

国家标准
《钨精矿化学分析方法 第 11 部分：杂质含量的测定
电感耦合等离子体原子发射光谱法》修订

(讨论稿)

编制说明

赣州冶研所检测技术服务有限公司

二〇二五年二月

国家标准《钨精矿化学分析方法 第 11 部分：杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》修订（讨论稿）

编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

根据 2024 年 10 月 26 日国家标准化管理委员会《关于下达 2024 年第八批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发【2024】50 号）的要求，国家标准《钨精矿化学分析方法 第 11 部分：杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》修订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：20243321-T-610，由赣州有色冶金研究所有限公司（现独立为赣州冶研所检测技术服务有限公司）负责起草，项目周期 16 个月。

表 1 国家标准《钨精矿化学分析方法 第 11 部分：杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》任务落实情况

项目计划编号	项目计划名称	起草单位	第一验证单位	第二验证单位
20243321-T-610	钨精矿化学分析方法 第 11 部分：杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	赣州冶研所检测技术服务有限公司	1.湖南柿竹园有色金属有限责任公司 2.广东省科学院工业分析检测中心	1.国标(北京)检验认证有限公司 2.海盛钨业股份有限公司 3.江铜研究院有限公司 4.大冶有色设计研究院有限公司 5.中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 6.北矿检测技术有限公司 7.昆明冶金研究院有限公司

（二）主要参加单位和工作成员及其所作的工作

1. 主要参加单位情况

本文件起草单位：赣州冶研所检测技术服务有限公司，厦门钨业股份有限公司，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，中国有色桂林矿产地质研究院有限公司，宁夏东方钽业股份有限公司，大冶有色设计研究院有限公司，海盛钨业股份有限公司，江西应用职业技术学院，国标(北京)检验认证有限公司。

赣州有色冶金研究所有限公司是本项目负责起草单位，公司前身赣研所正式成立于 1952 年，是新中国冶金系统最早成立的三个科研院所之一，现隶属于整合后的江西钨业控股集团有限公司，并承担江西钨业控股集团有限公司技术中心和博士后科研工作站运行和管理的工作职责。赣研所是一家集采矿、选矿、冶金、材料、环保、设备制造、自动化等多个专业，以有色金属、黑色金属和非金属为综合性研究主体，重点研发和推广钨、稀土、钽铌等有色金属资源采、选、冶、二次资源综合利用、节能环保、自动化新工艺、新技术和新设备以及非煤矿山工程设计、节能评估、安全检测、职业卫生以及有色金属产品分析检测、咨询等服务的综合性科研院所。赣州有色冶金研究所在标准修订过程中，负责提出标准修订的试验方案、试验报告，负责统一样品的制备与发

放，汇总精密度数据，并进行数据处理，随后与其他标准参加单位共同形成标准征求意见稿，进行广泛的意见征集，并负责在标准预审会、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿，协助有色标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

广东省科学院工业分析检测中心为第一验证单位。

湖南柿竹园有色金属有限责任公司为第一验证单位。公司是一家集采矿、选矿、资源综合回收、铋系新型材料研发、对外贸易于一体的大型国有矿山企业。是世界五百强企业中国五矿集团股份有限公司旗下核心骨干子企业。获得了中国有色金属工业科学技术进步奖一等奖 3 次，国家科技进步奖二等奖 2 次，省部级科技成果 43 项。公司现有专利 67 项，其中发明专利 32 项，参与制定国家标准 10 项和行业标准 21 项。近年来，公司荣获了“全国五一劳动奖状”“全国有色金属行业先进集体”“国家级绿色矿山”“湖南省文明单位”等荣誉称号，被认定为“高新技术企业”“国家企业技术中心”。该单位按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，提供了精密度数据。

江铜研究院有限公司为第二验证单位。

中国有色桂林矿产地质研究院有限公司为第二验证单位，公司现为中国有色矿业集团有限公司全资子公司，下设矿产地质研究所、资源环境研究所、资源综合利用所、有色金属矿产地质测试中心和“国家特种矿物材料工程技术研究中心”等研究开发机构拥有地质勘查、矿权经营与矿业开发、超硬材料研发及制品、资源环境工程公司、矿产品贸易等 10 余家全资子公司。承担国家、省部级科研项目、技术开发与技术服务等任务。在标准修订过程中积极配合起草单位进行试验验证工作，对研究报告中的各项试验参数进行了验证，提供试验样品的精密度数据，对标准文件提出修改意见。

大冶有色设计研究院有限公司为第二验证单位。

海盛钨业股份有限公司为第二验证单位。

国标(北京)检验认证有限公司为第二验证单位。

北矿检测技术有限公司为第二验证单位。

昆明冶金研究院有限公司为第二验证单位。

标准起草单位赣州冶研所检测技术服务有限公司在标准的编制过程中，积极主动收集国内外相关技术标准，到一些有代表性的钨产业相关企业、专科院校和第三方检测等单位进行调研钨精矿产品标准相关指标的变化、检测及应用情况，并收集相关试验样品，通过相关试验统计数据编写试验报告和标准文本。

详细验证单位见表 1，第一验证单位在标准修订过程中积极配合起草单位进行试验验证工作，对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，对标准文本提出意见；第二验证单位在标准修订过程中，对标准的编制提供有力的支撑。

本标准统一验证样品共计 5 个统一样（1#-5#），包含白钨精矿、黑钨精矿、混合钨精矿，样品来自湖南、江西、广西、广东等典型钨矿，由厦门钨业股份有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、江西漂塘钨业有限公司、江西铁山垅钨矿有限公司、江钨世泰科等公司提供。

2. 主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表 2。

表 2 主要起草人及工作职责

起草人	工作职责
石象、罗燕生	全面负责方法的起草，各阶段试验和数据处理，标准文本、编制说明的编写及组织协调。
张文星、刘鸿	提供设计试验方案及撰写研究报告相关部分的指导，组织协调。
吕平、曾雪花	协助完成统一样品制备，标准文本修改，意见汇总，沟通联络。
	作为一验，对方法的条件实验进行验证，并完成精密度和准确度数据。
	作为二验，提供方法的精密度数据。

（三）主要工作过程

1. 预研阶段

GB/T 6150.11-2008《钨精矿化学分析方法 第 11 部分 钨量的测定》自 2008 年颁布至今已有十余年，对钨精矿行业起到了积极的作用。但随着近年来原生钨精矿减少，新增加了硬质合金回收废料和钨钼共生矿湿法冶金方式获得的钨精矿，人工合成的白钨精矿，以及各种方式获得的钨细泥。根据近几年对钨精矿调研与统计，钨精矿的种类和杂质元素的含量有较大变化，现行标准已不能完全满足市场需求，同时不完全适用于现行的《钨精矿》产品标准。随着钨精矿生产水平的提高，科学技术的进步，生产的产品产量和质量已经有很大的提升，加之近些年来环保意识的增强，对污染元素的要求更严格，对产品检测的准确性和效率提出了更高的要求。现行国家标准 GB/T6150.11-2008《钨精矿化学分析方法 第 11 部分 钨量的测定》是采用原子吸收光谱法，虽测定过程杂质干扰因素少，但因其受限于测定范围以及只能测定单一元素，首先不能完全适应现行产品标准，其次由于其他如铜、铅、锌、锰等杂质含量的测定同样采用原子吸收光谱法，铁含量的测定采用分光光度法，这无疑极大增加了检测成本。

GB/T 6150.11-2008 标准的修订，不仅满足钨精矿产品检测的实际市场和生产要求，也契合国标委在《国家标准化体系建设发展规划（2016-201420）》的重点领域中关于“工业标准化重点”提出的加快标准制修订工作的要求。电感耦合等离子体原子发射光谱法作为一种可多元素快速准确测定分析方法，可很好地解决原子吸收光谱法的不足以及提高检测效率，鉴于此，标准起草单位通过对集团内外钨矿企业进行了充分的调研等，形成了标准草案和修订项目建议书。

2. 立项阶段

2022 年 5 月 7 日，赣州有色冶金研究所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国家标准《钨精矿化学分析方法 第 11 部分：杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》修订项目建议书、标准草案及标准立项可研报告等材料，全体委员会议论证结论为同意该国家标准立项。由秘书处组织委员现场投票，投票通过后转报国标委，并挂网向社会公开征求意见。

3. 起草阶段

2024 年 10 月 26 日全国有色金属标准化技术委员会下达并落实了国家标准《钨精矿化学分析方法 第 11 部分：杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》修订工作，项目计划号为 20243322-T-610，由赣州冶研所检测技术服务有限公司负责修订，并同时确定参与起草单位、统一样品提供单位和时间节点事项。

2024 年 11 月，赣州冶研所检测技术服务有限公司成立国家标准《钨精矿化学分析方法 第 11 部分：杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准编制小组，确定项目负责人和项目进度计划安排。

2025 年 1 月收集好合适的试验样品共计 5 个，包含白钨精矿、黑钨精矿、混合钨精矿。

2025 年 2 月进行方法试验并于 2 月底完成所有试验工作。

4. 征求意见阶段

项目通过中国有色金属标准质量信息网上公开、会议、发函等形式对《钨精矿化学分析方法 第 11 部分：杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（征求意见稿）征询意见。

2025 年 2 月 25 日，《钨精矿化学分析方法 第 11 部分：杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（征求意见稿）在中国有色金属标准质量信息网上公开征求意见。

5. 审定阶段

6. 报批阶段

二、标准编制原则

本标准起草过程中遵循以下原则：

（一）规范性原则：本标准是根据 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）先进性：本次修订的标准重点考虑最新的钨精矿产品标准和市场行业检测需求，为进一步适应钨精矿产品检测的发展，对国内钨精矿产品检测相关行业的技术进步产生积极的促进作用。本标准旨在采用电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定钨精矿中铋、铜、铅、锌、锰、铁含量，建立一种可快速准确测定上述杂质元素方法。国内外均无相关标准报道。

（三）适用性：本标准以满足我国钨精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。

（四）考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

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.方法和范围的确定

本标准是在 GB/T 6150.11—2008《钨精矿化学分析方法 锌量的测定 火焰原子吸收光谱法》的基础上，对其他杂质元素铋、铜、铅、锰、铁含量进行整合测定，提高检测效率。《钨精矿》产品标准 YS/T 231—2015 已有较大变化修订，同时根据对各钨企业的调研，钨精矿中铋、铜、铅、锌含量通常在 0.01%~2%，铁、锰含量范围大部分在 0.01%~20%之间，同时结合电感耦合等离子体原子发射光谱仪对于高含量元素检测准确性，确定本次修订的铋、铜、铅、锌、锰、铁的测定范围列于表 3。

表 3 测定范围

元素	质量分数/%
铋	0.01-2.00
铜	0.01-2.00
铅	0.01-2.00
锌	0.01-2.00
锰	0.01-5.00
铁	0.01-5.00

（二）主要试验和验证情况分析

1.1 试样分解试验

按照 2.5.4 步骤。试验探究了不同的试样分解方法，不同方法分解试样的能力如表 4 所示。试样经盐酸-硝酸体系分解后，绝大部分的钨以钨酸沉淀的形式与待测组分分离，钨酸沉淀中未包裹无法分解的钨矿物颗粒，铁、锰的测定结果不会因此偏低。硫酸-磷酸混合酸可以较快地分解钨矿物，特别是白钨精矿，但由于引进了大量磷酸根，会影响其他组分的测定，因而不适用于系统

分析。

表 4 样品分解试验

试样称样量	分解方式	试验结论
根据表 1	硫酸-磷酸混合酸 (3:2) 10 mL	分解矿物的能力很强,但由于磷酸根的存在,影响待测组分的测定。
	硝酸 30 mL	白钨矿物可分解完全,但黑钨还有大量无法分解的矿物颗粒包裹于钨酸沉淀中。
	盐酸 15 ml、硝酸 50 mL	黑钨、白钨均可完全分解,钨酸沉淀中未见有无法分解的钨矿物颗粒。

由表 4 可知,在不影响待测组分测定的情形下,无论是白钨还是黑钨,采用盐酸-硝酸分解体系样品分解更为完全,实验采用了这种分解方法。

1.2 测定元素的分析谱线的选择试验

根据待测标准溶液,我们为样品测定选择了仪器比较灵敏的 3 条分析谱线波长进行曲线绘制,波长及相关系数见表 5

表 5 分析谱线波长及相关系数

单位为纳米

测定元素	波长	相关系数	测定元素	波长	相关系数
Bi	223.061	0.99995	Zn	213.857	0.99996
	289.799	0.99995		334.502	0.99998
	306.771	0.99995		472.215	0.99995
Cu	213.589	0.99997	Mn	257.610	0.99998
	324.754	0.99997		260.568	0.99998
	327.395	0.99997		294.920	0.99998
Pb	220.353	0.99998	Fe	238.204	0.99998
	283.305	0.99997		259.940	0.99999
	405.781	0.99998		373.713	0.99997

从表 5 得出,仪器比较灵敏的谱线波长均适用于样品的测定。

1.3 共存元素的干扰及分析谱线的选择试验

采用电感耦合等离子体发射光谱法分析时,谱线干扰是一个不能忽视的问题,尤其钨、铁又是富线元素,因此在选择待测元素的分析线时,必须考虑到共存元素之间可能存在的谱线干扰。实验为每个待测元素选择了 3 条较为灵敏的分析谱线,根据钨精矿的基本情况,在铜、铅、锌、铋、铁、锰 10 $\mu\text{g/mL}$ 溶液中,分别对钙、钨、钼、硅、砷、锡、磷进行了共存离子干扰实验,实验结果见表 6。

表 6 共存元素干扰试验

元素	分析谱线 /nm	干扰离子及含量 (ug/mL ⁻¹)					
		钙 150		钨、钼、硅 10		砷、锡、磷 10	
		测定值 ug/mL ⁻¹	回收率 %	测定值 ug/mL ⁻¹	回收率 %	测定值 ug/mL ⁻¹	回收率 %
Bi	223.061	10.05	100.5	10.05	100.5	10.01	100.1
	289.799	9.57	95.7	9.52	95.2	9.52	95.2
	306.771	9.57	95.7	9.52	95.2	9.52	95.2
Cu	213.589	9.56	95.6	9.61	96.1	9.60	96.0
	324.754	10.10	101.0	10.11	101.1	10.11	101.1
	327.395	10.00	100.0	9.96	99.6	9.97	99.7
Pb	220.353	8.66	86.6	8.64	86.4	8.70	87.0
	283.305	9.87	98.7	9.86	98.6	9.82	98.2
	405.781	10.06	100.6	10.08	100.8	10.10	101.0
Zn	213.857	9.10	91.0	9.10	91.0	9.10	91.0
	334.502	9.95	99.5	9.97	99.7	10.01	100.1
	472.215	9.88	98.8	9.74	97.4	9.90	99.0
Fe	238.204	9.73	97.3	9.70	97.0	9.75	97.5
	259.940	9.91	99.1	10.01	100.1	10.02	100.2
	373.713	存在干扰	-	10.11	101.1	10.05	100.5
Mn	257.610	9.81	98.1	9.88	98.8	9.82	98.2
	260.568	9.91	99.1	9.92	99.2	9.85	98.5
	294.920	10.05	100.5	10.04	100.4	10.05	100.5

由表 6 可知, 钨、钼、锡、硅、磷、砷与待测元素共存时, 未发现有明显的干扰, 而钙对各元素的不同分析线存在不同程度的影响。综合比较, 试验最终采用了受干扰最小的分析谱线见表 7。

表 7 分析谱线波长

单位为纳米

测定元素	波长	测定元素	波长
Bi	289.799	Zn	334.502
Cu	324.754	Mn	294.920
Pb	405.738	Fe	259.940

1.4 酸度选择试验

按照试验步骤, 定容时加入合适酸量以确定最佳酸度稀释比, 试验结果见表 8。

表 8 酸度选择试验

试样	酸度加入量 /mL	结果

GSB04-3547-2019	2	稀释至体积后，待测溶液中有明显的沉淀物
GSB04-3542-2019		稀释至体积后，待测溶液中有明显的沉淀物
GSB04-3547-2019	4	稀释至体积后，待测溶无明显的沉淀物
GSB04-3542-2019		稀释至体积后，待测溶无明显的沉淀物
GSB04-3547-2019	6	稀释至体积后，待测溶液清亮
GSB04-3542-2019		稀释至体积后，待测溶液清亮
GSB04-3547-2019	10	稀释至体积后，待测溶液清亮
GSB04-3542-2019		稀释至体积后，待测溶液清亮

通过加入不同量的硝酸，至待测溶液稀释体积后，放置至测定时间观察待测溶液有无明显的沉淀物水解析出，最终我们选择了补加 6mL 酸以防止有待测溶液析出。

1.5 检出限与测定下限试验

1.6 精密度试验

表 9 精密度试验 (Bi)

测定次数	1#	2#	3#	4#	5#
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
平均值/%					
标准偏差/%					
RSD/%					

表 10 精密度试验 (Cu)

测定次数	1#	2#	3#	4#	5#
1					
2					
3					

4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
平均值/%					
标准偏差/%					
RSD/%					

表 11 精密度试验 (Pb)

测定次数	1#	2#	3#	4#	5#
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
平均值/%					
标准偏差/%					
RSD/%					

表 12 精密度试验 (Zn)

测定次数	1#	2#	3#	4#	5#
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					

11					
平均值/%					
标准偏差/%					
RSD/%					

表 13 精密度试验 (Mn)

测定次数	1#	2#	3#	4#	5#
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
平均值/%					
标准偏差/%					
RSD/%					

表 14 精密度试验 (Fe)

测定次数	1#	2#	3#	4#	5#
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
平均值/%					
标准偏差/%					
RSD/%					

1.7 加标回收试验

(三) 精密度的确定依据

1. 试验元素数据统计

试验对各试验室内数据和实验室间均值进行了格拉布斯检验以及实验室间数据等精度检验(柯克伦检验)。试验数据统计过程见附件 X。

2. 对于岐离和离群数据的分析

考虑试验数据取舍在统计学基础上还应符合化学分析特点,对于岐离和离群数据是否留用,试验采取的判断方式:实验室测定结果与参考值之差 $|X_{\max}-\mu_0|$ 不大于 CD' (μ_0 理论上为真值,在无真值的情况下采用试验室内或实验室间平均值, X_{\max} 为最大偏离数据),则数据符合要求留用,否则舍去。 CD' 按照下式计算:

$$CD' = \sqrt{(\delta_E / \sqrt{2})^2 + U^2}$$

式中: δ_E 为相近测试标准规定的实验室之间的允许差。相近标准为现行钨精矿或锡精矿国标。 U 为测量不确定度,由于试样样品不能提供测量不确定度, U 值定义为0。试验数据取舍评价结果见表16。

注:实验室内格拉布斯检验和等精度检验(柯克伦检验)采用的平均值为该实验室平均值,实验室间均值格拉布斯检验采用的平均值为实验室均值平均值。

表 16 数据取舍评价

单位名称	方法名称	水平	检验项目	检验结果	X_{\max}	平均值	$ X_{\max}-\mu_0 $	推荐 Δ	CD'	结论

3. 重复性限和再现性限计算

试验对共计5个水平样品所有保留数据进行了重复性限和再现性限计算,计算结果见附件 X。

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

本标准为国家标准《钨精矿化学分析方法 硫含量的测定》的修订项目,修订后的分析方法,弥补了原标准的不足,提高了检测效率,有效拓宽了检测方法的范围,具有操作简单、测定结果精密度好、结果准确的优点,可进一步完善钨精矿化学分析方法的标准体系,促进钨行业发展,

更好的服务于生产企业及市场贸易，为钨精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推荐性国家标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

本标准修订后增加了燃烧—碘量法，适用于钨精矿中硫含量的测定，实施日期自发布之日起6个月。建议相关生产和检测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

在本标准发布实施之日起，代替 GB/T 6150.4-2008《钨精矿化学分析方法 第4部分：硫含量的测定 高频感应红外吸收法和燃烧—碘量法》。

十二、其他应予说明的事项

无。

赣州冶研所检测技术服务有限公司项目编制组

二〇二五年三月

