多金属矿中钨含量测定的原始数据及原始数据统计检验过程见《实验数据及处理》。共有 8 个实验室（见表 85）对 6 个水平的钨钼铋锡多金属矿中钨含量的测定进行了精密度试验，依据 GB/T6379.2-2004 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）对精密度试验数据进行了处理，得出重复性和再现性见表 86。

表 85 参加协同试验的实验室

编号	实验室名称
1	北矿检测技术股份有限公司（起草）
2	湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）
3	洛阳栾川钼业集团有限公司（一验）
4	昆明冶金研究院有限公司（一验）
5	赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）
6	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）
7	中国检验认证集团广东有限公司（二验）
8	大冶有色设计研究院有限公司（二验）

表 86 重复性和再现性

w/ %	0.35	0.026	0.12	0.94	1.48	2.06
n/ %	0.028	0.004	0.024	0.061	0.101	0.11
R/ %	0.030	0.417	0.023	0.084	0.17	0.30

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

本标准与方法标准，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

2024.11

A.1 背景

为了确定《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》中钨含量测定方法的重复性与再现性,8个实验室对6个水平的钨钼铋锡多金属矿样品进行了协同试验。根据国家标准 GB/T 6379.2-2004 确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法 (ISO 5725-2: 1994, IDT) 的规定,对收到的全部数据进行了统计分析。

A.2 各实验室实验数据

表 A.1 各实验室提供的实验数据 (%)

实验室编号	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6
1	0.37	0.025	0.11	0.93	1.41	2.02
	0.35	0.023	0.12	0.94	1.45	2.08
	0.34	0.026	0.13	0.97	1.50	2.07
	0.36	0.024	0.12	0.89	1.54	2.13
	0.34	0.025	0.11	0.91	1.48	2.01
	0.36	0.022	0.12	0.93	1.41	2.09
	0.34	0.021	0.11	0.94	1.45	2.14
平均值	0.35	0.024	0.12	0.93	1.46	2.08
s	0.012	0.002	0.01	0.03	0.05	0.050
2	0.36	0.023	0.11	0.97	1.55	2.15
	0.34	0.029	0.1	0.9	1.45	2.07
	0.36	0.028	0.11	0.94	1.48	2.16
	0.36	0.025	0.11	0.95	1.52	2.11
	0.35	0.026	0.12	0.96	1.5	2.14
	0.36	0.027	0.13	0.92	1.46	2.12
	0.36	0.026	0.12	0.96	1.48	2.10
	0.34	0.025	0.13	0.94	1.45	2.08
	0.36	0.025	0.12	0.95	1.47	2.09
	0.34	0.03	0.11	0.91	1.42	2.14
	0.34	0.028	0.11	0.91	1.45	2.09
平均值	0.34	0.025	0.13	0.94	1.45	2.11
s	0.0098	0.0021	0.0093	0.024	0.037	0.030
3	0.35	0.026	0.13	0.92	1.54	1.44
	0.35	0.024	0.11	0.91	1.5	2.19
	0.36	0.024	0.11	0.93	1.58	2.11
	0.36	0.023	0.12	0.94	1.55	2.12
	0.35	0.025	0.12	0.94	1.55	2.17
	0.36	0.025	0.11	0.94	1.53	2.11
	0.35	0.025	0.13	0.92	1.58	2.14
	0.35	0.024	0.12	0.90	1.49	2.18
	0.36	0.023	0.13	0.90	1.52	2.18
	0.35	0.023	0.12	0.91	1.61	2.13

	0.36	0.026	0.13	0.95	1.50	2.1
平均值	0.35	0.024	0.12	0.92	1.49	2.11
s	0.0052	0.0011	0.0083	0.017	0.038	0.034
4	0.36	0.025	0.12	0.95	1.48	2.12
	0.36	0.027	0.11	0.92	1.47	2.15
	0.35	0.026	0.12	0.94	1.49	2.10
	0.36	0.025	0.13	0.93	1.47	2.12
	0.35	0.024	0.13	0.90	1.54	2.13
	0.33	0.026	0.13	0.92	1.46	2.12
	0.36	0.026	0.12	0.91	1.48	2.10
平均值	0.35	0.026	0.12	0.92	1.48	2.12
s	0.011	0.001	0.0076	0.017	0.026	0.017
5	0.35	0.026	0.12	0.97	1.46	2.06
	0.36	0.024	0.12	0.99	1.43	2.14
	0.35	0.024	0.11	0.96	1.41	2.12
	0.34	0.024	0.12	0.89	1.42	2.09
	0.35	0.026	0.12	0.95	1.48	2.08
	0.36	0.024	0.12	0.96	1.44	2.10
	0.37	0.025	0.11	0.94	1.50	2.10
平均值	0.35	0.025	0.12	0.95	1.45	2.10
s	0.0098	0.0010	0.0049	0.031	0.033	0.026
6	0.32	0.027	0.11	0.94	1.37	1.89
	0.35	0.025	0.13	0.95	1.32	1.91
	0.35	0.029	0.11	0.91	1.37	1.9
	0.34	0.026	0.13	0.91	1.33	1.81
	0.36	0.029	0.13	0.90	1.36	1.87
	0.33	0.03	0.12	0.94	1.37	1.84
	0.36	0.023	0.11	0.93	1.44	1.91
	0.36	0.027	0.13	0.94	1.42	1.97
	0.34	0.029	0.11	0.94	1.39	1.96
平均值	0.36	0.027	0.13	0.94	1.42	1.90
s	0.014	0.002	0.011	0.018	0.038	0.052
7	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	1.9
	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	0.37	0.028	0.11	0.99	1.48	1.92
s	0.0047	0.0013	0.010	0.022	0.022	0.048
8	0.36	0.026	0.12	0.93	1.51	2.13
	0.36	0.022	0.11	0.96	1.52	2.16
	0.33	0.026	0.11	0.94	1.5	2.1
	0.37	0.024	0.12	0.91	1.49	2.06
	0.34	0.025	0.12	0.97	1.52	2.11
	0.35	0.022	0.12	0.94	1.46	2.08
	0.37	0.023	0.13	0.93	1.53	2.04
	0.36	0.025	0.11	0.93	1.48	2.08
	0.35	0.024	0.13	0.95	1.51	2.12
	0.34	0.023	0.11	0.93	1.53	2.12
0.37	0.024	0.11	0.96	1.52	2.13	
平均值	0.36	0.027	0.13	0.94	1.42	2.10
s	0.014	0.0014	0.0079	0.018	0.022	0.035

A.3 一致性和离群值的检查

A.3.1 试验室内数据的格拉布斯检验

在柯克伦检验之前,为防止一个试验室内较高的变异来自某个测试结果,对各试验室内每个水平的数据分别进行格拉布斯检验。

表 A.1 各实验室内的格拉布斯检验

实验室编号	G值	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6
1	G _{max}	1.529	1.270	1.701	1.589	1.624	1.268
	G _{min}	0.941	1.508	0.945	1.589	1.113	1.354
2	G _{max}	0.833	1.671	1.557	1.381	2.031	1.524
	G _{min}	1.204	1.715	1.654	1.573	1.511	1.434
3	G _{max}	1.044	1.461	1.094	1.508	1.815	1.481
	G _{min}	0.870	1.217	1.312	1.352	1.337	1.185
4	G _{max}	0.642	1.464	0.945	1.497	2.113	1.732
	G _{min}	2.054	1.610	1.701	1.413	0.921	1.155
5	G _{max}	1.610	1.352	0.586	1.232	1.564	1.588
	G _{min}	1.464	0.751	1.464	1.961	1.173	1.478
6	G _{max}	1.014	1.219	1.000	1.197	1.705	1.445
	G _{min}	1.795	1.853	1.000	1.638	1.416	1.661
7	G _{max}	1.557	1.838	1.388	2.018	1.204	1.632
	G _{min}	0.584	1.272	1.034	0.700	1.597	1.214
8	G _{max}	1.129	1.414	1.618	1.654	1.072	1.638
	G _{min}	1.793	1.414	0.924	1.758	2.104	1.213

$G_{0.01}=2.139$; $G_{0.05}=2.020$ ($n=7$) $G_{0.01}=2.387$; $G_{0.05}=2.215$ ($n=9$) $G_{0.01}=2.564$; $G_{0.05}=2.355$ ($n=11$)
--

可以得到：各家实验室内每个水平的数据均通过格拉布斯检验，未发现异常值。

A.3.2 柯克伦检验

表 A.3 柯克伦检验

	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6
Smax	0.01400	0.00210	0.01100	0.03132	0.04751	0.05200
Smax 来源实验室	6	2	6	5	1	1
C	0.278	0.268	0.235	0.275	0.258	0.257
C 临界值	0.423 (1%)、0.360 (5%) (其中 n=8)					

柯克伦检验显示，水平 1 出现离群值予以舍弃。

A.3.3 格拉布斯检验

对实验室间的平均值进行格拉布斯检验，实验数据见表 A.4。

表 A.4 格拉布斯检验

统计量	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6
均值的平均值	0.35	0.026	0.12	0.94	1.47	2.05
均值的标准差	0.010	0.020	0.0080	0.022	0.033	0.036
最大均值	0.360	0.028	0.12	0.99	1.54	2.14
最小均值	0.35	0.024	0.11	0.92	1.37	1.90
Gmax	2.168	1.340	0.642	2.187	1.451	0.934
Gmin	0.628	1.242	2.220	0.887	1.944	1.633
G 临界值	实验室数 p=7 时，G 临界值：上 1%点，2.139；上 5%点，0.020 实验室数 p=6 时，G 临界值：上 1%点，1.973；上 5%点，1.887					

格拉布斯检验显示，无离群值。

A.4 S_r 、 S_n 、R 与 r 的计算

表 5 精密度计算

总平均值	水平1	水平2	水平3	水平4	水平5	水平6
	0.35	0.026	0.12	0.94	1.478	2.056
T1	26.21	1.89	7.49	69.66	109.32	152.12
T2	9.285	1.446	0.891	65.605	161.658	313.341
T3	74	74	63	74	74	74
T4	712	712	591	712	712	712
T5	6.49	1.64	3.88	3.06	8.44	9.56
Sr2	9.84	2.48	6.93	4.63	1.28	1.45
SL2	1.58	2.17	-1.43	4.17	2.34	9.65
SR2	1.14	2.17	6.79	8.80	3.62	1.11
Sr	9.92	1.58	8.33	2.15	3.58	3.81
SR	0.0107	0.1474	0.0082	0.0297	0.0602	0.1054

总平均值	0.35	0.026	0.12	0.94	1.48	2.06
r	0.028	0.004	0.024	0.061	0.101	0.108
R	0.030	0.417	0.023	0.084	0.170	0.298