

团体标准

T/CNIA XXXX. 1-202X

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—
Spectrophotometry

(审定稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

中国有色金属工业协会
中国有色金属学会

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：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、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。

本文件主要起草人：祁玉静、蒯丽君、刘春峰、张碧兰、蔡杏杏、罗燕生、施宏娟、胡韬、郭丽丽、王翔、叶晨、刘珊珊、陈瑞杨、袁嫣、侯贵琼。

引 言

钨钼铋锡多金属矿是指主组分含钨、钼、铋、锡、萤石中两种或以上的多金属矿石原料，以其作为主要的原材料生产钨精矿、钼精矿、铁精矿、硫精矿、铋精矿、萤石精矿等。T/CNIA XXXX旨在通过实验研究建立一套完整、切实可行、且适用于钨钼铋锡多金属矿综合利用、工艺参考和贸易需求的化学成分分析的方法标准。限于文件篇幅、使用需求、适用范围以及各分析方法之间的技术独立性等原因，T/CNIA XXXX 由 8 部分组成。

- 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。

本文件可以促进我国钨钼铋锡多金属矿检测技术的进步，保证从业人员在贸易、生产、应用、科研、检测过程中有标准可依。

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，适用于钨钼铋锡萤石矿石、钨钼铋锡矿石、钨钼铋矿石、钨锡铋矿石、钼铋矿石、钨锡矿石、钨铋矿石、白钨萤石矿石等多种钨钼铋锡多金属矿。本标准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%~2.50%。

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，计算钨含量。

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，GB/T 6682，二级纯度。

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 ($\rho=1.19\text{ g/mL}$)。

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 (15 g/L)：移取 10 mL 三氯化钛溶液 (150 g/L)，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)：称取 8 g 氯化亚锡于盛有 10 mL 盐酸 (4.5) 的烧杯中加热溶解，冷却至室温，用盐酸 (2:1) 稀释至 1 L，混匀。现用现配。

5.12 钨标准溶液：称取0.1262 g三氧化钨（ $w \geq 99.99\%$ ），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 μ g钨。或市售有证标准溶液。

6 仪器

6.1 分光光度计

7 样品

7.1 试样粒度应不大于 74 μ m。

7.2 试样应在 105 $^{\circ}$ C \pm 5 $^{\circ}$ C烘干 2h 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

ww/%	试料量 g	分取体积 mL
0.030~0.50	0.50	20.00
>0.50~1.00	0.50	10.00
>1.00~2.50	0.20	10.00

8.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.4 测定

8.4.1 将试料置于预先盛有熔剂的高铝坩埚 30 mL（或铁坩埚）中，加入 3 g 过氧化钠（5.2）和 1g 无水碳酸钠（5.3）用玻璃棒搅匀，上面在覆盖 1g 过氧化钠（5.2），将坩埚放入 750 $^{\circ}$ C马弗炉中，熔融至内熔物呈樱红透明，取出稍冷。

8.4.2 将坩埚置于预先盛有 1 g 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 10.00 mL~20.00 mL 试液，用移液管移取氢氧化钠溶液（5.6）（不足 20 mL 用氢氧化钠溶液（5.6）补足）于 50 mL 容量瓶中，准确加入 2.5 mL 硫氰酸钾溶液（5.7）、5 mL 盐酸（5.5）冷却、1 mL 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。以钨含量为横坐标，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）。

计算结果表示至小数点后两位，小于 0.10% 时，表示至小数点后三位，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

$w_w/\%$	0.025	0.12	0.35	0.93	1.47	2.06
$r/\%$	0.005	0.02	0.030	0.058	0.11	0.11

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

$w_w/\%$	0.025	0.12	0.35	0.93	1.47	2.06
$R/\%$	0.006	0.03	0.031	0.072	0.14	0.28

11 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面内容：

- 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 8 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 钨精密度试验原始结果

实验室	水平	ww/%						
		1	2	3	4	5	6	7
1	1	0.025	0.023	0.026	0.024	0.025	0.022	0.021
	2	0.11	0.12	0.13	0.12	0.11	0.12	0.11
	3	0.37	0.35	0.34	0.36	0.34	0.36	0.34
	4	0.93	0.94	0.97	0.89	0.91	0.93	0.94
	5	1.41	1.45	1.50	1.54	1.48	1.41	1.45
	6	2.02	2.08	2.07	2.13	2.01	2.09	2.14
2	1	0.023	0.029	0.028	0.025	0.025	0.03	0.026
	2	0.11	0.10	0.11	0.13	0.12	0.13	0.12
	3	0.36	0.34	0.34	0.36	0.36	0.36	0.34
	4	0.97	0.94	0.91	0.95	0.96	0.92	0.96
	5	1.55	1.45	1.47	1.52	1.50	1.46	1.45
	6	2.15	2.07	2.16	2.09	2.08	2.12	2.10
3	1	0.026	0.024	0.024	0.024	0.026	0.024	0.025
	2	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12	0.11
	3	0.37	0.36	0.35	0.34	0.35	0.36	0.37
	4	0.97	0.99	0.96	0.89	0.95	0.96	0.94
	5	1.36	1.42	1.48	1.50	1.44	1.46	1.38
	6	2.06	2.03	2.10	2.07	2.16	2.08	2.09
4	1	0.026	0.024	0.024	0.023	0.023	0.025	0.025
	2	0.13	0.11	0.11	0.12	0.12	0.11	0.13
	3	0.35	0.35	0.36	0.36	0.35	0.36	0.35
	4	0.92	0.91	0.93	0.94	0.94	0.94	0.92
	5	1.54	1.50	1.58	1.55	1.55	1.53	1.58
	6	2.12	2.17	2.11	2.14	2.18	2.18	2.13
5	1	0.025	0.027	0.026	0.025	0.024	0.026	0.026
	2	0.12	0.11	0.12	0.13	0.13	0.13	0.12
	3	0.36	0.36	0.35	0.36	0.35	0.33	0.36
	4	0.95	0.92	0.94	0.93	0.90	0.92	0.91
	5	1.48	1.47	1.49	1.47	1.54	1.46	1.48

	6	2.12	2.15	2.1	2.12	2.13	2.12	2.10
6	1	0.028	0.028	0.026	0.028	0.026	0.026	0.028
	2	0.11	0.10	0.11	0.12	0.10	0.10	0.098
	3	0.36	0.36	0.36	0.36	0.37	0.36	0.37
	4	0.97	0.97	0.97	0.99	0.97	0.97	0.98
	5	1.43	1.43	1.46	1.52	1.52	1.51	1.48
	6	1.99	1.96	1.87	1.86	1.87	1.91	1.93
7	1	0.026	0.022	0.026	0.024	0.025	0.023	0.025
	2	0.12	0.11	0.11	0.13	0.12	0.12	0.13
	3	0.36	0.37	0.33	0.37	0.34	0.34	0.35
	4	0.93	0.96	0.95	0.91	0.97	0.94	0.93
	5	1.51	1.52	1.50	1.53	1.52	1.46	1.53
	6	2.13	2.16	2.08	2.06	2.11	2.08	2.04
8	1	0.027	0.025	0.029	0.026	0.029	0.03	0.023
	2	0.13	0.11	0.13	0.13	0.12	0.11	0.13
	3	0.32	0.35	0.35	0.34	0.36	0.33	0.36
	4	0.94	0.95	0.91	0.91	0.90	0.94	0.93
	5	1.37	1.32	1.37	1.33	1.36	1.37	1.39
	6	1.89	1.91	1.90	1.87	1.91	1.97	1.96
