

**国家标准**  
**《钨精矿化学分析方法 第16部分：铁、锰、硅、钙和  
钨含量的测定 X射线荧光光谱法》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16部分：铁、锰、硅、钙和钨含量的测定 X射线荧光光谱法》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16部分：铁、锰、硅、钙和钨含量的测定 X射线荧光光谱法》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：20243322-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16部分：铁、锰、硅、钙和钨含量的测定 X射线荧光光谱法》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
20243322-T-610	钨精矿化学分析方法第16部分：铁、锰、硅、钙和钨含量的测定 X射线荧光光谱法	赣州冶研所检测技术服务有限公司	1.厦门钨业股份有限公司 2.湖南柿竹园有色金属有限责任公司	1.洛阳栾川钼业集团股份有限公司 2.海盛钨业股份有限公司 3.宁夏东方钽业股份有限公司 4.中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 5.江西应用职业技术学院 6.国标(北京)检验认证有限公司 7.西安汉唐分析检测有限公司

#### （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、西安汉唐分析检测有限公司。

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。

**厦门钨业股份有限公司**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。

**洛阳栾川钼业集团股份有限公司**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。

**宁夏东方钨业股份有限公司**为第二验证单位。

**海盛钨业股份有限公司**为第二验证单位。

**江西应用职业技术学院**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。

**西安汉唐分析检测有限公司**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 8 个统一样（1#-8#），包含白钨精矿、黑钨精矿、混合钨精矿、钨细泥 4 个类别，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
罗燕生、张文星	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。
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。
曾雪花、石象	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

随着用户、市场对于检测效率的要求提高，对于含量在 1% 以内的检测元素，多数检测机构和用户内部质控倾向于采用多元素同时测定的电感耦合等离子体发射光谱法等方法测定。多元素测定方法是国家系列标准整合的大势所趋。主量元素含量则随着 X 射线荧光的逐步普及，传统化学法（如重量法、容量法）也有被替代的趋势，如近些年钨精矿、铜精矿、萤石矿、硅酸盐矿石等诸多国家标准已发布 X 射线荧光光谱法的分析方法标准，可以对主、次量元素进行同时测定。原因在于 X 射线荧光光谱法具有样品前处理简单、测定过程半自动化、测定范围广、稳定性好、准确度高等优点。

铁、锰、钙、硅、钨属于钨精矿最常规的 5 种主量元素，现行钨精矿系列标准均建有其独立的检测方法（编号分别对应为 6150.16-2009、GB/T 6150.14-2008、GB/T 6150.12-2008、GB/T 6150.1-2023），采用的是分光光度法、容量法、重量法等，以上标准方法方法尽管是经典化学分析方法，但检测效率不够高，各检测方法相对独立差异性很大，不能够同时进行测定。而且各方法都存在诸多局限性，如铁含量的测定限定为白钨精矿；三氧化钨含量的测定受很多杂质元素的干扰。大部分钨精矿中铁、锰、钙、硅的含量范围在 1%~20% 之间；三氧化钨含量范围大部分在 20%~75%，X 射线荧光光谱法完全可以满足含量检测需求。

钨精矿中三氧化钨含量的测定作为产品供应方和购买方均是最为重视的检测项目，也是双方交易仲裁最频繁的检测项目。目前常用的三氧化钨含量的测定主要有 GB/T 6150.1-2023（适用于磷、钼小于 0.3% 的钨精矿）、GB/T 26019-2010（适用于磷、锡小于 2%，钛小于 1%），SN/T 3012-2011（内标元素为钽），以上方法均不同程度地受到诸多杂质（P、Mo、Sn、Ti、Ta、Nb 等）元素的干扰。

针对上述问题和需求，首先有必要对其进行整合修订，以建立检测效率更高的可多元素同时测定的方法；其次需要建立一种稳定性好、准确度高、适用性强的测定方法。标准起草单位通过对各钨矿企业进行充分的调研等，最终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 16 部分：铁、锰、钙、硅和钨含量的测定 X 射线荧光光谱法》修订项目建议书、标准草案及标准立项可行性研究报告等材料，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 16 部分：铁、锰、钙、硅和钨含量的测定 X 射线荧光光谱法》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《钨精矿化学分析方法 第 16 部分：铁、锰、钙、硅和钨含量的测定 X 射线荧光光谱法》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 8 个，包含白钨精矿、黑钨精矿、混合钨精矿、钨细泥 4 个类别。

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 16 部分：铁、锰、钙、硅和钨含量的测定 X 射线荧光光谱法》（征求意见稿）征求意见。

2025 年 2 月 25 日《钨精矿化学分析方法 第 16 部分：铁、锰、钙、硅和钨含量的测定 X 射

线荧光光谱法》(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 X 射线荧光光谱法同时测定钨精矿中铁、锰、钙、硅和钨含量，解决分光光度法、容量法、重量法检测流程长，检测过程受杂质元素干扰导致检测结果不准确等问题。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 6150.16-2009《钨精矿化学分析方法 铁量的测定 磺基水杨酸分光光度法》的基础上整合修订，旨在建立一种可快速准确测定铁、锰、硅、钙、钨五种主量元素的检测方法。针对以上元素含量的测定的现行国家标准，存在如受其他元素干扰导致检测结果不准确或不稳定以及检测时间长导致效率低的情况。X 射线荧光光谱法作为一种近十年应用越来越广泛的新技术，理论上可以实现高效精确测定钨精矿中铁、锰、钙、硅、钨。《钨精矿》产品标准 YS/T 231-2015 对于三氧化钨含量规定应不小于 20%，同时根据对各钨企业的调研，钨精矿中三氧化钨通常最高可达 75%左右，其中铁、锰、钙、二氧化硅的含量范围大部分在 1%~20%之间。

综合考虑，本次修订的铁、锰、硅、钙、钨的测定范围列于表 3。X 射线荧光光谱法操作简单快捷、效率和准确度高，能满足钨精矿产品以上元素含量检测要求，并可进一步整合完善钨精矿化学分析方法的标准体系，将是理想的测定钨精矿中铁、锰、硅、钙、钨的化学分析方法。

表 3 测定范围

元素	质量分数，%
铁	1.00-20.00
锰	1.00-20.00
二氧化硅	0.50-20.00
钙	1.00-20.00
三氧化钨	20.00-75.00

## 2.内标的选择

SN/T 3012-2011—《钨精矿中三氧化钨含量的测定 X射线荧光光谱法》采用的内标元素为钽，然而钽属于钨精矿中的伴生元素，根据日常检测钨精矿中的钽铌含量以及对相关钨企业调研，部分黑钨精矿中的钽最高可达2%~3%，若采用钽做内标会导致测试结果偏低；而钨精矿中的钿含量极低可忽略不计，是作为本方法的较理想内标元素。本次修订经试验验证后确定用于校正工作曲线的内标为0.1000g氧化钿（详见编制说明）。

### （二）主要试验和验证情况分析

#### 1.1 仪器工作参数选择试验

按照试验步骤制备标准样片，各元素的分析线、分光晶体和检查角度、电压选择仪器推荐的参数，详见表4。准直器、电流大小则采用各元素含量最高的标准样片，通过测量其在对应2θ角的计数率来确定，电流和准直器宽度过大，会造成计数率超过仪器上限，过小则会导致计数率过低影响测定结果的准确性。测定时间应适中，对于计数率低的元素如硅，应适当延长测量时间，保证有较低的理论LLD（检测下限），测量时间过长易因X射线长时间照射引起样片发热，导致测定结果的不稳定性。结合各方面因素最终确定仪器工作参数列于表4。

表4 仪器工作参数选择试验

元素	Fe	Mn	Si	Ca	W	Hf
分析线	K <sub>α</sub>	K <sub>α</sub>	K <sub>α</sub>	K <sub>α</sub>	L <sub>α</sub>	L <sub>α</sub>
2θ <sup>o</sup>	57.50	62.99	109.06	113.13	43.02	45.87
晶体	LiF200	LiF200	PE002	LiF200	LiF200	LiF200
准直器/μm	300	300	300	300	150	300
电压/KV	60	60	25	30	60	60
电流/mA	55	60	160	120	55	60
测试时间	20	20	40	20	20	20

#### 1.2 熔剂选择试验

在高温熔融制备玻璃片时常用Li(Na)<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Li(Na)BO<sub>4</sub>作为熔剂，但Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>熔剂的粘度高，易润湿坩埚黏附在坩埚上，必须经常清洗坩埚。且采用Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>制备的试料片吸水性很强，不易保存且有可能增加了测定结果的不稳定性，故熔剂优先选用Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>和LiBO<sub>4</sub>。矿样类型的不同，偏硼酸锂与四硼酸锂混合熔剂的比例也存在差异性。不同配比的混合溶剂主要在于熔剂的酸碱性不一致。本试验选取各2份黑钨精矿标样GSB 04-3542-2019（W<sub>WO<sub>3</sub></sub> = 70.50%）、白钨精矿GSB 04-3546-2019（W<sub>WO<sub>3</sub></sub> = 66.02%），按试验步骤进行试验，观察3种不同熔剂配比下熔片效果以及三氧化钨含量的测定结果，试验结果见表5。

表5 熔剂选择试验

熔剂类别	样品	现象	WO <sub>3</sub> %
无水四硼酸锂	GSB 04-3542-2019	流体流动性好，试料体均匀，试样片边缘有小气泡	70.42、70.37
	GSB 04-3546-2019	流体流动性好，试料体均匀，试样片无小气泡	65.98、66.11
四硼酸锂：偏硼酸锂=67:33	GSB 04-3542-2019	流体流动性好，试料体均匀，试样片无小气泡	70.52、70.48

	GSB 04-3546-2019	流体流动性好，试料体均匀，试样片无小气泡	66.05、65.99
四硼酸锂：偏硼酸锂=12:22	GSB 04-3542-2019	流体流动性好，试料片均匀，试样片边缘和中间有小气泡	70.41、70.55
	GSB 04-3546-2019	流体流动性好，试料片均匀，无气泡	65.94、66.06

由表 5 可知 3 种熔剂只有四硼酸锂：偏硼酸锂=67:33 熔片效果最佳，三氧化钨的测定结果表明不同的熔剂配比对其结果影响不大，然而文献表明，当熔片有气泡时对二氧化硅的影响较为明显。为保证各元素测定结果的稳定性和准确性，本试验选择熔剂为四硼酸锂：偏硼酸锂=67:33。

### 2.3 熔剂和试样稀释比试验

熔剂、试样稀释比过大或过小均影响试样玻璃片的制备，当熔剂、试样稀释比过小时，会导致熔融玻璃片过于粘稠，不利于熔剂与试样的充分混匀，亦不利于坩埚内的熔体倒入铸模；当稀释比过大，待测元素尤其是硅的计数率大幅降低，影响检测结果。试样的称样量参考 GB/T 6150.1-2023 称取 0.5000g，按照试验步骤，改变四硼酸锂：偏硼酸锂=67:33 的加入量以确定熔剂、试料最佳稀释比，试验结果见表 6。

表 6 熔剂、试样稀释比选择试验

试样	混合熔剂加入量/g	现象
GSB04-3542-2019	5.0000	熔融后熔体黏稠，流动性差，试料片偏薄
GSB 04-3546-2019		熔融后熔体黏稠，流动性差，试料片偏薄
GSB 04-3542-2019	6.0000	熔融后熔体流动性较好，试料片均匀、厚度适中
GSB 04-3546-2019		熔融后熔体流动性较好，试料片均匀、厚度适中
GSB 04-3542-2019	7.0000	熔融后熔体流动性好，试料片均匀、厚度适中
GSB 04-3546-2019		熔融后熔体流动性较好，试料片均匀、厚度适中
GSB 04-3542-2019	8.0000	熔融后熔体流动性较好，试料片均匀、厚度偏厚
GSB 04-3546-2019		熔融后熔体流动性较好，试料片均匀、厚度偏厚

通过观察加入不同质量的混合溶剂（四硼酸锂：偏硼酸锂=67:33）熔融出炉后的现象以及试料片均匀度和厚薄度，当加入 7.0000 g 熔剂时，熔片效果较好。最终选择试样称样量为 0.5000 g，四硼酸锂/偏硼酸锂（67:33）熔剂称取量为 7.0000 g。

### 2.4 内标元素及用量选择试验

钨作为钨精矿中的最重要检测项目，SN/T 3012-2011 —《钨精矿中三氧化钨含量的测定 X 射线荧光光谱法》采用的内标元素为钽，然而钽属于钨精矿中的伴生元素，根据调研，部分黑钨精矿中的钽最高可达 2%~3%，若采用钽做内标会导致测试结果偏低。钨精矿中的钨含量极低可忽略不计，是作为本方法的较理想内标元素。氧化钨常用来作内标物质，但价格相对较贵，在满足仪器计数率的前提下，为控制成本尽可能减少氧化钨的称样量。选取氧化钨称样量分别为 0.1000 g, 0.1250 g, 0.1500 g, 0.2000 g，按照试验方法熔融黑钨精矿标样(GSB 04-3542-2019)来检查 X 射线荧光光谱仪上钨元素对应角度的计数率，氧化钨称样量在 0.1000 g 时就有较高的计数率，而当氧化钨称样量在 0.2000 g 时，计数率超过仪器检测上限。综合考虑确定称取 0.1000 g 氧化钨作为内标物质。

### 2.5 氧化剂选择及用量试验

部分钨精矿成分较复杂，采用高温熔片法溶解试样可能存在腐蚀铂-黄坩埚的风险。如高含量的硫易与铂发生反应，以及部分金属元素如铜含量高时，易造成熔片难脱模甚至开裂；金属钨和铁等易与铂形成合金。选择合适氧化剂将腐蚀坩埚的物质转化成氧化物，可大大降低对坩埚的腐

蚀。常用的氧化剂有硝酸铵、硝酸锂、硝酸钾、硝酸钠等，因钾、钠元素在试料片相当于引入了其它杂质元素，故选择硝酸铵和硝酸锂较为适宜，然而硝酸铵属于管制试剂，采购较为困难，因此本试验选择硝酸锂作为氧化剂。若直接称取硝酸锂，首先固体不利于与试样充分接触，其次硝酸锂吸湿性强易粘附试样和熔剂。将硝酸锂配制成一定浓度的溶液更有助于试样的氧化。本试验各称取 2 份钨精矿 GSB 04-3542-2019 ( $W_{\text{WO}_3} = 70.50\%$ ) 试料进行试验，其他试验步骤保持不变，选择硝酸锂溶液浓度为 220 g/L，分别加入 0 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL 硝酸锂溶液 (220 g/L)，探究硝酸锂溶液 (220 g/L) 的最佳用量 (资料显示硝酸锂温度超 600 °C 时分解出具有氧化性物质二氧化氮和氧气)，试验结果见表 7。

表 7 氧化剂用量选择试验

硝酸锂加入量/mL	现象	WO <sub>3</sub> 测试值/%
0	试料片出现轻微粘附坩埚现象	70.33、70.40
0.5	部分试料未滴加到硝酸锂溶液，且制备的试料片均匀完整，坩埚未发现被腐蚀	70.39、70.41
1.0	试料能完全滴加到硝酸锂溶液，且制备的试料片均匀完整，坩埚未发现被腐蚀	70.54、70.46
2.0	试料能完全滴加到硝酸锂溶液，且制备的试料片均匀完整，坩埚未发现被腐蚀	70.35、70.45

表 7 结果表明硝酸锂溶液 (220 g/L) 加入量对测定结果虽无明显影响，但可以有效降低坩埚的腐蚀，加入 1.0 mL 以上硝酸锂溶液 (220 g/L) 可完全覆盖试料。因此确定选择 1.0 mL 硝酸锂溶液 (220 g/L) 作为氧化剂。

## 2.6 氧化时间选择试验

本试验各称取 1 份钨精矿 GSB 04-3542-2019 ( $W_{\text{WO}_3} = 70.50\%$ ) 试料进行试验，氧化时间分别为 0 min、5 min、10 min、15 min、20 min 其他试验步骤保持不变，观察氧化时间对熔片效果和三氧化钨测定结果的影响，试验结果见表 8。

表 8 氧化剂用量选择试验

氧化时间/mL	现象	WO <sub>3</sub> 测试值/%
0	试料片出现轻微粘附坩埚现象	70.42
5	制备的试料片均匀完整，坩埚未发现被腐蚀	70.37
10	制备的试料片均匀完整，坩埚未发现被腐蚀	70.53
15	制备的试料片均匀完整，坩埚未发现被腐蚀	70.44
20	制备的试料片均匀完整，坩埚未发现被腐蚀	70.46

表 8 结果表明氧化时间的长短对测定结果无明显影响，但对试样进行预氧化处理可明显有效避免试样对坩埚的腐蚀。综合考虑氧化时间为 10 min，若试样中具有易腐蚀坩埚的化合物可适当增加氧化时间。

## 2.7 熔融温度选择试验

熔融温度过低会导致试样熔解不完全或不均匀，熔融温度过高会降低坩埚的使命寿命。设计只改变熔融 GSB 04-3542-2019 ( $W_{\text{WO}_3} = 70.50\%$ )、GSB 04-3546-2019 ( $W_{\text{WO}_3} = 66.02\%$ ) 试样的温度为 1000 °C、1050 °C、1100 °C、1150 °C、1200 °C，通过观察熔融现象和三氧化钨测定结果确定最佳熔融温度，试验结果见表 9。

表 9 熔融温度选择试验

试样	熔融温度/°C	现象	WO <sub>3</sub> 测试值/%
GSB 04-3542-2019	1000	熔体粘稠，流动性差，脱模后试料片不均匀，里	73.55



试样	熔融温度/°C	现象	WO <sub>3</sub> 测试值/%
GSB 04-3546-2019		面有明显不熔物	66.42
		熔体粘稠，流动性差，脱模后试料片不均匀，里面有轻微不熔物	
GSB 04-3542-2019	1050	熔体粘稠，流动性差，脱模后试料片不均匀，里面有轻微不熔物	71.03
GSB 04-3546-2019		熔体粘稠，流动性差，里面无不熔物	66.21
GSB 04-3542-2019	1100	熔体流动性较好，脱模后无不熔物	70.34
GSB 04-3546-2019		熔体流动性较好，脱模后无不熔物	66.04
GSB 04-3542-2019	1150	熔体流动性较好，脱模后无不熔物	70.54
GSB 04-3546-2019		熔体流动性较好，脱模后无不熔物	65.99
GSB 04-3542-2019	1200	熔体流动性较好，脱模后无不熔物	70.55
GSB 04-3546-2019		熔体流动性较好，脱模后无不熔物	66.05

表 9 结果表明当温度在 1000℃和 1050℃时，熔体粘稠且流动性差，WO<sub>3</sub>测试结果则表明试料熔融不均匀。当温度在 1100℃或以上时，熔体流动性较好，脱模后无不熔物，WO<sub>3</sub>测试结果接近标识值。综合考虑选择熔融温度为 1150℃~1200℃。

## 2.8 熔融时间选择试验

熔融时间过短同样会导致试样溶解不均匀，熔融时间过长则不利于经济和效率成本的控制，同时不易脱模。只改变熔融试样的时间为 5 min、10 min、15 min、20 min，因黑钨精矿相较白钨精矿需要更长熔融时间，通过熔融黑钨精矿 GSB 04-3542-2019 ( $W_{\text{WO}_3} = 70.50\%$ ) 现象和三氧化钨测定结果确定最佳熔融时间，试验结果见表 10。

表 10 熔融时间选择试验

熔融时间/min	现象	WO <sub>3</sub> 测试值/%
5	熔体流动性差，里面无不熔物	70.10
5+5	熔体流动性好，里面无不熔物	70.48
10	熔体流动性好，里面无不熔物	70.59
15	熔体流动性好，里面无不熔物	70.52
20	熔体流动性好，里面无不熔物	70.57

表 10 结果表明当熔融时间为 5 min 时，熔体流动性差，WO<sub>3</sub>测试结果表明试料熔融不均匀，将此试料片重新加脱模剂再熔融 5 min，测试结果与标识值很吻合；当熔融时间在 10 min 或以上时，熔体流动性较好且 WO<sub>3</sub>测试结果与标识值很吻合。综合考虑选择熔融时间为 10 min。

## 2.9 脱模剂选择试验

在熔融制样的过程中最常用的脱模剂有碘化铵、溴化铵，溴化锂等，碘化铵在高温下容易挥发，导致脱模效果不稳定；溴化锂则比溴化铵具有更高的热稳定性，因此选择溴化锂作为脱模剂。由于溴化锂有较强的吸水性，将其配制成浓度为 400 g/L 的溴化锂溶液，改变溴化锂溶液 (400 g/L) 加入量：分别为 0 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.5 mL，通过熔融黑钨精矿 GSB 04-3542-2019 ( $W_{\text{WO}_3} = 70.50\%$ ) 现象和三氧化钨测定结果确定溴化锂溶液 (400 g/L) 的最佳用量，试验结果见表 11。

表 11 脱模剂选择试验

硝酸锂溶液加入量/mL	现象	WO <sub>3</sub> 测试值/%
0	不易脱模，坩埚底部有附着物	70.42
0.1	易脱模，试料片完好	70.53
0.2	易脱模，试料片完好	70.45
0.5	易脱模，试料片中间有微小气泡	70.36

表 11 结果表明当不加入脱模剂时，试料片容易粘附污染坩埚，溴化锂溶液（400 g/L）加入量为 0.5 mL 时，试料片中间有气泡。综合考虑选择脱模剂为 0.1 mL 的溴化锂溶液（400 g/L）。

## 2.10 杂质元素干扰试验

常用于钨精矿中三氧化钨含量测定的方法主要有 GB/T 6150.1-2023（适用于磷、钼小于 0.3% 的钨精矿）、GB/T 26019-2010（适用于磷、锡小于 2%，钛小于 1%），SN/T 3012-2011（内标元素为钽），以上方法均不同程度地受到诸多杂质元素的干扰。按表 11 分别称取 0.0250 g 的三氧化钼、0.0250 g 五氧化二钽、0.0250 g 五氧化二铌、0.0250 g 二氧化锡、0.0250 g 二氧化钛，加入到黑钨精矿 GSB 04-3542-2019 或 0.2500 g 高纯三氧化钨（99.99%）、0.0500 g 碳酸钙（99.99%）、0.0250 g 三氧化二铁（99.99%）、0.0250 g 二氧化硅（99.99%）、二氧化锰（99.99%）中，按照试验步骤测定混合后的各项含量，验证杂质元素的干扰情况，试验结果见表 12。

表 12 杂质元素干扰试验

杂质加入量	标样或高纯氧化物	WO <sub>3</sub> 测值 %	Fe 测试值 %	Mn 测试值 %	Ca 测试值 %	SiO <sub>2</sub> 测试值 %
/	0.5000 g GSB 04-3542-2019	70.58	6.50	6.04	5.15	1.98
MoO <sub>3</sub> 、Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 、 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 、SnO <sub>2</sub> 、TiO <sub>2</sub> 各 0.0250 g	0.2500 g GSB 04-3542-2019	35.36	3.21	2.98	2.61	1.05
MoO <sub>3</sub> 、Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 、 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 、SnO <sub>2</sub> 、TiO <sub>2</sub> 各 0.0250 g	0.2500 g WO <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、 MnO <sub>2</sub> 、SiO <sub>2</sub> 各 0.0250 g, 0.0500 g CaCO <sub>3</sub> 、	50.08	3.51	3.16	3.92	5.09

表 12 结果显示当加入钼、钽、铌、锡、钛等元素的氧化物时，WO<sub>3</sub>、Fe、Mn、Ca、SiO<sub>2</sub> 的测定值无明显影响，表明上述杂质元素对检测元素的测定没有干扰。

## 2.11 精密度试验

表 13 精密度试验（WO<sub>3</sub>）

测定次数	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
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）



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

表 17 精密度试验 (Ca)

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

## 2.12 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 $CD'$ ( $\mu_0$ 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： $\delta E$  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家标准。 $U$  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	$\frac{ X_{max}-\mu }{\sigma}$	推荐 $\Delta$	CD'	结论

### 3. 重复性限和再现性限计算

试验对共计 8 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

本标准方法标准，不是通用性的安全规范或标准，只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

