

团体标准

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法

第 2 部分：钼含量的测定

硫氰酸盐分光光度法

编  
制  
说  
明

湖南柿竹园有色金属有限责任公司

二〇二五年二月

# 钨钼铋锡多金属矿化学分析方法

## 第 2 部分 钼含量的测定硫氰酸盐分光光度法

### 一、工作简况

#### 1.1 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 4 部分 氟化钙含量的测定 滴定法》制定项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，计划编号：2024-009-T/CNIA，项目周期为 18 个月，完成年限 2025 年 8 月。技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。团体标准项目《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第 4 部分 氟化钙含量的测定 滴定法》计划主要起草单位由：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、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

在调研、预研等前期工作参与程度评估的基础上，为更高效的开展标准研制工作，在有色金属标准化技术委员会的组织下，标准编制过程中确立以湖南柿竹园有色金属有限责任公司为主起草单位。

根据提供调研数据情况及开展试验工作情况，变更后的编制组成员单位为湖南柿竹园有色金属有限责任公司、北矿检测技术股份有限公司、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、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。

#### 1.2 立项目的和意义

钨、钼、铋、锡金属矿产属于国家战略性矿产，目前钨、钼、铋、锡金属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到国家的重视。《“十四五”原材料工业发展规划》明确指出“高效集约利用低品位矿，鼓励综合利用复杂共伴生矿”，有色金属行业要“推动低品位复杂矿石高效分选及预选”。我国钨钼铋锡共伴生矿有较多分布。湖南柿竹园钨钼铋锡矿床以钨、钼、铋为主矿种，钨、铋、萤石规模巨大；甘肃小柳沟钨钼矿区钼铋或钨钼铋相对富集；广西珊瑚钨锡矿属石英脉钨锡多金属矿床；广东云浮大金山矿区有 16 个以上钨锡工业矿体；云南个旧共伴生矿有 18 种有用矿产；云南都龙锡矿区除锡、铜、钨、铅、铟外，同时还伴生有 20 余种有用元素；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。目前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、湖南省黄沙坪铅锌矿等企业已对钨钼铋锡多金属伴生矿展开大规模综合利用。

生产和贸易都需要准确测定钨钼铋锡多金属矿中的元素/化合物，用以金属平衡、质量监控或贸易结算。目前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。相关标准的制定也符合《“十四五”原材料工业发展规划》的要求，其明确指出“推动钢铁、有色金属、建材等行业开展质量分级评价，加强与产品标准、计量、检测技术的有效衔接”。相关标准的制定还可配套国家重点研发项目《战略性矿产选冶分析测试技术和标准体系研究与应用》，符合《2023 年全国标准化工作要点》中“建立重大科技计划项目与标准化工作联动机制”的要求。

钨钼铋锡多金属矿综合利用可用来生产钨精矿、钼精矿、铁精矿、硫精矿、铋精矿、萤石精矿等。钨含量是反映多金属矿价值的元素之一，在生产环节和贸易环节备受关注。钨钼铋锡多金属矿中钨矿物主要为白钨矿，其次为黑钨矿，微量辉钨矿。目前钨的检测方法主要有分光光度法、重量法、ICP-OES法和ICP-MS法，结合多金属矿中钨矿物的矿物特点、钨的含量水平、共存元素等因素，钨钼铋锡多金属矿单一钨元素含量的测定采用分光光度法。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。

### 1.3 主要参加单位和工作组成员及其所做的工作

#### 1.3.1 主要参加单位情况

本文件起草单位：湖南柿竹园有色金属有限责任公司、北矿检测技术股份有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司、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。

湖南柿竹园有色金属有限责任公司（以下简称公司）是一家集采矿、选矿、资源综合利用、冶炼加工、新材料研发于一体的国有大型工业企业。矿区内资源储量大，其中钨资源储量占全国32%，工业可开采储量全球第一；矿物品种多达143种，其中钨、钼、锡、萤石等矿物被列入国家战略性矿产目录。公司主要有两个采矿场、两个选矿厂、一家钨冶炼分公司等单位，受托管理郴州大金矿业有限责任公司、湖南有色郴州萤石球团有限公司、湖南有色柿竹园资产经营公司和郴州柿竹园实业有限责任公司。公司主要产品包括钨、钼、铋、萤石、磁铁、硫铁矿产品，仲钨酸铵、蓝色氧化钨、黄色氧化钨、紫色氧化钨等冶炼加工产品，钨粉、碳化钨粉等特种钨基新材料，萤石球团及无水氢氟酸等氟化工产品，硝酸铋、钼酸铋等铋系新材料。其中钨精矿、铋精矿、萤石精矿和钨制品产量位居全球第一。公司拥有2个国家级科技创新平台，研发人员近300名，曾获得国家科技进步奖二等奖4次，国家技术发明二等奖1次，中国有色金属工业科学技术进步奖一等奖4次，省部级科技成果43项。累计有效专利超过60件。

步入新时代，公司确立了“保障国家战略资源供给的重要基地、全国矿产资源综合利用的典范、智能绿色融合发展的现代化矿山”战略定位。全体柿竹园人牢记“矿业报国、矿业强国”初心使命，秉承“诚信、专业、创新、高效”的共同价值观，发扬“创新进取，创造一流”的企业精神，为建设成为世界一流现代化有色金属矿山而不懈奋斗。

湖南柿竹园有色金属有限责任公司在标准制定过程中，负责提出标准制定试验方案、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，并负责在标准讨论会、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。

北矿检测技术股份有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司为一验单位。

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为二验单位。

#### 1.3.2 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1。

表1 本标准主要起草人及工作职责

起草人	工作职责
-----	------

张碧兰、邵智铃、雷勇	负责标准起草的组织协调、试验方案的确定和开展试验，以及各类报告、文本、材料的撰写工作。
王蕾、罗燕生、石象、申琳琳 杨帆帆、施宏娟、叶晨	参与标准试验一验的验证工作，对该方法的试验条件、加标回收、验证样品精密度等内容提供实验数据。
侯贵琼、李兵、魏文、陈兰	参与标准试验二验的验证工作，提供该方法验证样品的精密度数据

## 1.4 主要工作过程

### 1.4.1 立项阶段

2022年10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（SAC/TC243/SC1）提交了团体标准《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第2部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》标准制定的项目建议书、标准草案和立项报告等材料，经全体委员论证同意立项。随后由秘书处组织全体委员投票，投票通过后转报给工业和信息化部科技司，并挂网向社会公开征求意见。

### 1.4.2 起草阶段

全国有色标准化技术委员会于2024年4月25日在全国有色金属标准化技术委员会在湖南长沙召开《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第1部分：钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》等26项国家及行业标准任务落实会，在会上湖南柿竹园有色金属有限责任公司提出在团体标准《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第2部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》中深度参与，做了大量的调研、预研工作，在软硬件配置、技术能力、标准起草经历、日常检测方面都足够满足此次团体标准所需。因此北矿检测技术股份有限公司同意湖南柿竹园有色金属有限责任公司变更为牵头起草单位，会议确定了一验单位和二验单位。

2024年5月北矿检测技术股份有限公司和湖南柿竹园有色金属有限责任公司向全国有色金属标准化技术委员会提出申请变更后，湖南柿竹园有色金属有限责任公司组织成立了有色金属协会标准起草小组。明确了标准的进度安排、任务分工、确定了编制标准的工作计划及技术路线。

2024年6月由主起草单位将样品和试验报告发给一验和二验单位，随即开展验证工作。

2024年7月24日~27日在山西大同召开全国有色金属标准工作会议，会上对《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第2部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》（征求意见稿）进行意见征询。会上金堆城钼业股份有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、北矿检测技术股份有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司等单位的20余位专家代表对本标准征求意见稿、编制说明等进行了细致的讨论，并提出修改意见。10月~11月收集验证报告、意见和建议，撰写编制说明，汇总试验数据，形成征求意见稿及编制说明。

## 3. 征求意见阶段

编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公示、会议等形式对《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第2部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》（征求意见稿）征询意见。

2024年7月18日《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第2部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》在中国有色金属标准质量信息网上公开征求意见。

。

2024年11月，由全国有色金属标准化技术委员会组织，在海南省海口市召开了《钨钼

铋锡多金属矿化学分析方法 第 2 部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》标准预审会，来自新疆湘润新材料科技有限公司、攀钢集团研究院有限公司、昆明冶金研究院有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宁夏东方钽业股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、北矿检测技术股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、中国检验认证集团广东有限公司长沙矿冶院检测技术有限公司等多家单位代表参加了会议。与会专家及企业代表对《铋钼铋锡多金属矿化学分析方法 第 2 部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》预审稿进行了认真研究和讨论，提出了修改建议。会后标准编制小组根据会议内容对标准预审稿进行修改，形成了标准审定稿。

征求意见阶段通过邮件等方式向相关单位发送《铋钼铋锡多金属矿化学分析方法 第 2 部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》（征求意见稿），收到回函 10 家，回函并有建议或意见的单位 6 家，详见《征求意见稿 意见汇总表》。征求意见范围广泛且具有代表性，编制组根据征求到的专家意见对征求意见稿进行修改完善，于 2025 年 2 月形成《铋钼铋锡多金属矿化学分析方法 第 2 部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》（送审稿）

#### 4. 审查阶段

#### 5. 报批阶段

## 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》等文件的要求编写，并按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测试方法重复性与再现性的基本方法》的要求进行试验数据的统计及重复性线和再现性限的计算。

### （二）适用性和先进性

## 三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

### （一）主要试验和验证情况分析

#### 1 实验条件的选择

##### 1.1 溶样方式的选择

称取 1#和 2#试样 0.50g 分别采用酸溶、过氧化钠碱熔、碳酸钠-过氧化钠碱熔三种方式溶样，然后按试验方法进行分析。实验结果见表 2。

表 2 不同溶样方式样品的溶解情况

溶样方式	酸溶	过氧化钠碱熔	碳酸钠-过氧化钠碱熔
1#	试料溶解完全，试液略显浑浊不清亮	700℃熔融状态后约 15min 试料熔解完全	750℃熔融状态后约 10min 试料熔解完全
2#	试料溶解不完全有少量不溶渣	700℃熔融状态后约 15min 试料熔解完全	750℃熔融状态后约 10min 试料熔解完全

从表 2 可以看出酸溶法不能完全溶解试料，碱溶法可将试料分解完全，后期综合考虑采用碳酸钠-过氧化钠碱熔法溶解试料。一验单位北矿检测技术有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司对该试验条件进行了验证，得到的试验现象和结论与起草单位一致。

### 1.2 溶样坩埚的选择

称取 1#、2#、3#、4#和 5#试样及标准物质（CMA T61030 推荐值  $M_o$  为 0.079） 0.50g 分别采用高铝坩埚和铁坩埚然后按试验方法进行分析。实验结果见表 3。

表 3 不同坩埚结果情况

试样编号	高铝坩埚	铁坩埚
1#	0.015	0.014
2#	0.050	0.050
3#	0.104	0.103
4#	0.159	0.161
5#	0.238	0.239
CMA T61030	0.080	0.079

从表 3 可以看出选用高铝坩埚或铁坩埚对结果完全没有影响。一验单位北矿检测技术有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司对该试验条件进行了验证，得到的试验现象和结论与起草单位一致。

### 1.3 方法空白试验及检出限和检测下限

分别用铁坩埚和高铝坩埚进行了 11 次空白试验，于坩埚中各加入 2g 无水碳酸钠、3g 过氧化钠，按分析步骤进行操作测定，以试剂空白为参比，按最大称样量计算其 SD，以 3 倍标准偏差作为本方法的检出限，5 倍标准偏差作为本方法的检测下限，结果见表 2。

表 2 方法空白试验

坩埚品种	吸光度	平均值/%	SD	检出限/%	测定下限/%
铁坩埚	0.017, 0.024, 0.022, 0.014, 0.019, 0.017, 0.020, 0.010, 0.019, 0.017, 0.019	0.0015	0.00055	0.00165	0.00275
高铝坩埚	0.010, 0.008, 0.005, 0.007, 0.006, 0.009, 0.007, 0.006, 0.005, 0.009, 0.008	0.00003	0.00024	0.00072	0.0012

从表 2 可看出, 铁坩埚与高铝坩埚空白平均值均小于 0.005 0 %, 5 倍 SD 均能满足方法检测下限 0.005 0 %, 考虑铁坩埚的经济性及实用性, 在方法中选用铁坩埚。

#### 1.4 测定波长的选择

移取 2.00mL 钼标准溶液 (10 μg/mL) 于一组 50mL 容量瓶中, 按实验方法操作, 在波长 440~480nm 范围内分别测定的其吸光度。结果见表 3。

表 3 不同波长下样品的吸光度

波长/nm	440	450	455	460	465	470	480
吸光度 A	0.134	0.144	0.146	0.148	0.145	0.136	0.122

由表 3 可以看出在波长 455~465nm 范围内吸光度较高较稳定, 结合相关文献考虑本方法选择 460nm 为测定波长。一验单位北矿检测技术有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司对该试验条件进行了验证, 得到的试验现象和结论与起草单位一致。

#### 1.5 试剂用量的选择

##### 1.5.1 乙二胺四乙酸二钠盐加入量的影响

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

表 4 不同乙二胺四乙酸二钠盐用量下样品的吸光度

乙二胺四乙酸二钠盐	0	0.5	1	1.5	2

加入量/g					
吸光度 A	0.306	0.373	0.264	0.261	0.263

从表 4 中可以看出,加入 1g 以上乙二胺四乙酸二钠盐,吸光度结果稳定,因此本方法选择加入 1g 乙二胺四乙酸二钠盐。一验单位北矿检测技术有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司对该试验条件进行了验证,得到的试验现象和结论与起草单位一致。

### 1.5.2 硫酸-硫酸铜用量的影响

移取 5.00mL 钼标准溶液(10 $\mu$ g/mL)于一组 50mL 容量瓶中,按实验方法操作,改变硫酸-硫酸铜溶液的用量,显色后测其吸光度,结果见表 5。

表 5 不同硫酸-硫酸铜用量下样品的吸光度

硫酸-硫酸铜溶液加入量/mL	2.0	5.0	8.0	10.0	13.0	15.0
吸光度 A	0.301	0.342	0.364	0.366	0.363	0.364

表 5 的结果表明,硫酸-硫酸铜用量小于等于 5mL 时,络合物发色不完全;硫酸-硫酸铜用量大于 8mL 时,络合物显色完全,吸光度无显著变化。因此,本方法选择硫酸-硫酸铜溶液的加入量为 10mL 进行实验。一验单位北矿检测技术有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司对该试验条件进行了验证,得到的试验现象和结论与起草单位一致。

### 1.5.3 柠檬酸用量的影响

移取 5.00mL 钼标准溶液(10 $\mu$ g/mL)于一组 50mL 容量瓶中,按实验方法操作,改变柠檬酸溶液的用量,显色后测其吸光度,结果见表 6。

表 6 不同柠檬酸用量下样品的吸光度

柠檬酸溶液加入量/mL	2.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
吸光度 A	0.397	0.370	0.366	0.363	0.364	0.365

表 6 的结果表明,柠檬酸用量小于 4mL 时,钨的干扰不能完全消除,吸光度变高;柠檬酸用量大于 5mL 时,吸光度无显著变化。因此,本方法选择柠檬酸溶液的加入量为 6mL 进行实验。一验单位北矿检测技术有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、昆明冶金研究院



有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司对该试验条件进行了验证，得到的试验现象和结论与起草单位一致。

#### 1.5.4 硫脲用量的影响

移取 5.00mL 钼标准溶液 ( $10\mu\text{g/mL}$ ) 于一组 50mL 容量瓶中，按实验方法操作，改变硫脲溶液的用量，显色后测其吸光度，结果见表 7。

表 7 不同硫脲浓度下样品的吸光度

硫脲加入量/mL	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
吸光度 A	0.298	0.339	0.365	0.366	0.364	0.365

表 7 的结果表明，硫脲加入量大于 3.0mL 时，测量结果基本保持稳定，因此我们选择加入 4.0mL 硫脲进行实验。一验单位北矿检测技术有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司对该试验条件进行了验证，得到的试验现象和结论与起草单位一致。

#### 1.5.5 硫氰酸钾用量的影响

移取 5.00mL 钼标准溶液 ( $10\mu\text{g/mL}$ ) 于一组 50mL 容量瓶中，按实验方法操作，改变硫氰酸钾溶液的用量，显色后测其吸光度，结果见表 8。

表 8 不同硫氰酸钾浓度下样品的吸光度

硫氰酸钾加入量/mL	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
吸光度 A	0.243	0.305	0.362	0.365	0.364	0.366

表 8 的结果表明，吸光度随着硫氰酸钾加入量的增大而增大。当硫氰酸钾用量小于 1.5mL 时，络合物发色不完全；当硫氰酸钾用量为 2~3mL 时，络合物发色完全，且吸光度比较稳定，因此我们选择加入 2.0mL 硫氰酸钾进行实验。一验单位北矿检测技术有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司对该试验条件进行了验证，得到的试验现象和结论与起草单位一致。

#### 1.6 显色时间的选择

移取钼标准溶液（10 μg/mL）5.00mL 于 50mL 容量瓶中，按测定步骤进行操作，以试剂空白作为参比，吸光度结果见表 9。

表 9 显色时间试验

显色时间	5min	10min	15min	20min	30min	60min
吸光度	0.301	0.339	0.364	0.365	0.366	0.364

从表 9 可以看出，显色时间 15min 后，吸光度基本不变，显色时间在 20 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 20 min~60 min 之内。一验单位北矿检测技术有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司对该试验条件进行了验证，得到的试验现象和结论与起草单位一致。

## 2 共存离子的干扰

### 2.1 单一共存离子对钼测定的影响

移取 2.00mL 钼标准溶液（10 μg/mL）于一组 50mL 容量瓶中，在其中加入不同的杂质离子后，按实验方法操作，测定杂质离子存在时样品的吸光度，结果见表 10。

表 10 共存离子的干扰

加入杂质	加入量/ μg	A	加入杂质	加入量/ μg	A
W	2400	0.150	Pb	50	0.148
Bi	50	0.151	Zn	50	0.149
Sn	1000	0.149	Cu	50	0.146
Fe	50	0.147	Sb	50	0.147
Mn	50	0.146	Ag	50	0.149

从表 10 可知，对以上十种杂质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钼的测定产生干扰。一验单位北矿检测技术有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司对该试验条件进行了验证，得到的试验现象和结论与起草单位一致。

## 2.2 多种离子共存时，对钼量测定的影响

根据钨钼铋锡精矿的杂质元素的特点，按下表分别在高铝坩埚中加入杂质元素，浸取液中分别加入钼标准溶液（ $10\mu\text{g}/\text{mL}$ ） $2.00\text{mL}$ 、 $8.00\text{mL}$ ，按分析步骤进行操作测定，以试剂空白为参比，测定结果见下表 11。

表 11 多元素共存干扰

编号	加入杂质元素量/ $\mu\text{g}$	钼含量/ $\mu\text{g}$	吸光度
1	无	20.00	0.147
2	Bi: 30, W: 2000, Sn: 10, Fe: 50, Mn: 25, Sb、Pb、 Sn、Cu、Zn、Ag 各 50	20.00	0.151
3	无	80.00	0.579
4	Bi: 30, W: 2000, Sn: 10, Fe: 50, Mn: 25, Sb、Pb、 Sn、Cu、Zn、Ag 各 50	80.00	0.583

表 11 说明，以上多种杂质共存对钼的测定没有明显干扰。一验单位北矿检测技术有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司对该试验条件进行了验证，得到的试验现象和结论与起草单位一致。

## 3 标准工作线的数据及曲线的绘制

在选定的最佳工作条件下，测定系列钼标准溶液（8.5）的吸光度，结果见表 12，图 1。

表 12 钼标准工作曲线数据表

钼含量/ $\mu\text{g}$	0.00	20.00	40.00	60.00	80.00	100.00
吸光度	0	0.142	0.289	0.430	0.570	0.706

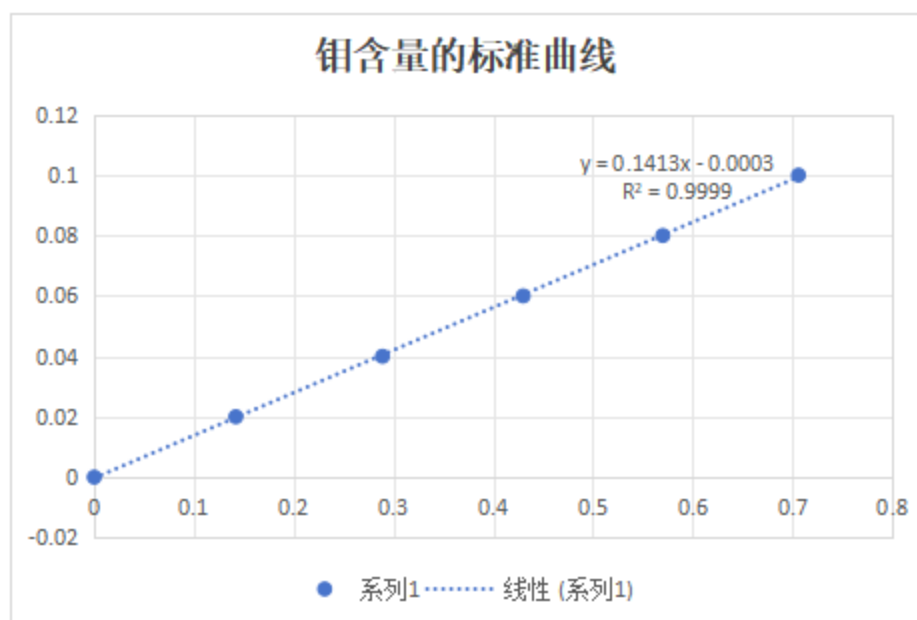


图1 钼标准工作曲线图

上图表明在 0~100.00 $\mu\text{g}$  范围内吸光度与钼含量线性关系较好，满足方法要求。

#### 4 加标回收试验

通过加标回收试验判断方法的准确度,按照分析步骤对试验样品采用加入钼标准溶液的方式进行加标回收实验。测定结果见表 13。

表 3 加标回收实验

样品编号	钼测得量/ $\mu\text{g}$	钼含量/ $\mu\text{g}$	钼加入量/ $\mu\text{g}$	回收率/%
1#	35.05	14.13	20.00	104.60
1#	20.56	10.67	10.00	98.90
4#	85.02	44.60	40.00	101.05
5#	62.51	33.17	30.00	97.80

结果表明，加入钼标准溶液，样品加标回收率在 97.80%~104.60 之间，方法准确度满足测定的要求。

### (二) 精密度的确定依据

#### 1. 起草单位精密度实验

按照选定的试验方法对 7 种试验样品中的钼含量进行 11 次独立测定，测定结果见表 7。

表 7 起草单位精密度实验结果

	1#	2#	3#	4#	5#
1	0.016	0.051	0.103	0.164	0.244
2	0.015	0.051	0.106	0.162	0.237
3	0.015	0.053	0.103	0.166	0.247

4	0.014	0.050	0.100	0.162	0.227
5	0.013	0.049	0.103	0.169	0.240
6	0.013	0.049	0.101	0.169	0.233
7	0.014	0.05	0.105	0.164	0.247
8	0.012	0.046	0.103	0.160	0.233
9	0.015	0.05	0.104	0.162	0.242
10	0.013	0.046	0.104	0.156	0.238
11	0.015	0.049	0.101	0.158	0.237
平均值	0.014	0.049	0.103	0.163	0.239
标准偏差	0.0012	0.0021	0.0018	0.0041	0.0062
RSD/%	8.66	4.18	1.74	2.52	2.61

从表 7 结果可知，7 种试验样品精密度试验结果的 RSD 在 1.74%~8.66%之间，说明该方法精密度良好，能够满足分析要求。

采用格拉布斯 (Grubbs) 检验法对上述样品的精密度试验结果数据进行异常值检验，结果见表 8 所示。

样品编号	可疑值 $x_i/\%$	平均值 $\bar{x} / \%$	$s/\%$	$G = \frac{ x_i - \bar{x} }{s}$	$\lambda(0.05, n)$	检验结果
1#	0.012	0.014	0.0012	2.14		无离群值
2#	0.053	0.049	0.0021	1.42		无离群值
3#	0.100	0.103	0.0018	1.14		无离群值
4#	0.156	0.163	0.0041	1.62		无离群值
5#	0.227	0.239	0.0062	1.91		无离群值

从上表结果可以看出，在 95%置信概率下，5 种钨钼铋锡多金属矿样品的精密度试验结果中可疑值的 Grubbs 统计量均小于临界值  $\lambda(0.05, n)$ ，表明组内无异常值。

## 2. 各验证单位精密度试验

6 家验证单位按照既定的试验步骤开展精密度试验，即每家验证单位分别对每种样品在重复性条件下独立测定 11 次，结果见下表所示。

表 9 洛阳栾川钼业集团有限公司的精密度试验结果

编号	钼的质量分数				
	1#	2#	3#	4#	5#
1	0.012	0.043	0.098	0.155	0.224
2	0.013	0.045	0.098	0.153	0.23
3	0.012	0.044	0.099	0.151	0.225
4	0.014	0.039	0.097	0.164	0.226
5	0.013	0.041	0.097	0.162	0.235
6	0.013	0.044	0.102	0.158	0.23

7	0.012	0.044	0.097	0.155	0.232
8	0.011	0.045	0.098	0.162	0.235
9	0.011	0.044	0.099	0.156	0.236
10	0.012	0.044	0.097	0.157	0.234
11	0.013	0.043	0.098	0.157	0.231
平均值	0.012	0.043	0.098	0.157	0.231
标准偏差	0.00092	0.0018	0.0015	0.004	0.0042
RSD/%	7.48	4.14	1.5	2.54	1.83
Gn	2.174	1.111	3.333	1.75	1.190
G1	1.087	2.222	0.667	1.5	1.429
$\lambda(0.05,n)$	2.234	2.234	2.234	2.234	2.234
$\lambda(0.01,n)$	2.485	2.485	2.485	2.485	2.485
异常值判断	无异常值	无异常值	岐离值	无异常值	无异常值

表 10 赣州有色冶金研究所检测技术服务有限公司的精密度试验结果

编号	钼的质量分数				
	1#	2#	3#	4#	5#
1	0.014	0.053	0.101	0.17	0.25
2	0.014	0.051	0.105	0.172	0.234
3	0.013	0.05	0.104	0.168	0.236
4	0.015	0.051	0.106	0.165	0.237
5	0.016	0.052	0.108	0.165	0.243
6	0.014	0.052	0.102	0.166	0.247
7	0.013	0.049	0.103	0.163	0.241
8	0.015	0.048	0.101	0.167	0.236
9	0.012	0.049	0.105	0.165	0.232
10	0.014	0.053	0.106	0.166	0.232
11	0.016	0.054	0.104	0.167	0.236
平均值	0.014	0.051	0.104	0.167	0.239
标准偏差	0.0013	0.0019	0.0022	0.0025	0.0060
RSD/%	8.93	3.77	2.13	1.52	2.50
Gn	1.599	1.562	1.809	1.974	1.842
G1	1.599	1.562	1.357	1.579	1.172
$\lambda(0.05,n)$	2.234	2.234	2.234	2.234	2.234
$\lambda(0.01,n)$	2.485	2.485	2.485	2.485	2.485
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值

表 11 北矿检测技术股份有限公司的精密度试验结果

编号	钼的质量分数				
	1#	2#	3#	4#	5#
1	0.013	0.042	0.097	0.155	0.23
2	0.014	0.044	0.095	0.157	0.221

3	0.015	0.043	0.096	0.148	0.225
4	0.014	0.042	0.102	0.149	0.231
5	0.013	0.042	0.1	0.15	0.228
6	0.012	0.043	0.094	0.147	0.227
7	0.014	0.041	0.094	0.147	0.219
8	0.013	0.044	0.094	0.147	0.22
9	0.014	0.045	0.095	0.148	0.22
10	0.014	0.044	0.095	0.149	0.221
11	0.015	0.045	0.096	0.15	0.221
平均值	0.014	0.043	0.096	0.15	0.224
标准偏差	0.0009	0.0013	0.0026	0.0033	0.0044
RSD/%	6.46	3.09	2.71	2.21	1.97
Gn	1.106	1.506	2.307	2.109	0.906
G1	2.211	1.506	0.769	0.904	1.133
$\lambda$ (0.05,n)	2.234	2.234	2.234	2.234	2.234
$\lambda$ (0.01,n)	2.485	2.485	2.485	2.485	2.485
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值

表 12 昆明冶金研究院有限公司的精密度试验结果

编号	钼的质量分数				
	1#	2#	3#	4#	5#
1	0.014	0.045	0.103	0.159	0.24
2	0.014	0.048	0.101	0.166	0.248
3	0.013	0.045	0.103	0.165	0.247
4	0.015	0.046	0.1	0.162	0.246
5	0.012	0.05	0.105	0.159	0.24
6	0.013	0.048	0.101	0.159	0.238
7	0.014	0.046	0.101	0.164	0.248
8	0.012	0.046	0.103	0.16	0.243
9	0.015	0.05	0.104	0.162	0.242
10	0.013	0.045	0.104	0.156	0.24
11	0.012	0.046	0.101	0.158	0.242
平均值	0.013	0.047	0.102	0.161	0.243
标准偏差	0.0011	0.0019	0.0016	0.0031	0.0036
RSD/%	8.38	4.03	1.59	1.95	1.48
Gn	1.786	1.589	1.841	1.590	1.393
G1	0.893	1.059	1.357	1.590	1.393
$\lambda$ (0.05,n)	2.234	2.234	2.234	2.234	2.234
$\lambda$ (0.01,n)	2.485	2.485	2.485	2.485	2.485
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值

表 13 大冶有色设计研究院有限公司的精密度试验结果

编号	钼的质量分数				
	1#	2#	3#	4#	5#
1	0.015	0.050	0.107	0.162	0.256
2	0.016	0.050	0.108	0.167	0.256
3	0.014	0.046	0.101	0.157	0.242
4	0.015	0.045	0.102	0.154	0.246
5	0.015	0.052	0.106	0.162	0.255
6	0.014	0.051	0.102	0.165	0.257
7	0.014	0.051	0.104	0.167	0.248
8	0.014	0.047	0.102	0.164	0.241
9	0.015	0.050	0.106	0.163	0.250
10	0.014	0.047	0.107	0.158	0.241
11	0.015	0.049	0.105	0.160	0.251
平均值	0.015	0.049	0.105	0.162	0.249
标准偏差	0.0008	0.0022	0.0025	0.0041	0.0062
RSD/%	5.28	4.50	2.35	2.56	2.50
Gn	1.137	1.180	1.217	1.205	1.283
G1	0.758	1.633	1.623	1.928	1.283
$\lambda (0.05,n)$	2.234	2.234	2.234	2.234	2.234
$\lambda (0.01,n)$	2.485	2.485	2.485	2.485	2.485
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值

表 14 湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司

编号	钼的质量分数				
	1#	2#	3#	4#	5#
1	0.016	0.046	0.103	0.162	0.231
2	0.015	0.049	0.103	0.167	0.232
3	0.014	0.05	0.105	0.161	0.238
4	0.014	0.049	0.103	0.163	0.24
5	0.015	0.051	0.103	0.16	0.233
6	0.015	0.051	0.101	0.165	0.233
7	0.013	0.049	0.102	0.164	0.238
8	0.014	0.049	0.104	0.163	0.239
9	0.014	0.049	0.103	0.159	0.238
10	0.014	0.048	0.105	0.162	0.236
11	0.014	0.049	0.102	0.16	0.235
平均值	0.014	0.049	0.103	0.162	0.236
标准偏差	0.0008	0.0014	0.0012	0.0024	0.0031
RSD/%	8.38	4.03	1.59	1.95	1.48
Gn	2.472	1.429	1.667	2.083	1.290



G1	1.236	2.143	1.667	1.250	1.613
$\lambda$ (0.05,n)	2.234	2.234	2.234	2.234	2.234
$\lambda$ (0.01,n)	2.485	2.485	2.485	2.485	2.485
异常值判断	歧离值	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值

### 3. 方法的重复性和再现性

#### 3.1 组间离群值检验

在每个样品水平中将各实验室精密度测试结果的平均值重新组成一组新的数据组,视为单次测定值,计算新数据组的总平均值 $\bar{x}$ 和单次测量标准偏差 $s$ ;采用格拉布斯(Grubbs)法对每个样品水平进行离群值检验,结果见下表所示。

表 15 组间格拉布斯(Grubbs)离群值检验结果

编号	钼的质量分数				
	1#	2#	3#	4#	5#
柿竹园	0.014	0.049	0.103	0.163	0.239
洛钼集团	0.012	0.043	0.098	0.157	0.231
赣州有色	0.014	0.051	0.104	0.167	0.239
北矿检测	0.014	0.043	0.096	0.15	0.224
昆明冶金	0.013	0.047	0.102	0.161	0.243
大冶有色	0.015	0.049	0.105	0.162	0.249
郴州钨	0.014	0.049	0.103	0.162	0.236
平均值	0.014	0.047	0.102	0.160	0.237
标准偏差	0.0010	0.0031	0.0033	0.0054	0.0081
RSD/%	6.94	6.66	3.26	3.37	3.41
Gn	1.352	1.180	1.036	1.242	1.447
G1	1.802	1.362	1.683	1.902	1.641
$\lambda$ (0.05,n)	1.938	1.938	1.938	1.938	1.938
$\lambda$ (0.01,n)	2.097	2.097	2.097	2.097	2.097
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值

#### 3.2 等精度检验

采用柯克伦(Cochran)法对每个样品水平的测试数据进行等精度检验。将一个数据组

中的最大方差与该数据组的方差和进行比较，按照下式计算统计量  $C_{\max}$ ：

$$C_{\max} = s_{\max}^2 / \sum s_i^2$$

根据所取显著性水平  $\alpha$ 、数据组数  $m$  和重复测定次数  $n$ ，查得 *Cochran* 临界值  $C(\alpha, m, n)$ 。当统计量  $C_{\max}$  小于显著性水平  $\alpha=0.05$  下的临界值，则判定为非异常值；当  $C_{\max}$  大于显著性水平  $\alpha=0.05$  下的临界值，且小于显著性水平  $\alpha=0.01$  下的临界值时，则判定为岐离值，此时该测量值若非技术错误导致，则仍可计入后续统计；当  $C_{\max}$  大于显著性水平  $\alpha=0.01$  下的临界值时，则判定为离群值，应当剔除。

表 16 柯克伦检验

S 标准差	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
S <sub>max</sub> =	0.0016	0.0023	0.0026	0.0026	0.0062
∑S <sup>2</sup>	7.09091E-05	2.36909E-05	2.72364E-05	2.72364E-05	0.000173
C=S <sub>max</sub> <sup>2</sup> /∑S <sup>2</sup>	0.2205	0.2233	0.2488	0.2483	0.2245

表 16 柯克伦检验显示，所有实验室的结果均正确可接受。

### 3.3 重复性限和再现性限的计算

表 17 重复性、再现性计算结果

实验室	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
柿竹园	0.014	0.049	0.103	0.163	0.239
洛钼集团	0.013	0.043	0.098	0.157	0.231
赣州有色	0.014	0.051	0.104	0.167	0.239
北矿检测	0.014	0.043	0.096	0.15	0.224
昆明冶金	0.013	0.047	0.102	0.161	0.243
大冶有色	0.015	0.049	0.105	0.162	0.249
柳州钨	0.014	0.047	0.102	0.16	0.237
总平均值	0.014	0.047	0.101	0.160	0.237
标准偏差	0.0007	0.0031	0.0033	0.0054	0.0081
T1	1.064	3.65	7.826	12.338	18.26
T2	0.014741091	0.173659091	0.796073636	1.978896909	4.334708
T3	77	77	77	77	77
T4	847	847	847	847	847
T5	7.09091E-06	0.000236909	0.000272364	0.000272364	0.00173
sr2	1.01299E-06	3.38442E-06	3.89+091E-06	3.89091E-06	2.47143E-05
sL2	5.84022E-07	9.69107E-06	1.01129E-05	2.92834E-05	6.78701E-05
sR2	1.59701E-06	1.30755E-05	1.40039E-05	3.31743E-05	9.25844E-05
r	0.00281823	0.005151099	0.005523108	0.005523108	0.01391977
R	0.003538439	0.01012481	0.010478084	0.016127189	0.026941823

#### **四、标准中涉及的专利情况**

本标准不涉及专利问题。

#### **五、标准预期达到的社会效益等情况**

本标准在制定过程中，调研了国内多家选冶企业，标准技术先进，具有充分的可操作性、适用性，完全能够满足国内外用户、市场的需求。本标准颁布执行后，将在国内形成钨钼铋锡多金属矿中钼含量化学成分的统一的分析测试标准，提高钨钼铋锡多金属矿分析方法的标准水平，有利于企业提高生产工艺指导，也增加各实验室测数据之间的可靠性和可比性，助力我国综合回收利用的发展发挥着十分重要的作用。

#### **六、采用国际标准和国外先进标准的情况**

无。

#### **七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况**

本标准的技术内容与现行相关法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

#### **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**

根据标准化法和有关文件规定，建议本标准性质为推荐性协会标准。

#### **十、贯彻标准的要求和措施建议**

本标准适用性更强，本文件发布执行后，建议尽快推广使用。

#### **十一、废止现行有关标准的建议**

无

**十二、其他应予以说明的事项**

无。