

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

(审定稿)

北矿检测技术股份有限公司

2025.03

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

1) 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起草。

2) 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，它是冶炼/回收钨、钼、铋、萤石、铁、硫等产品的重要原料之一。研制钨钼铋锡多金属矿系列化学分析方法，在原矿交易、工艺条件控制、金属平衡结算等方面尤显重要。

我国钨钼铋锡多金属矿分布广泛。湖南柿竹园以钨、钼、铋为主矿种，钨、铋、萤石规模之巨大，世界第一；甘肃小柳沟钼铋或钨钼铋相对富集，小柳沟钨、贵山钨钼、祁宝铜钨、世纪铜钨，储量居亚洲第三；广西珊瑚钨锡矿是我国重要的钨锡矿区；广东云浮大金山钨锡 8 万吨以上储量；云南个旧共生、伴生有 18 种有用矿产，其中铜、铅、锌、钨、银、萤石、硫、砷均有大型矿床分布；云南都龙矿区除锡、铜、钨、铅、铟外，同时还伴生有银、镓、锗、钼、金、铁、硫、砷等 20 余种元素。此外在新疆沙琅、陕西镇安、新疆祖鲁洪等地亦有钨锡铋的重要矿床。其他一些多金属矿，如内蒙古白音查干多金属矿，存在相当部分的萤石化和电气石化。

我国钨矿床大部分伴生萤石、方解石和白云石等矿物。将钨矿中萤石分离技术难点是萤石与其它含钙脉矿石的分离技术。在白钨矿或混合钨矿浮选中，一般采用“先浮选硫化矿，再浮钨，最后浮选回收萤石”的技术路线。对于白钨矿-萤石-方解石型钨矿床或多金属矿床，由于含钙矿物可浮性相近，前段作业通常会加入大量抑制剂防止萤石、方解石上浮，在白钨矿浮选完成后，尾矿中还含有大量方解石、石英、石榴石等钙脉矿物，这就使得尾矿中萤石的回收较为困难。某些矿山通过对钨尾矿采用“强磁-浮选-脱硅”新工艺或添加特效抑制剂和捕收剂等药剂，提高钨的回收率。但需提前得到原矿或尾矿中钨含量，以此选择合适工艺进

行萤石的浮选。

钨钼铋锡多金属矿在生产和贸易中较为关注的检测项目。目前钨钼铋锡萤石矿石、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、白钨萤石矿石等复杂钨钼铋锡多金属矿无此类钨含量的标准分析方法。本团体标准《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》旨在建立钨钼铋锡多金属矿中钨含量范围为0.030%~2.50%的标准方法。

3) 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、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单位，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、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担任试验验证的二验单位，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、分析检测技术和仪器研发等工作。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多金属矿矿区关企业进行沟通，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：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。

各起草单位和人员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	北矿检测技术股份有限公司（起草）	祁玉静、蒯丽君、刘春峰	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）	张碧兰、胡韬	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）	蔡杏杏 郭丽丽 刘珊珊	参与标准起草、提供相关的验证数据
4	赣州冶研所检测技术服务有限公司（一验）	罗燕生、王翔	参与标准起草、提供相关的验证数据
5	昆明冶金研究院有限公司（一验）	施宏娟、叶晨	参与标准起草、提供相关的验证数据
7	中国检验认证集团广东有限公司（二验）	陈瑞杨	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）	袁嫣	精密度验证，对标准文本提出修改意见和建议
	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）	侯贵琼	精密度验证，对标准文本提出修改意见和建议

4) 主要工作过程

1 预研阶段

2021 年 10 月~2023 年 10 月，北矿检测技术股份有限公司以网络和现场调研等方式，分别向湖南柿竹园、新疆沙珑、陕西镇安、新疆祖鲁洪、内蒙古白音查干等地调研了钨钼铋锡多金属矿当前和预期检测的需求，同时对长沙矿院等同行实验室就钨含量的测定方法进行技术调研和材料整理。

2 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提交了《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》团体标准项目建议书、项目申报书、标准草案等立项申请材料，经过分标委委员的讨论，同意该项标准的立项。根据 2024 年 2 月 5 日，中国有色金属工业协会《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

钨钼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》项目由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口，计划编号为 2024-008-T/CNIA，项目周期 18 个月，完成年限为 2025 年。

3. 起草阶段

3.1 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《钨钼钽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。本项目起草单位：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、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；二验单位：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。

3.2 样品收集及试验研究

2023 年 10 月~2 月，编制组查阅和收集相关文献资料，对《钨矿石、钼矿石化学分析方法》、《锡矿石化学分析方法》、《铋矿石化学分析方法》等相关标准进行比对，初步确定复杂钨钼钽锡多金属矿中钨分析方法技术路线。2024 年 3 月底，并委托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钽锡多金属矿的使用和应用情况，开展多种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，从中选择了 6 个水平的梯度样品。

2024 年 4 月~6 月，北矿检测技术股份有限公司组织技术人员成立了标准编制组，制定了该标准方法的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。开展试验研究工作，主要包括样品溶解方法的选择、碱熔温度的选择、酸度试验、钼和铋对测定结果的干扰、乙二胺四乙酸二钠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。形成《钨钼钽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》的试验报告、标准文本讨论稿。

3.3 讨论稿和编制说明

2024 年 5 月底，北矿检测技术股份有限公司将标准文本讨论稿、试验报告和样品同步分发至各验证单位，各单位开展验证工作。

2024 年 7 月，北矿检测技术股份有限公司将验证单位返回的数据、验证报告进行收集整理、汇总和统计，并根据各验证单位反馈情况，优化了试验，确定了讨论版的试验报告和标准文本。

2024 年 7 月 24 日至 27 日，全国有色金属标准化技术委员会在山西省大同市召开《钨钼钽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》讨论会。会议对标准讨论稿、试验报告及验证报告进行分析和讨论，并安排了标准研究的后续工作。

参会专家对该项团体标准正文和试验报告进行讨论，主要提出 3 类修改意见：（1）建议将测试上限调整为 2.50 %；（2）修改文字描述；（3）完善干扰条件试验等等。

4. 预审阶段

2024 年 8 月~10 月编制组结合讨论会各位专家的意见和建议，展开试验条件补充与标准文本格式修改的工作，试验报告主要有：（1）增加钨钼铋锡多金属矿主伴生矿物的描述；（2）补充铁坩埚和高铝坩埚对照试验。标准文本主要有：（1）修改正文中氯化亚锡溶液的描述；（2）修改正文中钨标准溶液或“或市售有证标准溶液”的表述。

2024 年 10 月中旬再次将修改后试验报告发送至验证单位进行验证工作。10 月~11 月，收集验证报告和意见反馈，汇总实验数据，撰写编制报告，形成预审稿。11 月中旬收集 8 家非验证单位意见，形成征求意见汇总表。

2024 年 11 月 20 日~23 日，在海口市召开标准工作会议，入会专家对该项团体标准进行预审，提出 3 条修改意见，主要有：（1）完善编制说明中项目背景介绍、增加各家验证单位的验证结论与建议；（2）标准正文的格式。

2024 年 12 月~2025 年 1 月，按照预审会的建议，对预审稿、编制说明进一步修改和完善，形成审定稿。12 月中旬再次收集 8 家非验证单位意见，形成征求意见汇总表。

5. 审查阶段

.....

6. 报批阶段

.....

二、标准编制原则

1) 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 20001.4-201《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。

2) 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

1) 标准的主要内容、确定的依据

1. 测定方法

将粒径不大于 $74\ \mu\text{m}$ 的试料在 $105\ \text{℃} \pm 5\ \text{℃}$ 烘干 2 h、置于干燥器中冷却至室温，称取 0.2 g 和 0.5 g 置于 250 mL 烧杯。

结合样品前处理研究，确定采用无水碳酸钠-过氧化钠高温熔融，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 $\text{W}6+$ 还原为 $\text{W}5+$ ，控制最佳酸度和时间，从而获得稳定的络合物，提高了分析结果的稳定。

2. 测定范围

根据钨钼铋锡多金属矿中钨赋存情况，并结合实际应用，确定该方法钨含量测定范围： $0.030\% \sim 2.50\%$ 。

2) 主要试验和验证情况分析

1、样品的熔融

1.1 试料熔剂的选择

(1) 试料熔剂的选择

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 3#，熔融现象见表 2。

表 2 不同熔剂熔融状态试验

熔剂	熔融状态
过氧化钠	熔物呈樱红透明
无水碳酸钠-过氧化钠	

从表 2 可以看出上述两种熔剂都可以将该样品分解完全。

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验证结论为“熔物呈樱红透明”，起草单位与一验单位结论一致。

(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 3#，分别采用过氧化钠和混合熔剂熔融，使用电感耦合等离子体-原子发射光谱仪 (ICP-AES) 测定滤液中残留的杂质元素含量，实验结果见表 3。

表 3 滤液中残留杂质元素测定结果

元素	样品总含量/%	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

从上表可以看出：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。

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验证结论为“无水碳酸钠-过氧化钠混合熔剂”，起草单位与一验单位结论一致。

1.2 无水碳酸钠-过氧化钠配比试验

选取 3#样品，按照试验步骤进行不同混合熔剂配比的试验，当熔剂配比分别为无水碳酸钠-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）时，熔融的样品均呈樱红透明，测定值均为 0.34%，最终选用无水碳酸钠-过氧化钠混合熔剂比例为 1：3。

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验证结论为“与3#测定值接近”，起草单位与一验单位结论一致。

1.3 试料熔融温度试验

本方法采用无水碳酸钠-过氧化钠混合熔剂，选取 3#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 4。

表 4 熔融温度的实验

熔融温度/℃	600	650	700	750	800
熔融效果	熔物熔融不完全	熔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
3#测定值/%	--	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 3、表 4、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。

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验证结论为“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”，起草单位与一验单位结论一致。

1.4 熔融坩埚的选择

分别称取 3#和 6#样品 0.5 g、0.2 g，将其分别置于高铝坩埚和铁坩埚内，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，测定结果见表 5。

表 5 坩埚对照实验

样品编号	高铝坩埚	铁坩埚
3#测定值/%	0.35	0.36
6#测定值/%	2.11	2.08

从上表可以看出，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。本方法两类坩埚均可使用。

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验证结论为“两类坩埚均可以使用”，起草单位与一验单位结论一致。

2. 乙二胺四乙酸二钠盐加入量

称取样品 2# 0.5 g，浸取时依次分别加入 0.0 g、0.5 g、1.0 g、1.5 g、2 g 乙二胺四乙酸二钠（4.4），进行测定，结果见表 6。

表 6 乙二胺四乙酸二钠用量实验

乙二胺四乙酸二钠/g	0.0	0.5	0.9	1.0	1.5	2.0
测定结果/%	0.19	0.16	0.12	0.12	0.11	0.12

从上表可以看出，不加入和加入 0.5 g 的乙二胺四乙酸二钠，测定结果均不稳定。加入 0.9 g~2.0 g 乙二胺四乙酸二钠，测定结果稳定。因此本方法乙二胺四乙酸二钠加入量为 1 g。

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验证结论为“乙二胺四乙酸二钠加入量为 1 g”，起草单位与一验单位结论一致。

3. 酸度试验

移取钨量 50.00 μg 、钨量 500.00 μg 、10.00 mL 样品 6#试液于三组 50 mL 容量瓶中，按照下表用移液管准确量取氢氧化钠溶液（4.6）于各组容量瓶中，其余步骤按试验方法操作，测得钨量数据见表 7。

表 7 不同氢氧化钠溶液量试验数据

氢氧化钠 V/mL	5.0	10.0	15.0	19.0	20.0	25.0
W 50.00 $\mu\text{g}/\mu\text{g}$	50.82	48.82	50.82	49.82	49.82	49.82
W 500.00 $\mu\text{g}/\mu\text{g}$	463.82	490.82	499.82	--	500.82	498.82
样品 6#/%	2.11	2.13	2.08	--	2.00	--

由上表可以看出，当钨量为 50 μg 时，氢氧化钠体积在 5 mL~25 mL 测得钨量稳定；当钨量为 500 μg 时，氢氧化钠体积在 5 mL~10 mL 测得钨量偏低，在 10 mL~25 mL 测得钨量稳定。样品 6#按操作步骤分取体积 10 mL，加入不同体积的氢氧化钠溶液，测得钨量稳定。故实际样品中最大分取体积为 20 mL，因此本方法加入氢氧化钠需补足 20 mL。

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验证结论为“氢氧化钠需补足 20 mL”，起草单位与一验单位结论一致。

4. 显色条件的选择

4.1 硫氰酸钾加入量的选择

移取 200.00 μg 钨标准溶液，于一组 50 mL 容量瓶中，依次加入 1.5mL、2.0mL、2.5mL、3.0mL、3.5mL 硫氰酸钾溶液（4.7），测得钨量结果见表 8。

表 8 不同硫氰酸钾量实验数据

硫氰酸钾溶液 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
测定钨量/ μg	181.59	195.70	199.74	199.74	200.75

从上表可以看出，硫氰酸钾加入 1.5 mL 和 2.0 mL，钨的显色不完全，导致其测定结果偏低；硫氰酸钾用量在 2.0 mL~3.5 mL 之间，钨量数据稳定。因此，本方法硫氰酸钾溶液加入量为 2.5 mL。

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验证结论为“硫氰酸钾溶液加入量为 2.5 mL”，起草单位与一验单位结论一致。

4.2 三氯化铝加入量的选择

称取样品 2# 0.5 g 五份，在实验过程中依次加入 0.0 mL、0.5 mL、0.8 mL、1.0 mL、1.5 mL 三氯化铝溶液（4.8），测得钨量结果见表 9。

表 9 不同三氯化铝量实验数据

三氯化铝溶液 V/mL	0.0	0.5	0.8	1.0	1.5
测定结果/%	0.20	0.19	0.12	0.12	0.11

从上表可以看出,不加入和加入 0.5 mL 三氯化铝,钨测定结果不稳定;加入 0.8mL~1.5 mL,钨测定结果趋于平稳。因此,本方法三氯化铝加入量为 1.0 mL。

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验证结论为“三氯化铝加入量为 1.0 mL”,起草单位与一验单位结论一致。

4.3 三氯化钛加入量的选择

移取 200.00 μg 钨标准溶液,于一组 50 mL 容量瓶中,依次加入 0.5 mL、1.0 mL、1.2 mL、1.5 mL、2.0 mL、2.5 mL 的三氯化钛溶液(4.11),钨的测定结果见表 10。

表 10 不同三氯化钛量实验数据

三氯化钛溶液 V/mL	0.5	1.0	1.2	1.5	2.0	2.5
吸光度/A	0.193	0.197	0.206	0.205	0.204	0.206
测得钨量/ μg	191.68	195.71	204.78	203.77	202.76	204.78

从上表可以看出,加入 0.5 mL 和 1.00 mL 三氯化钛,测得钨含量偏低;加入 1.2 mL~2.5 mL,测得钨量稳定。因此,本方法三氯化钛溶液加入量为 1.5 mL。

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验证结论为“三氯化钛溶液加入量为 2.5 mL”,起草单位与一验单位结论一致。

5. 显色时间的选择

移取钨标准溶液 200.00 μg ,于一组 50 mL 容量瓶中,按测定步骤进行操作,以试剂空白作为参比,分别在 10min、20min、30min、40min、50min、60min 测得钨量结果见表 11。

表 11 不同显色时间 实验数据

显色时间/min	10	20	30	40	50	60
吸光度/A	0.178	0.186	0.203	0.201	0.202	0.202
测得钨量/ μg	176.56	184.62	201.76	199.74	200.87	200.75

由上表可以看出,显色时间小于 30 min 测得钨量偏低;在 30 min ~ 60 min 吸光度值趋于一致,测得钨量与标准加入量一致性好。因此,本方法显色时间为 30 min~60 min 之内。

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验证结论为“显色时间为 30 min~60 min 之内”,起草单位与一验单位结论一致。

6. 波长的选择

参考文献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 12。

表 12 比色波长的选择

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

由上表得到:在 400 nm~430 nm 之间 200.00 μg 钨量吸光度值无明显变化。采用这 5 个波长分别绘制五条钨标准曲线,其斜率在 0.000718~0.00114 之间,相关系数在 0.9989~0.9999 之间。结合本方法的测定范围,因此本方法测定波长为 420 nm。

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验证结论为“测定波长为420 nm”，起草单位与一验单位结论一致。

7. 标准曲线的绘制

分别移取 0 mL、0.5 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 钨标准溶液(4.12)，置于 50 mL 容量瓶中，准确加入氢氧化钠溶液(4.7)至总体积为 20 mL，按照试验步骤进行钨标准曲线绘制。数据见表 13。

表 13 标准曲线

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	0.000	0.055	0.103	0.201	0.301	0.399	0.499
相关系数: 0.9999							

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验证结论为“相关系数均在 0.999~0.9999 之间”，起草单位与一验单位结论一致。

8. 单元素干扰试验

钨钼铋锡多金属矿试样采用本方法前处理分离步骤，试液中主要含有钨、铜、铋、砷、铅、锌、锡等元素，其中与硫氰酸根显示的元素主要是钨和砷。故单元素干扰主要考虑钨和砷元素的干扰。

分别移取 200.00 μg 和 400.00 μg 钨量各四份于一组 50 mL 容量瓶中，按下表依次加入钨和砷单元素，按实验步骤，测得钨量结果见表 14。

表 14 单元素干扰实验

共存元素	加入量/ μg	标准加入 200.00 μg 钨的测定量/ μg	标准加入 400.00 μg 钨的测定量/ μg
Mo	240.00	207.80	406.39
As	300.00	199.74	402.36

从上表可知，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。

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验证结论为“其含量不超过表内含量时均不会对钨的测定产生干扰”，起草单位与一验单位结论一致。

9. 共存元素的影响

按照本方法熔融试样，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钨、铜、铋、砷、铅、锌、锡等元素。

研究各共存元素对 200.00 μg 和 400.00 μg 钨溶液测定干扰情况。钨量测定结果见表 15。

表 15 共存元素干扰实验

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

由上表得到，各共存元素存在的条件下对钨量的测定均无明显影响。

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验证结论为“各共存元素存在的条件下对钨量的测定均无明显影响”，起草单位与一验单位结论一致。

3) 准确度试验

分别称取样品 2# 0.5000 g、样品 5# 0.2000 g 各 3 份，准确加入不同含量的钨量，按实验步骤进行操作，测定结果见表 16。

表 16 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/%
2#	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。

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验证结论分别为“98.90%-99.24%、99.72%~101.01%、96.35%-99.52%和 95.77%~101.95%”，起草单位与一验单位结论一致。

4) 精密度试验

按照分析方法对六个试样进行独立 7 次试验，测得其结果见表 17。

表 17 精密度实验

样品编号	测定数据/%							平均值/%	标准偏差	RSD/%
1#	0.025	0.023	0.026	0.024	0.025	0.022	0.021	0.024	0.0018	7.59
2#	0.11	0.12	0.13	0.12	0.11	0.12	0.11	0.12	0.0076	6.45
3#	0.37	0.35	0.34	0.36	0.34	0.36	0.34	0.35	0.012	3.46
4#	0.93	0.94	0.97	0.89	0.91	0.93	0.94	0.93	0.025	2.71
5#	1.41	1.45	1.50	1.54	1.48	1.41	1.45	1.46	0.048	3.25
6#	2.02	2.08	2.07	2.13	2.01	2.09	2.14	2.08	0.050	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。

验证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 18）、洛阳栾川钼业集团有限公司（表 19）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 20）、昆明冶金研究院有限公司（表 21）、中国检验认证集团广东有限公司（表 22）、大冶有色设计研究院有限公司（表 23）、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司（表 24）。验证钨钼铋锡多金属矿中钨含量方法精密度良好，与起草单位结果一致。

表 18 精密度（湖南柿竹园有色金属有限责任公司一验）

样品编号	测定数据/%							平均值/%	标准偏差	RSD/%
1#	0.023	0.029	0.028	0.025	0.025	0.030	0.026	0.027	0.0021	7.79
2#	0.11	0.10	0.11	0.13	0.12	0.13	0.12	0.12	0.0093	8.09
3#	0.36	0.34	0.34	0.36	0.36	0.36	0.34	0.35	0.0098	2.79
4#	0.97	0.94	0.91	0.95	0.96	0.92	0.96	0.94	0.0237	2.53

5#	1.55	1.45	1.47	1.52	1.50	1.46	1.45	1.48	0.0367	2.49
6#	2.15	2.07	2.16	2.09	2.08	2.12	2.10	2.11	0.0304	1.44

表 19 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/%	标准偏差	RSD/%
1#	0.026	0.024	0.024	0.024	0.026	0.024	0.025	0.025	0.001	3.85
2#	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12	0.11	0.12	0.0049	4.17
3#	0.37	0.36	0.35	0.34	0.35	0.36	0.37	0.36	0.0111	3.12
4#	0.97	0.99	0.96	0.89	0.95	0.96	0.94	0.95	0.0313	3.29
5#	1.36	1.42	1.48	1.5	1.44	1.46	1.38	1.43	0.0513	3.57
6#	2.06	2.03	2.1	2.07	2.16	2.08	2.09	2.08	0.0404	1.94

表 20 精密度 (赣州冶研所检测技术有限公司一验)

样品编号	测定数据/%							平均值/%	标准偏差	RSD/%
1#	0.026	0.024	0.024	0.023	0.023	0.025	0.025	0.024	0.11	4.58
2#	0.13	0.11	0.11	0.12	0.12	0.11	0.13	0.12	0.9	7.59
3#	0.35	0.35	0.36	0.36	0.35	0.36	0.35	0.35	0.53	1.51
4#	0.92	0.91	0.93	0.94	0.94	0.94	0.92	0.93	1.21	1.31
5#	1.54	1.5	1.58	1.55	1.55	1.53	1.58	1.55	2.81	1.82
6#	2.12	2.17	2.11	2.14	2.18	2.18	2.13	2.14	2.93	1.36

表 21 精密度 (昆明冶金研究院有限公司一验)

样品编号	测定数据/%							平均值/%	标准偏差	RSD/%
1#	0.025	0.027	0.026	0.025	0.024	0.026	0.026	0.026	0.001	3.82
2#	0.12	0.11	0.12	0.13	0.13	0.13	0.12	0.12	0.0076	6.15
3#	0.36	0.36	0.35	0.36	0.35	0.33	0.36	0.35	0.011	3.15
4#	0.95	0.92	0.94	0.93	0.90	0.92	0.91	0.92	0.017	1.86
5#	1.48	1.47	1.49	1.47	1.54	1.46	1.48	1.48	0.026	1.78
6#	2.12	2.15	2.10	2.12	2.13	2.12	2.10	2.12	0.017	0.82

表 22 精密度 (中国检验认证集团广东有限公司二验)

样品编号	测定数据/%							平均值/%	标准偏差	RSD/%
1#	0.028	0.028	0.026	0.028	0.026	0.026	0.028	0.027	0.0011	3.94
2#	0.11	0.10	0.11	0.12	0.10	0.10	0.098	0.11	0.0081	7.72
3#	0.36	0.36	0.36	0.36	0.37	0.36	0.37	0.36	0.0049	1.34
4#	0.97	0.97	0.97	0.99	0.97	0.97	0.98	0.97	0.0079	0.81
5#	1.43	1.43	1.46	1.52	1.52	1.51	1.48	1.48	0.04	2.69
6#	1.99	1.96	1.87	1.86	1.87	1.91	1.93	1.91	0.050	2.61

表 23 精密度 (大冶有色设计研究院有限公司二验)

样品编号	测定数据/%							平均值/%	标准偏差	RSD/%
1#	0.026	0.022	0.026	0.024	0.025	0.023	0.025	0.024	0.0014	5.89
2#	0.12	0.11	0.11	0.13	0.12	0.12	0.13	0.12	0.0079	6.70
3#	0.36	0.37	0.33	0.37	0.34	0.34	0.35	0.35	0.014	3.86
4#	0.93	0.96	0.95	0.91	0.97	0.94	0.93	0.94	0.018	1.87
5#	1.51	1.52	1.50	1.53	1.52	1.46	1.53	1.51	0.022	1.46

6#	2.13	2.16	2.08	2.06	2.11	2.08	2.04	2.10	0.035	1.66
----	------	------	------	------	------	------	------	------	-------	------

表 24 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)

样品编号	测定数据/%							平均值/%	标准偏差	RSD/%
1#	0.027	0.025	0.029	0.026	0.029	0.030	0.023	0.027	0.0025	9.32
2#	0.13	0.11	0.13	0.13	0.12	0.11	0.13	0.12	0.0095	7.74
3#	0.32	0.35	0.35	0.34	0.36	0.33	0.36	0.34	0.015	1.86
4#	0.94	0.95	0.91	0.91	0.90	0.94	0.93	0.93	0.019	2.06
5#	1.37	1.32	1.37	1.33	1.36	1.37	1.39	1.36	0.025	1.82
6#	1.89	1.91	1.90	1.87	1.91	1.97	1.96	1.92	0.036	1.90

5) 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 25)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 26。

表 25 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	赣州冶研所检测技术服务有限公司(一验)
5	昆明冶金研究院有限公司(一验)
6	中国检验认证集团广东有限公司(二验)
7	大冶有色设计研究院有限公司(二验)
8	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)

表 26 重复性和再现性

w/%	0.025	0.12	0.35	0.93	1.47	2.06
r/%	0.0047	0.024	0.030	0.058	0.11	0.11
R/%	0.0058	0.027	0.031	0.072	0.14	0.28

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。

附件 A 精密度试验数据处理

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	0.025	0.11	0.37	0.93	1.41	2.02
	0.023	0.12	0.35	0.94	1.45	2.08
	0.026	0.13	0.34	0.97	1.50	2.07
	0.024	0.12	0.36	0.89	1.54	2.13
	0.025	0.11	0.34	0.91	1.48	2.01
	0.022	0.12	0.36	0.93	1.41	2.09
	0.021	0.11	0.34	0.94	1.45	2.14
平均值	0.024	0.12	0.35	0.93	1.46	2.08
s	0.0018	0.0076	0.012	0.025	0.048	0.050
2	0.023	0.11	0.36	0.97	1.55	2.15
	0.029	0.10	0.34	0.94	1.45	2.07
	0.028	0.11	0.34	0.91	1.47	2.16
	0.025	0.13	0.36	0.95	1.52	2.09
	0.025	0.12	0.36	0.96	1.50	2.08
	0.03	0.13	0.36	0.92	1.46	2.12
	0.026	0.12	0.34	0.96	1.45	2.10
平均值	0.027	0.12	0.35	0.94	1.48	2.11
s	0.0021	0.0093	0.0098	0.0237	0.0367	0.0304
3	0.026	0.12	0.37	0.97	1.36	2.06
	0.024	0.12	0.36	0.99	1.42	2.03
	0.024	0.11	0.35	0.96	1.48	2.10
	0.024	0.12	0.34	0.89	1.50	2.07
	0.026	0.12	0.35	0.95	1.44	2.16
	0.024	0.12	0.36	0.96	1.46	2.08
	0.025	0.11	0.37	0.94	1.38	2.09
平均值	0.025	0.12	0.36	0.95	1.43	2.08
s	0.001	0.0049	0.0111	0.0313	0.0513	0.0404
4	0.026	0.13	0.35	0.92	1.54	2.12
	0.024	0.11	0.35	0.91	1.50	2.17

	0.024	0.11	0.36	0.93	1.58	2.11
	0.023	0.12	0.36	0.94	1.55	2.14
	0.023	0.12	0.35	0.94	1.55	2.18
	0.025	0.11	0.36	0.94	1.53	2.18
	0.025	0.13	0.35	0.92	1.58	2.13
平均值	0.024	0.12	0.35	0.93	1.55	2.14
s	0.11	0.9	0.53	1.21	2.81	2.93
5	0.025	0.12	0.36	0.95	1.48	2.12
	0.027	0.11	0.36	0.92	1.47	2.15
	0.026	0.12	0.35	0.94	1.49	2.10
	0.025	0.13	0.36	0.93	1.47	2.12
	0.024	0.13	0.35	0.9	1.54	2.13
	0.026	0.13	0.33	0.92	1.46	2.12
平均值	0.026	0.12	0.35	0.92	1.48	2.12
s	0.001	0.0076	0.011	0.017	0.026	0.017
6	0.028	0.11	0.36	0.97	1.43	1.99
	0.028	0.10	0.36	0.97	1.43	1.96
	0.026	0.11	0.36	0.97	1.46	1.87
	0.028	0.12	0.36	0.99	1.52	1.86
	0.026	0.10	0.37	0.97	1.52	1.87
	0.026	0.10	0.36	0.97	1.51	1.91
平均值	0.027	0.11	0.36	0.97	1.48	1.91
s	0.0011	0.0081	0.0049	0.0079	0.04	0.05
7	0.026	0.12	0.36	0.93	1.51	2.13
	0.022	0.11	0.37	0.96	1.52	2.16
	0.026	0.11	0.33	0.95	1.50	2.08
	0.024	0.13	0.37	0.91	1.53	2.06
	0.025	0.12	0.34	0.97	1.52	2.11
	0.023	0.12	0.34	0.94	1.46	2.08
平均值	0.024	0.12	0.35	0.94	1.51	2.10
s	0.0014	0.0079	0.014	0.018	0.022	0.035
8	0.027	0.13	0.32	0.94	1.37	1.89
	0.025	0.11	0.35	0.95	1.32	1.91
	0.029	0.13	0.35	0.91	1.37	1.90
	0.026	0.13	0.34	0.91	1.33	1.87
	0.029	0.12	0.36	0.90	1.36	1.91
	0.030	0.11	0.33	0.94	1.37	1.97
平均值	0.027	0.13	0.36	0.93	1.39	1.96

平均值	0.027	0.12	0.34	0.93	1.36	1.92
s	0.0025	0.0095	0.015	0.019	0.025	0.036

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 5	水平 6
1	G _{max}	1.270	1.701	1.529	1.624	1.268
	G _{min}	1.508	0.945	0.941	1.113	1.355
2	G _{max}	1.368	1.155	0.802	1.155	1.662
	G _{min}	1.425	1.541	1.069	1.541	0.924
3	G _{max}	1.352	0.586	1.155	1.232	1.282
	G _{min}	0.751	1.464	1.541	1.961	1.449
4	G _{max}	1.541	1.270	1.069	0.941	1.169
	G _{min}	1.155	0.953	0.802	1.529	1.677
5	G _{max}	1.464	0.945	0.642	1.497	2.113
	G _{min}	1.610	1.701	2.054	1.413	0.921
6	G _{max}	0.802	1.790	1.464	1.997	1.042
	G _{min}	1.069	0.912	0.586	0.545	1.222
7	G _{max}	1.039	1.225	1.180	1.404	0.816
	G _{min}	1.606	1.225	1.362	1.544	2.041
8	G _{max}	1.192	0.751	1.039	1.277	1.268
	G _{min}	1.589	1.352	1.606	1.352	1.556
G _{0.01} =2.139; G _{0.05} =2.020 (n=7)						

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
S _{max}	0.00252	0.01113	0.0157	0.0313	0.0513	0.0499
S _{max} 来源实验室	8	2	7	3	1	6
C	0.2830	0.2186	0.2385	0.2893	0.2465	0.2077
C 临界值	0.3932 (1%)、0.3362 (5%) (其中 m=8, n=7)					

柯克伦检验显示,所有数据均为等精度。

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	0.0254	0.118	0.353	0.940	1.470	2.058

均值的标准差	0.0013	0.0055	0.0053	0.017	0.056	0.091
最大均值	0.0271	0.123	0.363	0.974	1.547	2.147
最小均值	0.0237	0.105	0.344	0.924	1.359	1.913
Gmax	1.351	1.116	1.784	1.706	1.748	0.861
Gmin	1.209	1.887	2.433	0.948	3.322	1.945
G 临界值	实验室数 p=8 时, G 临界值: 上 1%点, 2.274 上 5%点, 2.126					

实验室间的平均值的格拉布斯检验显示, 8 号实验室的水平 3 和水平 5 有离群值剔除。剔除离群值后, 各家实验室的平均值再进行格拉布斯检验, 实验数据见表 A.5。

表 A.5 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	0.0254	0.118	0.354	0.940	1.486	2.058
均值的标准差	0.0013	0.0055	0.0042	0.017	0.036	0.091
最大均值	0.0271	0.123	0.363	0.974	1.547	2.147
最小均值	0.0237	0.105	0.351	0.924	1.434	1.913
Gmax	1.351	1.116	1.784	1.706	1.748	0.861
Gmin	1.209	1.887	0.811	0.948	1.287	1.945
G 临界值	实验室数 p=8 时, G 临界值: 上 1%点, 2.274 上 5%点, 2.126 实验室数 p=7 时, G 临界值: 上 1%点, 2.139 上 5%点, 2.020					

剔除离群值后各家实验室的平均值均符合格拉布斯检验。

A.4 S_p 、 S_n 、R 与 r 的计算

表 A.6 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
	0.025	0.12	0.35	0.94	1.49	2.06
T1	1.42	6.59	17.37	52.64	72.82	115.23
T2	0.04	0.78	6.16	49.50	108.27	237.51
T3	56.00	56.00	49.00	56.00	49.00	56.00
T4	392.00	392.00	343.00	392.00	343.00	392.00
T5	0.000134	0.00340	0.00486	0.0203	0.0603	0.0719
Sr2	0.00000280	0.0000708	0.00012	0.000424	0.00144	0.00150
SL2	0.00000138	0.00001999	0.00000146	0.0002263	0.00106	0.00810
SR2	0.00000418	0.0000908	0.00011710	0.000650	0.00249	0.00960
Sr	0.0017	0.0084	0.0108	0.0206	0.0379	0.0387
SR	0.0020	0.0095	0.0108	0.0255	0.0499	0.0980
总平均值	0.0254	0.118	0.354	0.940	1.486	2.058
r	0.00473	0.024	0.030	0.058	0.107	0.110
R	0.00579	0.027	0.031	0.072	0.141	0.277

A.5 结论

精密度测试结果表明,当钨钼铋锡多金属矿中钨元素含量为 0.030%~2.50%时,该方法的精密度和正确度满足 GB/T 6379.2、GB/T 6379.3 的要求。建议本标准应用于 0.030%至 2.50%范围内的钨含量的测定。

附件 B 验证报告

附件 B.1 湖南柿竹园有色金属有限责任公司

根据全国有色金属标准化技术委员会任务落实会上的安排,湖南柿竹园有色金属有限责任公司负责验证由北矿检测技术股份有限公司起草的标准《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》,主要进行了样品熔剂选择、干扰元素掩蔽剂的用量、还原剂用量、波长的选择等试验均做了验证实验,并开展了加标回收、精密度等试验,对方法全过程进行了验证。验证情况报告如下:

B.1.1 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 3#, 实验现象见表 B.1.1。

表 B.1.1 不同熔剂熔融状态试验

熔剂种类	熔融状态
过氧化钠	熔物呈樱红透明
无水碳酸钠-过氧化钠	

从表 B.1.1 可以看出上述两种熔剂都可以将该样品分解完全。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.1.1.1 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 3#, 分别采用过氧化钠和混合熔剂熔融,使用电感耦合等离子体-原子发射光谱仪 (ICP-AES) 测定滤液中残留的杂质元素含量,实验结果见表 B.1.2。

表 B.1.2 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	0.0031	0.0029
锰	0.65	0.011	0.0083
铜	0.060	--	--
铋	0.13	0.12	0.0041
铅	0.45	0.32	0.052

由上表可以看出: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。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.1.1.2 无水碳酸钠-过氧化钠配比试验

选取样品 3#进行不同混合熔剂配比的实验,按下表配不同比例的混合熔剂,实验现象及结果见表 B.1.3。

表 B.1.3 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

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

由表 B.1.3 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。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.1.1.3 试料熔融温度试验

本方法采用无水碳酸钠-过氧化钠混合熔剂，选取 3#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 B.1.4 表。

表 B.1.4 不同熔融温度的实验数据

熔融温度/℃	600	650	700	750	800
熔融效果	熔物熔融不完全	熔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
3#测得值/%	—	0.28	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 B.1.1、B.1.2、B.1.3 和 B.1.4 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。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.1.1.4 熔融坩埚的选择

分别称取 3#和 6#样品 0.5 g、0.2 g，将其分别置于高铝坩埚和铁坩埚内，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，测定结果见表 B.1.5。

表 B.1.5 坩埚对照实验

样品编号	高铝坩埚	铁坩埚
3#测定值/%	0.34	0.35
6#测定值/%	2.11	2.09

由表 B.1.5 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。本方法两类坩埚均可以使用。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.1.1.5 乙二胺四乙酸二钠加入量

称取样品 2# 0.5 g，浸取时依次分别加入 0.0 g、0.5 g、1.0 g、1.5 g、2 g 乙二胺四乙酸二钠（4.4），进行测定，结果见表 B.1.6。

表 B.1.6 不同乙二胺四乙酸二钠量试验数据

乙二胺四乙酸二钠/g	0.0	0.5	0.9	1.0	1.5	2.0
测定结果/%	0.18	0.17	0.12	0.12	0.11	0.11

从表 B.1.6 中可以看出，浸取时加入 0.0 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~2.0 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。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.1.1.6 酸度试验

移取钨量 50.00 μg、钨量 500.00 μg、10.00 mL 样品 6#试液于三组 50 mL 容量瓶中，按照下表用移液管准确量取氢氧化钠溶液（4.6）于各组容量瓶中，其余步骤按试验方法操作，测得钨量数据见表 B.1.7。

表 B.1.7 不同氢氧化钠溶液量试验数据

氢氧化钠体积/mL	5.0	10.0	15.0	19.0	20.0	25.0
-----------	-----	------	------	------	------	------

W 50.00 μg	50.72	48.92	50.65	49.87	49.69	49.79
W 500.00 μg	463.82	490.81	499.82	--	500.83	498.82
样品 6#/%	2.11	2.13	2.00	--	2.00	--

从表 B.1.7 可以看出, 钨量为 50 μg 时氢氧化钠加入体积在 5 mL 到 25 mL 时测得钨量结果稳定。当钨量为 500 μg 时氢氧化钠加入体积在 5 mL 到 10 mL 时测得钨量偏低, 当加入氢氧化钠加入体积在 10 mL 到 25 mL 时测得钨量结果稳定。样品 6# 按操作步骤分取体积 10 mL, 加入不同体积的氢氧化钠溶液测得钨量结果稳定。故实际样品中分取体积最大为 20 mL, 为保持一致, 因此本方法选择加入氢氧化钠体积为补足 20 mL。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.1.2 显色条件的选择

B.1.2.1 硫氰酸钾加入量的选择

移取 200.00 μg 钨标准溶液, 于一组 50 mL 容量瓶中, 依次加入 1.5mL、2.0mL、2.5mL、3.0mL、3.5mL 硫氰酸钾溶液 (4.7), 测得钨量结果见表 B.1.8。

表 B.1.8 不同硫氰酸钾量实验数据

硫氰酸钾溶液 V/mL	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
吸光度/A	0.183	0.198	0.200	0.201	0.201
测得钨量/ μg	182.56	193.6	199.82	199.9	200.52

从表 B.1.8 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。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.1.2.2 三氯化铝加入量的选择

称取样品 2# 0.5 g 五份, 在实验过程中依次加入 0.0 mL、0.5 mL、0.8 mL、1.0 mL、1.5 mL 三氯化铝溶液 (4.8), 测得钨量结果见表 B.1.9。

表 B.1.9 不同三氯化铝量实验数据

三氯化铝溶液 V/mL	0.0	0.5	0.8	1.0	1.5
测定结果/%	0.19	0.18	0.11	0.12	0.11

从表 B.1.9 可以看出, 三氯化铝加入 0.0 mL、0.5 mL 时测定结果不稳定, 当三氯化铝加入量在 0.8 mL~1.5 mL 之间时测得结果趋于平稳, 因此, 本方法选择加入三氯化铝为 1.0 mL。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.1.2.3 三氯化钛加入量的选择

移取 200.00 μg 钨标准溶液, 于一组 50 mL 容量瓶中, 依次加入 0.5 mL、1.0 mL、1.2 mL、1.5 mL、2.0 mL、2.5 mL 的三氯化钛溶液 (4.11), 钨的测定结果见表 B.1.10。

表 B.1.10 不同三氯化钛量实验数据

三氯化钛溶液 V /mL	0.5	1.0	1.2	1.5	2.0	2.5
吸光度/A	0.152	0.155	0.161	0.159	0.158	0.162
测得钨量/ μg	191.73	195.49	203.00	200.50	199.25	204.25

从表 B.1.10 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, 测得钨量稳定。因此, 本方法选择加入三氯化钛溶液为 1.5 mL。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.1.2.4 显色时间的选择

移取钨标准溶液 200.00 μg ，于一组 50 mL 容量瓶中，按测定步骤进行操作，以试剂空白作为参比，分别在 10min、20min、30min、40min、50min、60min 测得钨量结果见表 B.1.11。

表 B.1.11 不同显色时间实验数据

显色时间/min	10	20	30	40	50	60
吸光度/A	0.138	0.142	0.156	0.158	0.157	0.159
测得钨量/ μg	174.21	179.22	196.74	199.25	197.99	200.50

由表 B.1.11 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，测得钨量稳定。因此，本方法选择显色时间为 30 min~60 min 之内。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.1.2.5 波长的选择

参考文献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 B.1.12。

表 B.1.12 比色吸光度的选择

波长/nm	400	410	420	425	430
吸光度/A	0.186	0.179	0.158	0.154	0.154

由表 B.1.12 可以看出在波长 400 nm~430 nm 之间 200 μg 钨量吸光度值无明显变化，在 420 nm 波长条件下能够满足测定物含量范围在 0.030 %~2.50 %，综合考虑本方法测定波长为 420 nm。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.1.3 标准曲线的绘制

分别移取 0 mL、0.5 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 钨标准溶液(4.12)，置于 50 mL 容量瓶中，准确加入氢氧化钠溶液(4.7)至总体积为 20 mL，按照试验步骤进行钨标准曲线绘制。数据见表 B.1.13。

表 B.1.13 标准曲线

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	0.000	0.038	0.078	0.158	0.238	0.322	0.396

相关系数: 0.9998 波长: 420 nm 比色皿: 1cm

B.1.4 单元素干扰试验

钨钼铋锡多金属矿试样采用本方法前处理分离步骤，试液中主要含有钼、铜、铋、砷、铅、锌、锡等元素，其中与硫氰酸根显示的元素主要是钼和砷。故单元素干扰主要考虑钼、和砷元素的干扰。

分别移取 200.00 μg 和 400.00 μg 钨量各四份于一组 50 mL 容量瓶中，按下表依次加入钼和砷单元素，按实验步骤，测得钨量结果见表 B.1.14。

表 B.1.14 单元素干扰实验

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/%
Mo	0	205.80	102.90
	240.00	207.20	103.60

	0	400.00	408.22	102.05
	240.00	400.00	407.02	101.75
As	0	200.00	198.52	99.26
	300.00	200.00	199.82	99.90
	0	400.00	400.25	100.06
	300.00	400.00	402.39	100.59

由表 B.1.14 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。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.1.5 共存元素干扰试验

按照本方法熔融试样,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、锡等元素。

研究各共存元素对 200.00 μg 和 400.00 μg 钨溶液测定干扰情况。钨量测定结果见表 B.1.15。

表 B.1.15 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	200.368	100.34
200.00	As 300、Bi 30、Mo 240、Sn 1000、Pb 1000、Zn 1000、Cu 280	198.75	99.37
400.00	0	399.68	99.92
400.00	As 300、Bi 30、Mo 240、Sn 1000、Pb 1000、Zn 1000、Cu 280	400.87	100.21

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。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.1.6 精密度试验

按照分析方法对六个试样进行独立 7 次试验,测得其结果见表 B.1.16。

精密度试验 (单位: %)

样品编号	测定数据/%							平均值/%	标准偏差	RSD/%
1#	0.023	0.029	0.028	0.025	0.025	0.030	0.026	0.027	0.0021	7.79
2#	0.11	0.10	0.11	0.13	0.12	0.13	0.12	0.12	0.0093	8.09
3#	0.36	0.34	0.34	0.36	0.36	0.36	0.34	0.35	0.0098	2.79
4#	0.97	0.94	0.91	0.95	0.96	0.92	0.96	0.94	0.0237	2.53
5#	1.55	1.45	1.47	1.52	1.50	1.46	1.45	1.48	0.0367	2.49
6#	2.15	2.07	2.16	2.09	2.08	2.12	2.10	2.11	0.0304	1.44

试样的相对标准偏差在 1.44%~8.09%,该方法的精密度较好。

B.1.7 回收率试验

分别称取样品 2# 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 B.1.17。

表 B.1.17 加标回收实验

试样编号	试样中钨的里/ μg	加入里/ μg	测得总里/ μg	回收率/%
2#	550.04	300	837.92	98.57
		500	1044.90	99.51
5#	2820.21	1000	3837.44	100.45
		3000	5817.44	99.95

本方法的加标回收率在 98.57 %~100.45 %之间,故本方法所选定的测定条件合适,具有较高的准确度。

结论

由以上实验结果可以看出,采用无水碳酸钠-过氧化钠高温熔融,分光光度法测定钨钼铋锡多金属矿中钨含量的方法,方法精密度在 1.44 %~8.09 %之间,方法加标回收率在 98.57 %~100.45 %之间,操作方法简便,数据准确度较高,重复性好,能满足钨钼铋锡多金属矿中钨含量的测定。

附件 B.2 洛阳栾川钼业集团有限公司

根据全国有色金属标准化技术委员会任务落实会上的安排,洛阳栾川钼业集团有限公司负责验证由北矿检测技术股份有限公司起草的标准《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》,主要进行了样品熔剂选择、干扰元素掩蔽剂的用量、还原剂用量、波长的选择等试验均做了验证实验,并开展了加标回收、精密度等试验,对方法全过程进行了验证。验证情况报告如下:

B.2 结果与讨论

B.2.1 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 3#, 实验现象见表 B.2.1。

表 B.2.1 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
无水碳酸钠-过氧化钠	

从表 B.2.1 可以看出上述两种熔剂都可以将该样品分解完全。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.2.1.1 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 3#, 分别采用过氧化钠和混合熔剂熔融,使用电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-OES)测定滤液中残留的杂质元素含量,实验结果见表 B.2.2。

表 B.2.2 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	7.48	0.0036	0.0035
锰	0.66	0.0095	0.0070
铜	0.060	--	--
铋	0.13	0.085	0.0041
铅	0.46	0.33	0.055

由表 B.2.2 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。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.2.1.2 无水碳酸钠-过氧化钠配比试验

选取 3#样品,按照试验步骤进行不同混合熔剂配比的试验,当熔剂配比分别为无水碳酸钠-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)时,熔融的样品均呈樱红透明,测定值均为 0.34%,最终选用无水碳酸钠-过氧化钠混合熔剂比例为 1:3。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.2.1.3 试料熔融温度试验

本方法采用无水碳酸钠-过氧化钠混合熔剂,选取 3#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 B.2.3。

表 B.2.3 熔融温度的实验

熔融温度 /℃	600	650	700	750	800
熔融效果	熔物熔融不完 全	熔物熔融，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
3#测得值 /%	—	0.27	0.34	0.35	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 B. 2. 1、B. 2. 2 和 B. 2. 3 可以看出无水碳酸钠-过氧化钠 (1: 3) 在 750℃下，水浸出熔物，过滤后，可以使钨与大部分的铁、锰、铜、铋、铅等分离。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B. 2. 1. 4 熔融坩埚的选择

分别称取 3#和 6#样品 0.5 g、0.2 g，将其分别置于高铝坩埚和铁坩埚内，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，测定结果见表 B. 2. 4。

表 B.2.4 坩埚对照实验

样品编号	高铝坩埚	铁坩埚
3#测定值/%	0.36	0.35
6#测定值/%	2.10	2.09

由表 B. 2. 4 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。本方法两类坩埚均可以使用。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B. 2. 1. 5 乙二胺四乙酸二钠加入量

称取样品 2# 0.5 g，浸取时依次分别加入 0.0 g、0.5 g、1.0 g、1.5 g、2 g 乙二胺四乙酸二钠 (4.4)，进行测定，结果见表 B. 2. 5。

表 B.2.5 乙二胺四乙酸二钠实验数据

乙二胺四乙酸二钠/g	0.0	0.5	0.9	1.0	1.5
测定结果/%	0.17	0.15	0.11	0.12	0.12

从表 B. 2. 5 中可以看出，不加入和加入 0.5 g 的乙二胺四乙酸二钠，测定结果均不稳定。加入 0.9 g~2.0 g 乙二胺四乙酸二钠，测定结果稳定。因此本方法乙二胺四乙酸二钠加入量为 1g。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B. 2. 1. 6 酸度试验

移取钨量 50.00 μg、钨量 500.00 μg、10.00 mL 样品 6#试液于三组 50 mL 容量瓶中，按照下表用移液管准确量取氢氧化钠溶液 (4.6) 于各组容量瓶中，其余步骤按试验方法操作，测得钨量数据见表 B. 2. 6。

表 B.2.6 不同氢氧化钠溶液量实验数据

氢氧化钠 V/mL	5.0	10.0	15.0	19.0	20.0	25.0
W 50.00 μg/μg	50.22	49.82	50.42	49.72	49.62	49.92
W 500.00 μg/μg	470.82	490.32	499.52	--	500.62	497.92
样品 6#/%	2.10	2.12	2.09	--	2.01	--

从表 B. 2. 6 可以看出，当钨量为 50 μg 时，氢氧化钠体积在 5 mL~25 mL 测得钨量稳定；当钨量为 500 μg 时，氢氧化钠体积在 5 mL~10 mL 测得钨量偏低，在 10 mL~25 mL 测得钨量稳定。样品 6#按操作步骤分取体积 10 mL，加入不同体积的氢氧化钠溶液，测得钨量稳

定。故实际样品中最大分取体积为 20 mL，因此本方法加入氢氧化钠需补足 20 mL。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B. 2. 2 显色条件的选择

B. 2. 2. 1 硫氰酸钾加入量的选择

移取 200.00 μg 钨标准溶液，于一组 50 mL 容量瓶中，依次加入 1.5mL、2.0mL、2.5mL、3.0mL、3.5mL 硫氰酸钾溶液（4.7），测得钨量结果见表 B. 2. 7。

表 B.2.7 不同硫氰酸钾量实验数据

硫氰酸钾溶液 V/mL	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
吸光度/A	0.192	0.196	0.202	0.204	0.201
测定钨量/ μg	191.86	195.86	201.86	203.85	200.86

从表 B. 2. 7 可以看出，硫氰酸钾加入 1.5 mL 和 2.0 mL，钨的显色不完全，导致其测定结果偏低；硫氰酸钾用量在 2.0 mL~3.5 mL 之间，钨量数据稳定。因此，本方法硫氰酸钾溶液加入量为 2.5 mL。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B. 2. 2. 2 三氯化铝加入量的选择

称取样品 2# 0.5 g 五份，在实验过程中依次加入 0.0 mL、0.5 mL、0.8 mL、1.0 mL、1.5 mL 三氯化铝溶液（4.8），测得钨量结果见表 B. 2. 8。

表 B.2.8 不同三氯化铝用量实验数据

三氯化铝溶液 V/mL	0.0	0.5	0.8	1.0	1.5
测定结果/%	0.18	0.16	0.11	0.12	0.12

从表 B. 2. 8 可以看出，不加入和加入 0.5 mL 三氯化铝，钨测定结果不稳定；加入 0.8 mL~1.5 mL，钨测定结果趋于平稳。因此，本方法三氯化铝加入量为 1.0 mL。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B. 2. 2. 3 三氯化钛加入量的选择

移取 200.00 μg 钨标准溶液，于一组 50 mL 容量瓶中，依次加入 0.5 mL、1.0 mL、1.2 mL、1.5 mL、2.0 mL、2.5 mL 的三氯化钛溶液（4.11），钨的测定结果见表 B. 2. 9。

表 B.2.9 不同三氯化钛量实验数据

三氯化钛溶液 V/mL	0.5	1.0	1.2	1.5	2.0	2.5
吸光度/A	0.183	0.195	0.203	0.202	0.206	0.207
测得钨量/ μg	183.87	194.86	202.86	201.86	205.86	206.86

从表 B. 2. 9 可以看出，加入 0.5 mL 和 1.00 mL 三氯化钛，测得钨含量偏低；加入 1.2 mL~2.5 mL，测得钨量稳定。因此，本方法三氯化钛溶液加入量为 1.5 mL。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B. 2. 2. 4 显色时间的选择

移取钨标准溶液 200.00 μg ，于一组 50 mL 容量瓶中，按测定步骤进行操作，以试剂空白作为参比，分别在 10min、20min、30min、40min、50min、60min 测得钨量结果见表 B. 2. 10。

表 B.2.10 不同显色时间实验数据

显色时间/min	10	20	30	40	50	60
吸光度/A	0.173	0.183	0.200	0.202	0.201	0.202
测得钨量/ μg	172.88	182.87	199.86	201.86	200.86	201.86

由表 B. 2. 10 可以看出，显色时间小于 30 min 测得钨量偏低；在 30 min ~60 min 吸光度值趋于一致，测得钨量与标准加入量一致性好。因此，本方法显色时间为 30 min~60 min 之内。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.2.2.5 波长的选择

参考文献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 B.2.11。

表 B.2.11 比色波长的选择

波长/nm	400	410	420	425	430
吸光度/A	0.245	0.223	0.204	0.192	0.145

由表 B.2.11 得到:在 400 nm~430 nm 之间 200 μg 钨量吸光度值无明显变化。采用这 5 个波长分别绘制五条钨标准曲线,结合本方法的测定范围,因此本方法测定波长为 420 nm。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.2.3 标准曲线的绘制

分别移取 0 mL、0.5 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 钨标准溶液(4.12),置于 50 mL 容量瓶中,准确加入氢氧化钠溶液(4.7)至总体积为 20 mL,按照试验步骤进行钨标准曲线绘制。数据见表 B.2.12。

表 B.2.12 标准曲线

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	0.000	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: 1 cm

B.2.4 单元素干扰试验

钨钼铋锡多金属矿试样采用本方法前处理分离步骤,试液中主要含有钼、铜、铋、砷、铅、锌、锡等元素,其中与硫氰酸根显示的元素主要是钼和砷。故单元素干扰主要考虑钼、和砷元素的干扰。

分别移取 200.00 μg 和 400.00 μg 钨量各四份于一组 50 mL 容量瓶中,按下表依次加入钼和砷单元素,按实验步骤,测得钨量结果见表 B.2.13。

表 B.2.13 单元素干扰实验

共存元素	加入量/ μg	标准加入 200.00 μg 钨的测定量/ μg	标准加入 400.00 μg 钨的测定量/ μg
Mo	240.00	206.86	401.72
As	300.00	201.86	398.72

从表 B.2.13 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。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.2.5 共存元素的影响

按照本方法熔融试样,用 ICP-OES 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、锡等元素。

研究各共存元素对 200.00 μg 和 400.00 μg 钨溶液测定干扰情况。钨量测定结果见表 B.2.14。

表 B.2.14 共存元素干扰实验

钨加入量/ μg	共存元素及加入量/ μg	钨测定量/ μg	回收率/%
200.00	Mo 240、Cu 280、Bi 30、As 300、Pb 1000、Zn 1000、Sn 1000	202.86	101.43
400.00	Mo 240、Cu 280、Bi 30、As 300、Pb 1000、Zn 1000、Sn 1000	399.72	99.93

根据检测结果，各共存元素存在的条件下对钨量的测定均无明显影响。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.2.5 精密度试验

按照分析方法对六个试样进行独立 7 次试验，测得其结果见表 B.2.15。

精密度试验（单位：%）

样品编号	测定数据/%							平均值/%	标准偏差	RSD/%
1#	0.026	0.024	0.024	0.024	0.026	0.024	0.025	0.025	0.001	3.85
2#	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12	0.11	0.12	0.0049	4.17
3#	0.37	0.36	0.35	0.34	0.35	0.36	0.37	0.36	0.0111	3.12
4#	0.97	0.99	0.96	0.89	0.95	0.96	0.94	0.95	0.0313	3.29
5#	1.36	1.42	1.48	1.5	1.44	1.46	1.38	1.43	0.0513	3.57
6#	2.06	2.03	2.1	2.07	2.16	2.08	2.09	2.08	0.0404	1.94

从表 B.2.15 结果可知，六种试验样品精密度试验结果的 RSD 在 1.94~4.17 之间，说明该方法精密度良好，能够满足分析要求。

B.2.6 加标回收实验

分别称取样品 2# 0.5000 g、样品 5# 0.2000 g 各 3 份，准确加入不同含量的钨量，按实验步骤进行操作，测定结果见表 B.2.16。

表 B.2.16 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/%
2#	550.04	300.00	846.32	99.56
		600.00	1140.07	99.13
		900.00	1455.42	100.37
5#	2762.26	1000.00	3828.19	101.75
		3000.00	5720.14	99.27
		5000.00	7805.28	100.55

本方法的加标回收率在 99.13%~101.75% 之间，故本方法所选定的测定条件合适，具有较高的准确度。

结论

通过实验表明，该方法准确度和精密度均较好，实验条件和结论基本上与起草单位一致。

附件 B.3 赣州冶研所检测技术服务有限公司

根据全国有色金属标准化技术委员会任务落实会上的安排,赣州冶研所检测技术服务有限公司负责验证由北矿检测技术股份有限公司起草的标准《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》,主要对熔融现象、消除干扰元素能力、无水碳酸钠-过氧化钠配比主要进行了样品熔剂选择、干扰元素掩蔽剂的用量、还原剂用量、波长的选择等试验均做了验证实验,并开展了加标回收、精密度等试验,对方法全过程进行了验证。验证情况报告如下:

B.3 结果与讨论

B.3.1 熔融现象对照实验

钨比色法常采用过氧化钠、无水碳酸钠-过氧化钠两种熔剂,在适宜温度下熔融 3#样品,完全熔融的样品均呈樱红透明,表明两种熔剂均可以用来溶解样品。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.1.1 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 3#,分别采用过氧化钠和混合熔剂熔融,使用电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-AES)测定滤液中残留的杂质元素含量,实验结果见表 B.3.1。

表 B.3.1 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	0.0051	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

由上表可以看出: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。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.1.2 无水碳酸钠-过氧化钠配比试验

选取 3#样品,按照试验步骤进行不同混合熔剂配比的试验,当熔剂配比分别为无水碳酸钠-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)时,熔融的样品均呈樱红透明,测定值均为 0.35%,最终选用无水碳酸钠-过氧化钠混合熔剂比例为 1:3。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.1.3 试料熔融温度试验

本方法采用无水碳酸钠-过氧化钠混合熔剂,选取 3#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 B.3.2 表。

表 B.3.2 不同熔融温度的实验数据

熔融温度 /°C	600	650	700	750	800
熔融效果	熔融不完,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。

3#测定值 /%	0.11	0.28	0.35	0.36	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 B.3.1 和 B.3.2 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。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.1.4 熔融坩埚的选择

分别称取 3#和 6#样品 0.5 g、0.2 g,将其分别置于高铝坩埚和铁坩埚内,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,测定结果见表 B.3.3。

表 B.3.3 坩埚对照实验

样品编号	高铝坩埚	铁坩埚
3#测定值/%	0.36	0.35
6#测定值/%	2.14	2.14

由表 B.3.3 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。本方法两类坩埚均可以使用。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.1.5 乙二胺四乙酸二钠加入量

称取样品 2# 0.5 g,浸取时依次分别加入 0.0 g、0.5 g、1 g、1.5 g、2 g 乙二胺四乙酸二钠 (2.2.4),进行测定,结果见表 B.3.4。

表 B.3.4 不同乙二胺四乙酸二钠量实验数据

乙二胺四乙酸二钠/g	0	0.5	1.0	1.5	2.0
测定结果/%	0.095	0.010	0.13	0.12	0.13

从表 B.3.4 中可以看出,加入 1~2 g 乙二胺四乙酸二钠盐,吸光度值基本一致,综合考虑本方法选择 1 g 乙二胺四乙酸二钠盐。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.1.6 酸度试验

移取钨量 50.00 μg、钨量 500.00 μg、10.00 mL 样品 6#试液于三组 50 mL 容量瓶中,按照下表用移液管准确量取氢氧化钠溶液 (2.2.6) 于各组容量瓶中,其余步骤按试验方法操作,测得钨量数据见表 B.3.5。

表 B.3.5 不同氢氧化钠溶液量实验数据

加入氢氧化钠 V/mL	5.0	10.0	15.0	19.0	20.0	25.0
钨 50.00 / μg	49.56	49.56	49.56	50.53	50.53	49.56
钨 500.00 / μg	481.62	486.51	498.27	--	500.23	500.23
6#/%	2.15	2.18	2.13	--	2.15	--

从表 B.3.5 可以看出,钨量为 50 μg 时氢氧化钠加入体积在 5 mL 到 25 mL 时测得钨量结果稳定。当钨量为 500 μg 时氢氧化钠加入体积在 5 mL 到 10 mL 时测得钨量偏低,当加入氢氧化钠加入体积在 10 mL 到 25 mL 时测得钨量结果稳定。样品 6#则随加入不同的氢氧化钠溶液,测得钨含量结果一致。最终确定加入氢氧化钠溶液 (2.2.6) 和试液的最大体积为 20 mL,不足 20 mL 时需补足 20 mL。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.2 显色条件的选择

B.3.2.1 硫氰酸钾加入量的选择

移取 200.00 μg 钨标准溶液，于一组 50 mL 容量瓶中，依次加入 1.5mL、2.0mL、2.5mL、3.0mL、3.5mL 硫氰酸钾溶液（2.2.7），测得钨量结果见表 B.3.6。

表 B.3.6 不同硫氰酸钾量实验数据

硫氰酸钾溶液 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
钨量/ μg	187.70	193.58	199.45	199.45	200.43

从表 B.3.6 可以看出，加入 2.5 mL 以上的硫氰酸钾溶液（2.2.7）测定钨含量结果稳定，本方法选择 2.5 mL。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.2.2 三氯化铝加入量的选择

称取样品 2# 0.5 g 五份，在实验过程中依次加入 0.0 mL、0.5 mL、0.8 mL、1.0 mL、1.5 mL 三氯化铝溶液（2.2.8），测得钨量结果见表 B.3.7。

表 B.3.7 不同三氯化铝量实验数据

三氯化铝溶液 V/mL	0.0	0.5	0.8	1.0	1.5
测定结果/%	0.13	0.13	0.11	0.12	0.12

从表 B.3.7 可以看出，当三氯化铝溶液（2.2.8）加入量大于或等于 1.0 mL 时，测定结果趋于稳定。综合考虑本方法选择加入三氯化铝溶液为 1.0 mL。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.2.3 三氯化钛加入量的选择

移取 200.00 μg 钨标准溶液，于一组 50 mL 容量瓶中，依次加入 0.5 mL、1.0 mL、1.2 mL、1.5 mL、2.0 mL、2.5 mL 的三氯化钛溶液，钨的测定结果见表 B.3.8。

表 B.3.8 不同三氯化钛量实验数据

三氯化钛溶液 V /mL	0.5	1.0	1.2	1.5	2.0	2.5
吸光度/A	0.191	0.201	0.207	0.207	0.207	0.208
测得钨量/ μg	183.79	193.58	199.45	199.45	199.45	200.43

从表 B.3.8 可以看出，加入 1.5 mL 三氯化钛溶液（2.2.10），钨量测定结果趋于稳定，综合考虑本方法选择 1.5 mL。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.2.4 显色时间的选择

移取钨标准溶液 200.00 μg ，于一组 50 mL 容量瓶中，按测定步骤进行操作，以试剂空白作为参比，分别在 10min、20min、30min、40min、50min、60min 测得钨量结果见表 B.3.9。

表 B.3.9 不同显色时间实验数据

显色时间/min	10	20	30	40	50	60
吸光度/A	0.194	0.201	0.207	0.207	0.206	0.205
钨量/ μg	186.72	193.58	199.45	199.45	198.47	197.50

由表 B.3.9 可以看出，结果表明显色时间在 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。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.2.5 波长的选择

参考文献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 B.3.10。

表 B.3.10 比色波长的选择

波长/nm	400	410	420	425	430
吸光度/A	0.249	0.228	0.207	0.202	0.153

由表 B.3.10 可以看出在波长 400 nm~430 nm 之间 200.00 μg 钨量吸光度值无明显变化。综合考虑本方法测定波长为 420 nm。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.3 标准曲线的绘制

分别移取 0 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,准确加入氢氧化钠溶液至总体积为 20 mL,按照试验步骤进行钨标准曲线绘制。数据见表 B.3.11。

表 B.3.11 标准曲线

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	0.000	0.056	0.107	0.207	0.312	0.413	0.511

相关系数: 0.9999 波长: 420 nm 比色皿: 1 cm

B.3.4 单元素干扰试验

钨钼铋锡多金属矿试样采用本方法前处理分离步骤,试液中主要含有钼、铜、铋、砷、铅、锌、锡等元素,其中与硫氰酸根显示的元素主要是钼和砷。故单元素干扰主要考虑钼和砷元素的干扰。

分别移取 200.00 μg 和 400.00 μg 钨量各四份于一组 50 mL 容量瓶中,按下表依次加入钼和砷单元素,按实验步骤,测得钨量结果见表 B.3.12。

表 B.3.12 单元素干扰实验

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
Mo/240 μg	204.35	403.28
As/300 μg	201.41	400.30

由表 B.3.12 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。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.5 共存元素干扰试验

按照本方法熔融试样,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、锡等元素。

研究各共存元素对 200.00 μg 和 400.00 μg 钨溶液测定干扰情况。钨量测定结果见表 B.3.13。

表 B.3.13 共存元素干扰实验

加入钨量 μg	待测试液中分别加入 μg	钨测定量 μg	回收率 %
200	Mo 240、Cu 280、Bi 30、As 300、Pb 1000、Zn 1000、Sn 1000	200.43	100.22

400	Mo 240、Cu 280、Bi 30、As 300、Pb 1000、Zn 1000、Sn 1000	402.28	100.57
-----	----------------------------------------------------	--------	--------

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。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.6 精密度试验

按照分析方法对六个试样进行独立 7 次试验，测得其结果见表 B.3.14。

精密度试验 (单位: %)

样品编号	测定数据/%							平均值/%	标准偏差	RSD/%
1#	0.026	0.024	0.024	0.023	0.023	0.025	0.025	0.024	0.11	4.58
2#	0.13	0.11	0.11	0.12	0.12	0.11	0.13	0.12	0.9	7.59
3#	0.35	0.35	0.36	0.36	0.35	0.36	0.35	0.35	0.53	1.51
4#	0.92	0.91	0.93	0.94	0.94	0.94	0.92	0.93	1.21	1.31
5#	1.54	1.5	1.58	1.55	1.55	1.53	1.58	1.55	2.81	1.82
6#	2.12	2.17	2.11	2.14	2.18	2.18	2.13	2.14	2.93	1.36

试样结果表明，按照本分析方法，6 个试验样品的水平 7 次测定结果的 RSD 为 1.31%~7.59%，表明本方法具有较好的精密度。

B.3.7 加标回收试验

分别称取样品 2# 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 B.3.15。

表 B.3.15 加标回收实验

试样编号	试样中钨的量/ μg	加入量/ μg	测得总量/ μg	回收率/%
2#	1751	1800	3507	98.76
		1800	3524	99.24
5#	3080	3000	5986	98.45
		3000	6013	98.90

本方法的加标回收率在 98.45 %~99.24 %之间，故本方法所选定的测定条件合适，具有较高的准确度。

结论

本方法通过试料熔剂和熔融温度试验、乙二胺四乙酸二钠盐加入量和波长选择试验、显色条件试验、共存元素干扰等试验，得出钨钼铋锡多金属矿中钨含量测定的最佳条件，精密度和加标回收试验表明方法具有较高的准确度，同意推荐为团体标准。

附件 B.4 昆明冶金研究院有限公司

根据全国有色金属标准化技术委员会任务落实会上的安排,昆明冶金研究院有限公司负责验证由北矿检测技术股份有限公司起草的标准《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》,主要进行了样品熔剂选择、干扰元素掩蔽剂的用量、还原剂用量、波长的选择等试验均做了验证实验,并开展了加标回收、精密度等试验,对方法全过程进行了验证。验证情况报告如下:

B.4 结果与讨论

B.4.1 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 3#, 熔融现象见表 B.4.1。

表 B.4.1 不同熔剂熔融状态试验

熔剂种类	熔融状态
过氧化钠	熔物呈樱红透明
无水碳酸钠-过氧化钠	

从表 B.4.1 可以看出上述两种熔剂都可以将该样品分解完全。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.4.1.1 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 3#, 分别采用过氧化钠和混合熔剂熔融,使用电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-AES)测定滤液中残留的杂质元素含量,实验结果见表 B.4.2。

表 B.4.2 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	7.35	0.0030	0.0032
锰	0.60	0.009	0.0070
铜	0.055	--	--
铋	0.12	0.09	0.0016
铅	0.39	0.30	0.060

由表 B.4.2 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。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.4.1.2 无水碳酸钠-过氧化钠配比试验

选取 3#样品,按照试验步骤进行不同混合熔剂配比的试验,当熔剂配比分别为无水碳酸钠-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)时,熔融的样品均呈樱红透明,测定值均为 0.36%,最终选用无水碳酸钠-过氧化钠混合熔剂比例为 1:3。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.4.1.3 试料熔融温度试验

本方法采用无水碳酸钠-过氧化钠混合熔剂,选取 3#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 B.4.3 表。

表 B.4.3 不同熔融温度的实验数据

熔融温度 /℃	600	650	700	750	800
熔融效果	熔物熔融不完 全	熔物熔融，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
3#测得值 /%	—	0.25	0.35	0.34	0.35

实验结果表明，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 B. 4. 1、B. 4. 2 和 B. 4. 3 可以看出无水碳酸钠-过氧化钠在 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。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B. 4. 1. 4 熔融坩埚的选择

分别称取 3#和 6#样品 0.5 g、0.2 g，将其分别置于高铝坩埚和铁坩埚内，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，测定结果见表 B. 4. 4。

表 B.4.4 坩埚对照实验

样品编号	高铝坩埚	铁坩埚
3#测定值/%	0.34	0.35
6#测定值/%	2.09	2.12

由表 B. 4. 4 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。本方法两类坩埚均可以使用。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B. 4. 1. 5 乙二胺四乙酸二钠加入量

称取 3#试样 0.5g 分别加入 0g、0.5 g、1 g、1.5g、2 g 乙二胺四乙酸二钠盐（2.1.4），进行测定，结果见表 B. 4. 5。

表 B.4.5 不同乙二胺四乙酸二钠量实验数据

乙二胺四乙酸二钠盐/g	0	0.5	1	1.5	2
3#测定值/A	0.30	0.33	0.34	0.34	0.34

从表 B. 4. 5 可以看出，加入大于 0.5 g 乙二胺四乙酸二钠，测定结果稳定。推荐实验选 1 g。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B. 4. 1. 6 酸度试验

移取钨量 50.00 μg、钨量 500.00 μg、10.00 mL 样品 6#试液于三组 50 mL 容量瓶中，按照下表用移液管准确量取氢氧化钠溶液（2.1.6）于各组容量瓶中，其余步骤按试验方法操作，测得钨量数据见表 B. 4. 6。

表 B.4.6 不同氢氧化钠溶液量试验数据

氢氧化钠体积/mL	5.0	10.0	15.0	19.0	20.0	25.0
W 50.00 μg/μg	50.80	48.85	50.80	49.88	49.80	49.85
W 500.00 μg/μg	461.02	491.02	498.90	--	500.02	497.75
样品 6#/%	2.12	2.14	2.07	--	2.05	--

从表 B. 4. 6 中可以看出，根据分取体积，补充加入氢氧化钠溶液（2.1.6）后，体积达到 20mL 时，钨含量的测定结果呈现出良好的稳定性。推荐在本方法的操作过程中，将氢氧化

钠溶液的加入量补足至 20mL。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.4.2 显色条件的选择

B.4.2.1 硫氰酸钾加入量的选择

分别移取 200.00 μg 钨标准溶液，以下按分析方法进行，分别加入不同量的硫氰酸钾溶液，进行测定。结果见表 B.4.7。

表 B.4.7 不同硫氰酸钾量实验数据

硫氰酸钾溶液 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
测得钨量/ μg	184.39	193.17	200.00	200.00	200.98

从表 B.4.7 可以看出，加入 2.5 mL 硫氰酸钾溶液，显色完全，推荐实验选择 2.5 mL。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.4.2.2 三氯化铝加入量的选择

称取样品 2# 0.5 g 五份，在实验过程中依次加入 0.0 mL、0.5 mL、0.8 mL、1.0 mL、1.5 mL 三氯化铝溶液，测得钨量结果见表 B.4.8。

表 B.4.8 不同三氯化铝量实验数据

三氯化铝溶液 V/mL	0.0	0.5	0.8	1.0	1.5	2.0
测定结果/%	0.18	0.16	0.12	0.11	0.11	0.12

从表 B.4.8 可以看出，加入大于 0.8 mL 三氯化铝溶液，测得钨量准确。推荐试验选择 1mL。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.4.2.3 三氯化钛加入量的选择

分别移取 200.00 μg 钨标准溶液，以下按分析方法进行，分别加入不同量的三氯化钛溶液（2.1.10），进行测定。结果见表 B.4.9。

表 B.4.9 不同三氯化钛量实验数据

三氯化钛溶液 V/mL	0.5	1.0	1.2	1.5	2.0	2.5
吸光度/A	0.192	0.197	0.206	0.205	0.207	0.206
测得钨量/ μg	187.32	192.19	200.98	200.00	201.95	200.98

从表 B.4.9 可以看出，加入大于 1.2 mL 三氯化钛溶液，显色完全，推荐实验三氯化钛加入量为 1.5 mL。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.4.2.4 显色时间的选择

移取钨标准溶液 200.00 μg ，于一组 50 mL 容量瓶中，按测定步骤进行操作，以试剂空白作为参比，分别在 10min、20min、30min、40min、50min、60min 测得钨量结果见表 B.4.10。

表 B.4.10 不同显色时间实验数据

显色时间/min	10	20	30	40	50	60
吸光度/A	0.184	0.196	0.206	0.205	0.207	0.206
测得钨量/ μg	179.51	191.22	200.98	200.00	201.95	200.98

由表 B.4.10 可以看出，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。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.4.2.5 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~430 nm。用 200.00 μg 钨进行显色，分别在 400 nm 到 430 nm 波长处进行吸光度的测定。结果见表 B.4.11。

表 B.4.11 比色波长的选择

波长/nm	400	410	420	425	430
吸光度/A	0.253	0.232	0.205	0.200	0.150

由表 B.4.11 可以看出，在 420 nm 处吸光度数值处于中间范围且表现稳定，推荐方法选择 420 nm 为测定波长。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.4.3 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（2.1.12），置于 50 mL 容量瓶中，用补氢氧化钠溶液（2.1.6）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 0.9997，能满足分析测定的需求。结果见表 B.4.12。

表 B.4.12 标准曲线

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: 1 cm							

B.4.4 单元素干扰试验

钨钼铋锡多金属矿试样采用本方法前处理分离步骤，试液中主要含有钼、铜、铋、砷、铅、锌、锡等元素，其中与硫氰酸根显示的元素主要是钼和砷。故单元素干扰主要考虑钼、和砷元素的干扰。

分别移取 200.00 μg 和 400.00 μg 钨量各二份于一组 50 mL 容量瓶中，按下表依次加入钼和砷单元素，按实验步骤，测得钨量结果见表 B.4.13。

表 B.4.13 单元素干扰实验

共存元素	加入量/ μg	标准加入 200.00 μg 钨的测定量/ μg	标准加入 400.00 μg 钨的测定量/ μg
Mo	240.00	204.88	409.95
As	300.00	198.05	397.01

从表 B.4.13 可知，当上述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。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.4.5 共存元素干扰试验

需考察共存元素对钨的测定影响因素，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 钨溶液测定干扰情况，见表 B.4.14。

表 B.4.14 共存元素干扰实验

加入钨量 μg	待测试液中分别加入 μg	钨测定量 μg	回收率 %
200	Mo 240、Cu 280、Bi 30、As 300、Pb 1000、Zn 1000、Sn 1000	200.98	100.49
400	Mo 240、Cu 280、Bi 30、As 300、Pb 1000、Zn 1000、Sn 1000	407.96	101.99

从表B.4.14可知，研究了各共存元素对200.00 μ g、400.00 μ g钨溶液测定，各个元素对钨均没有明显干扰。此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.4.6 精密度试验

按照分析方法对六个试样进行独立7次试验，测得其结果见表B.4.15。

精密度试验（单位：%）

样品编号	测定数据/%							平均值/%	标准偏差	RSD/%
1#	0.025	0.027	0.026	0.025	0.024	0.026	0.026	0.026	0.0010	3.82
2#	0.12	0.11	0.12	0.13	0.13	0.13	0.12	0.12	0.0076	6.15
3#	0.36	0.36	0.35	0.36	0.35	0.33	0.36	0.35	0.011	3.15
4#	0.95	0.92	0.94	0.93	0.90	0.92	0.91	0.92	0.017	1.86
5#	1.48	1.47	1.49	1.47	1.54	1.46	1.48	1.48	0.026	1.78
6#	2.12	2.15	2.10	2.12	2.13	2.12	2.10	2.12	0.017	0.82

从表B.4.15可知，针对不同水平下含量的样品，运用该方法进行7次分析，所获数据均处于合理范围，未出现任何异常波动。这一结果充分表明，该方法能保持稳定，具备良好的重复性。

B.4.7 加标回收试验

分别称取样品2# 0.5000g、样品5#0.2000g各2份，准确加入不同含量的钨量，按实验步骤进行操作，测定结果见表B.4.16。

表B.4.16 加标回收实验

试样编号	试样中钨的量/ μ g	加入量/ μ g	测得总量/ μ g	回收率/%
2#	598.11	300	902.06	101.32
		600	1188.81	98.45
5#	2962.83	1000	3930.88	96.81
		3000	5950.65	99.59

从表B.4.13可知，本方法的加标回收率均在95.00%-105.00%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。

结论

硫氰酸盐光度法在测定钨钼铋锡多金属矿中钨含量方面表现出显著的优越性，具有干扰少、适用性强等特点。通过精密度实验和加标回收率的结果分析，该方法展现了良好的精密度和较高的准确度，能够满足复杂矿物基质中钨含量的测定需求。其优异的分析性能，建议将硫氰酸盐光度法确立为钨钼铋锡多金属矿中钨含量测定的团体标准方法，以确保分析结果的可靠性和一致性。

附件 B.5 中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司

根据全国有色金属标准化技术委员会任务落实会上的安排,中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司负责验证由北矿检测技术股份有限公司起草的标准《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》,精密度试验。验证情况报告如下:

B.5 精密度试验

按照分析方法对六个试样进行独立 7 次试验,测得其结果见表 B.5.1。

精密度试验 (单位: %)

样品编号	测定数据/%							平均值/%	标准偏差	RSD/%
1#	0.028	0.028	0.026	0.028	0.026	0.026	0.028	0.027	0.0011	3.94
2#	0.11	0.10	0.11	0.12	0.10	0.10	0.098	0.11	0.0081	7.72
3#	0.36	0.36	0.36	0.36	0.37	0.36	0.37	0.36	0.0049	1.34
4#	0.97	0.97	0.97	0.99	0.97	0.97	0.98	0.97	0.0079	0.81
5#	1.43	1.43	1.46	1.52	1.52	1.51	1.48	1.48	0.04	2.69
6#	1.99	1.96	1.87	1.86	1.87	1.91	1.93	1.91	0.050	2.61

从表 B.5.1 结果可知,六种试验样品精密度试验结果的 RSD 在 0.81 %~7.72 %之间,说明该方法精密度良好,能够满足分析要求。

结论

该方法易操作,结果精密度好,准确度高,方法满足钨钼铋锡多金属矿中钨含量(0.030%~2.50%)的测定要求,同意推荐该方法作为团体标准进行推广。

附件 B.6 大冶有色设计研究院有限公司

根据全国有色金属标准化技术委员会任务落实会上的安排,大冶有色设计研究院有限公司负责验证由北矿检测技术股份有限公司起草的标准《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》,精密度试验。验证情况报告如下:

B.6 精密度试验

按照分析方法对六个试样进行独立 7 次试验,测得其结果见表 B.6.1。

样品编号	测定数据/%							平均值/%	标准偏差	RSD/%
1#	0.026	0.022	0.026	0.024	0.025	0.023	0.025	0.024	0.0014	5.89
2#	0.12	0.11	0.11	0.13	0.12	0.12	0.13	0.12	0.0079	6.70
3#	0.36	0.37	0.33	0.37	0.34	0.34	0.35	0.35	0.014	3.86
4#	0.93	0.96	0.95	0.91	0.97	0.94	0.93	0.94	0.018	1.87
5#	1.51	1.52	1.50	1.53	1.52	1.46	1.53	1.51	0.022	1.46
6#	2.13	2.16	2.08	2.06	2.11	2.08	2.04	2.10	0.035	1.66

精密度试验 (单位: %)

从表 B.6.1 结果可知,六种试验样品精密度试验结果的 RSD 在 1.46 %~6.70 % 之间,说明该方法精密度良好,能够满足分析要求。

结论

附件 B.7 湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司

根据全国有色金属标准化技术委员会任务落实会上的安排,湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司负责验证由北矿检测技术股份有限公司起草的标准《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》,精密度试验。验证情况报告如下:

B.7 精密度试验

按照分析方法对六个试样进行独立 7 次试验,测得其结果见表 B.7.1。

精密度试验 (单位: %)

样品编号	测定数据							平均值	标准偏差	RSD
	%									
1#	0.027	0.025	0.029	0.026	0.029	0.030	0.023	0.027	0.0025	9.32
2#	0.13	0.11	0.13	0.13	0.12	0.11	0.13	0.12	0.0095	7.74
3#	0.32	0.35	0.35	0.34	0.36	0.33	0.36	0.34	0.015	1.86
4#	0.94	0.95	0.91	0.91	0.90	0.94	0.93	0.93	0.019	2.06
5#	1.37	1.32	1.37	1.33	1.36	1.37	1.39	1.36	0.025	1.82
6#	1.89	1.91	1.90	1.87	1.91	1.97	1.96	1.92	0.036	1.90

从表 B.7.1 结果可知,六种试验样品精密度试验结果的 RSD 在 1.82 %~9.32 %之间,说明该方法精密度良好,能够满足分析要求。

结论

由以上复检结果可以看出,本方法对于钨测定结果的标准偏差在 0.0025 %~0.036 %之间,测定结果具有较高的精密;本方法对于钨测定结果的相对标准偏差在 1.82 %~9.32 %之间测定结果具有较高的精密度。