

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T XXXX.3—20XX

焙烧钼精矿化学分析方法
第3部分：铋含量的测定

火焰原子吸收光谱法和原子荧光光谱法

Methods for chemical analysis of roasted molybdenum concentrate—
Part 3: Determination of bismuth content—

Flame atomic absorption spectrometry and atomic fluorescence
spectrometry

(报批稿)

20××-××-××发布

20××-××-××实施

中华人民共和国工业和信息化部发布

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

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YS/T ××××《焙烧钼精矿化学分析方法》的第3部分。YS/T ××××已经发布了以下部分：

- 第1部分：钼含量的测定 钼酸铅重量法；
- 第2部分：氨不溶钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；
- 第3部分：铋含量的测定 火焰原子吸收光谱法和原子荧光光谱法；
- 第4部分：锡含量的测定 原子荧光光谱法；
- 第5部分：铈含量的测定 原子荧光光谱法；
- 第6部分：铅、铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第7部分：钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第8部分：钙、镁含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第9部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第10部分：硅含量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第11部分：钨含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第12部分：碳、硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法。。

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：金堆城钼业股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司。

本文件主要起草人：谢明明、岳野、柴玉青、王郭亮、王波、贺鑫、刘延波、张力久、赵艳、王璇、张金莲、周恺、熊小斌。

引 言

焙烧钼精矿，又名工业氧化钼、钼焙砂。焙烧钼精矿不仅是添加于合金的主要钼产品，而且是制取钼铁和生产钼酸铵的原料，属于国家战略储备物资。但国内外仍缺少焙烧钼精矿的检验标准，因此通过实验研究并建立一套完整且切实可行的焙烧钼精矿化学分析方法标准已是行业急需。本标准拟由十二部分组成。

- 第1部分：钼含量的测定，目的在于建立重量法测定焙烧钼精矿中钼含量的方法；
- 第2部分：氨不溶钼含量的测定，目的在于建立分光光度法测定焙烧钼精矿中氨不溶钼含量的方法；
- 第3部分：铋含量的测定，目的在于建立火焰原子吸收光谱法和原子荧光光谱法测定焙烧钼精矿中铋含量的方法；
- 第4部分：锡含量的测定，目的在于建立原子荧光光谱法测定焙烧钼精矿中锡含量的方法；
- 第5部分：锑含量的测定，目的在于建立原子荧光光谱法测定焙烧钼精矿中锑含量的方法；
- 第6部分：铅、铜含量的测定，目的在于建立火焰原子吸收光谱法测定焙烧钼精矿中铅、铜含量的方法；
- 第7部分：钾含量的测定，目的在于建立火焰原子吸收光谱法测定焙烧钼精矿中钾含量的方法；
- 第8部分：钙、镁含量的测定，目的在于建立火焰原子吸收光谱法测定焙烧钼精矿中钙、镁含量的方法；
- 第9部分：磷含量的测定，目的在于建立分光光度法测定焙烧钼精矿中磷含量的方法；
- 第10部分：硅含量的测定，目的在于建立分光光度法测定焙烧钼精矿中硅含量的方法；
- 第11部分：钨含量的测定，目的在于建立分光光度法测定焙烧钼精矿中钨含量的方法；
- 第12部分：碳、硫含量的测定，目的在于建立高频燃烧红外吸收法测定焙烧钼精矿中碳、硫含量的方法。

本文件填补了国内外在焙烧钼精矿检验领域的空白，对完善焙烧钼精矿的检验方法具有积极的指导意义。

焙烧钼精矿化学分析方法

第3部分：钼含量的测定

火焰原子吸收光谱法和原子荧光光谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作经验。本文件并未指出所有的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了焙烧钼精矿中钼含量的测定方法。

本文件适用于焙烧钼精矿中钼含量的测定。方法一测定范围：0.010%~0.20%；方法二测定范围：0.0001%~0.050%。测定范围重叠时，方法二为仲裁方法。

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

GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语

3 术语和定义

GB/T 17433 界定的术语和定义适用于本文件。

4 方法一 火焰原子吸收光谱法

4.1 原理

试料以氨水、过氧化氢分解，在盐酸，硝酸介质中，于原子吸收光谱仪上，波长223.1 nm处，用空气-乙炔火焰法测量吸光度。

4.2 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

4.2.1 水，GB/T 6682，二级。

4.2.2 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。

4.2.3 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。

4.2.4 氨水($\rho=0.90$ g/mL)。

4.2.5 过氧化氢($\rho=1.10$ g/mL)。

4.2.6 铋标准溶液：称取 0.1000 g 金属铋 ($w_{\text{Bi}} \geq 99.99\%$) 于 250 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸 (4.2.2)，低温加热溶解后，冷却，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 铋。或者购买相应浓度的有证标准物质。

4.2.7 乙炔气：体积分数不小于 99.99%。

4.3 仪器设备

原子吸收光谱仪，附铋空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

- 特征浓度：在与测量试液的基体相一致的溶液中，铋的特征浓度应不大于 0.86 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；
- 精密度：测量最高标准溶液 10 次，其吸光度的标准偏差应不超过平均吸光度的 1.0%；用最低浓度的标准溶液（不是“零”浓度标准溶液）测量 10 次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的 0.6%；
- 工作曲线线性：将工作曲线按浓度等分成五段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比，应不小于 0.8。

4.4 样品

样品应粉碎并通过 0.090 mm 标准筛网，并在 105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 烘至恒重。

4.5 试验步骤

4.5.1 试料

称取 0.20 g 样品，精确至 0.0001 g。

4.5.2 平行试验

平行做两份试验，试验结果取其平均值。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 测定

4.5.4.1 将试料 (4.5.1) 置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 水，加入 1 mL 氨水 (4.2.4)，置于电热板上，在 200 $^{\circ}\text{C}$ ~300 $^{\circ}\text{C}$ 加热溶解至溶液不再继续反应，取下冷却至室温，缓慢加入 2 mL 过氧化氢 (4.2.5)，加热煮沸 1 min~2 min，取下冷却至室温，加入 10 mL 盐酸 (4.2.3)，加热煮沸至清亮，取下冷却至室温，加入 1 mL 硝酸 (4.2.2)，转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，干过滤。

4.5.4.2 于原子吸收光谱仪波长 223.1 nm 处，用空气-乙炔火焰，以水调零，测量溶液 (4.5.4.1) 及随同试料空白 (4.5.3) 的吸光度。从工作曲线上查出相应的铋的质量浓度。

4.5.5 工作曲线的绘制

4.5.5.1 分别移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 铋标准溶液 (4.2.6) 于一组 100 mL 容量瓶中，加入 8 mL 盐酸溶液 (4.2.3)，以水稀释至刻度，混匀。

4.5.5.2 于原子吸收光谱仪波长 223.1 nm 处，用空气-乙炔火焰，以水调零，测量系列标准溶液 (4.5.5.1) 的吸光度，以铋的质量浓度为横坐标，吸光度值为纵坐标绘制工作曲线。线性相关系数应不小于 0.999。

4.6 试验数据处理

铋含量以铋的质量分数 w_{Bi} 计，按公式(1)计算：

$$w_{\text{Bi}} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ_1 ——自工作曲线上查得的测量溶液中铋的质量浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；

ρ_0 ——自工作曲线上查得的空白溶液中铋的质量浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；

V ——试液总体积，单位为毫升 (mL)；

m ——试料的质量，单位为克 (g)。

计算结果保留两位有效数字。按 GB/T 8170 的规定修约。

4.7 精密度

4.7.1 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 1 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) 情况不超过 5%。重复性限 (r) 按表 1 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 A。

表 1 重复性限 (方法一)

$w_{\text{Bi}}/\%$	0.043	0.054	0.16
$r/\%$	0.002	0.003	0.01

4.7.2 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 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再现性限 (R)，超过再现性限 (R) 情况不超过 5%。再现性限 (R) 按表 2 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 2 再现性限 (方法一)

$w_{\text{Bi}}/\%$	0.043	0.054	0.16
$R/\%$	0.002	0.004	0.02

5 方法二 原子荧光光谱法

5.1 原理

试料经氨水、过氧化氢分解，在酸性介质中，铋和硼氢化钠作用生成铋氢化物，并由载气带入原子化器中进行原子化，以铋空心阴极灯为光源，使用氢化物发生-原子荧光光谱法测定铋的荧光强度。在一定范围内，荧光强度与被测元素的含量成正比。

5.2 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂。

5.2.1 水，GB/T 6682，二级。

5.2.2 硼氢化钠。

5.2.3 氢氧化钠。

5.2.4 硝酸 ($\rho=1.42 \text{ g/mL}$)。

5.2.5 盐酸 ($\rho=1.19 \text{ g/mL}$)。

5.2.6 硫酸 ($\rho=1.84 \text{ g/mL}$)。

- 5.2.7 氨水($\rho=0.90$ g/mL)。
- 5.2.8 过氧化氢($\rho=1.10$ g/mL)。
- 5.2.9 盐酸(1+9)。
- 5.2.10 铋标准贮存溶液：称取 0.1000 g 金属铋(质量分数不小于 99.99%)于 250 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸(5.2.4)，低温加热溶解后，冷却，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100 μ g 铋。或者购买相应浓度的有证标准物质。
- 5.2.11 铋标准溶液：移取 1.00 mL 铋标准贮存溶液于 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 盐酸(5.2.5)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 μ g 铋。或者购买相应浓度的有证标准物质。
- 5.2.12 钼基体溶液：称取 0.7500 g 高纯三氧化钼($w_{\text{MoO}_3} \geq 99.99\%$, 0.00001% , $w_{\text{Bi}} \leq 0.00001\%$)，于 100 mL 的烧杯中，加入 2 mL 氨水(5.2.7)，低温加热溶解，用氨水(1+99)稀释到 100 mL，摇匀待用。此溶液 1 mL 含有 5 mg 钼。
- 5.2.13 硼氢化钠溶液：称取 2.0 g 硼氢化钠(5.2.2)，加入预先溶有 1 g 氢氧化钠(5.2.3)的 100 mL 水中，完全溶解后摇匀备用，用时现配。
- 5.2.14 氙气，体积分数不小于 99.99%。

5.3 仪器设备

原子荧光光谱仪，附高强度铋空心阴极灯。

5.4 样品

样品应粉碎并通过 0.090 mm 标准筛网，并在 105 $^{\circ}$ C~110 $^{\circ}$ C 烘至恒重。

5.5 试验步骤

5.5.1 试料

称取 0.10 g 样品，精确至 0.0001 g。

5.5.2 平行试验

平行做两份试验，试验结果取其平均值。

5.5.3 空白试验

根据钼含量移取等量钼基体溶液(5.2.12)，随同试料做空白试验。

5.5.4 测定

5.5.4.1 将试料(5.5.1)置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 水，加入 1 mL 氨水(5.2.7)，置于电热板上，在 200 $^{\circ}$ C~300 $^{\circ}$ C 加热溶解至溶液不再继续反应，取下冷却至室温，缓慢加入 2 mL 过氧化氢(5.2.8)，加热煮沸 1 min~2 min，取下冷却至室温，加入 10 mL 盐酸(5.2.5)，加热煮沸至清亮，取下冷却至室温，加入 1 mL 硝酸(5.2.4)，转移至 100 mL 容量瓶中，用水定容，摇匀后干过滤。

5.5.4.2 按照表 3 移取溶液(5.5.4.1)于 100 mL 容量瓶中，加入盐酸(5.2.5)，加入硝酸(5.2.4)，用水稀释至刻度。

表 3 分取体积、加入盐酸、硝酸和钼基体溶液体积

铋的质量分数 %	分取体积 mL	加入盐酸(5.2.5)体积 mL	加入硝酸(5.2.4)体积 mL	工作曲线溶液加入钼基体溶液(5.2.12)体积 mL
0.0001~0.0050	-	-	-	10
>0.0050~0.050	10.00	10	1	1

5.5.4.3 按照选定条件，以硼氢化钠溶液（5.2.13）作为还原剂[有些仪器测定时需要使用盐酸（5.2.9）作为载流]，测定溶液（5.5.4.1）和空白试验溶液（5.5.3）的荧光强度，扣除空白，根据校准曲线计算出样品中铋的质量浓度。

5.5.5 工作曲线的绘制

5.5.5.1 按照表3移取铝基体溶液（5.2.12）置于一组100 mL容量瓶中，依次分别加入0 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.00 mL铋标准溶液（5.2.11），加入10 mL盐酸（5.2.5），加入1 mL硝酸（5.2.4），用水稀释至刻度。

5.5.5.2 在仪器选定的工作条件下，测量系列标准溶液（5.5.5.1）的荧光强度，以铋的浓度为横坐标，原子荧光强度为纵坐标，绘制工作曲线。线性相关系数不小于0.999。

5.6 试验数据处理

铋含量以铋的质量分数 w_{Bi} 计，按公式(2)计算：

$$w_{\text{Bi}} = \frac{(\rho_2 - \rho_1) \cdot V_1 \cdot V_0 \times 10^{-9}}{m_0 \cdot V_2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ_2 ——根据工作曲线计算得到溶液中铋的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

ρ_1 ——根据工作曲线计算得到空白溶液中铋的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

V_1 ——被测试液体积，单位为毫升（mL）；

V_0 ——试液总体积，单位为毫升（mL）；

m_0 ——样品的质量的数值，单位为克（g）；

V_2 ——分取试液体积，单位为毫升（mL）。

计算结果保留两位有效数字。按 GB/T 8170 的规定修约。

5.7 精密度

5.7.1 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4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 ）情况不超过5%。重复性限（ r ）按表4数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录A。

表4 重复性限（方法二）

$w_{\text{Bi}}/\%$	0.0010	0.0029	0.0080	0.029	0.054
$r/\%$	0.0002	0.0003	0.0008	0.002	0.004

5.7.2 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5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 ）情况不超过5%。再现性限（ R ）按表5数据采用线性内插法或外延法求得。

表5 再现性限（方法二）

$w_{\text{Bi}}/\%$	0.0010	0.0029	0.0080	0.029	0.054
$R/\%$	0.0002	0.0004	0.0014	0.003	0.005

6 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- a) 试验对象；
- b) 本文件编号；
- c) 使用的方法；
- d) 分析结果及其表示；
- e) 观察到的异常现象；
- f) 试验日期。

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

附录 A

(资料性)

精密度试验原始数据

精密度数据是在 2021 年由多家实验室对铋含量的多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铋含量在重复性条件下独立测定 11 次。方法一测量的原始数据见表 A. 1。方法二测量的原始数据见表 A. 2。

表 A. 1 精密度试验原始数据（方法一）

水平数	实验室	$w_{Bi}/\% (n=11)$										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.042	0.043	0.043	0.044	0.043
	2	0.043	0.042	0.042	0.042	0.041	0.043	0.042	0.044	0.043	0.044	0.043
	3	0.043	0.042	0.043	0.043	0.043	0.043	0.042	0.043	0.043	0.042	0.043
	4	0.043	0.044	0.043	0.045	0.046	0.043	0.043	0.046	0.043	0.043	0.044
2	1	0.054	0.055	0.053	0.056	0.054	0.053	0.053	0.053	0.055	0.053	0.054
	2	0.053	0.055	0.052	0.055	0.057	0.053	0.053	0.054	0.054	0.053	0.056
	3	0.054	0.054	0.054	0.054	0.054	0.054	0.054	0.054	0.054	0.054	0.054
	4	0.056	0.053	0.054	0.054	0.054	0.055	0.055	0.055	0.054	0.054	0.056
3	1	0.15	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16	0.15	0.16	0.16	0.16	0.15
	2	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
	3	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	4	0.16	0.16	0.15	0.16	0.15	0.15	0.15	0.16	0.16	0.16	0.15

表 A. 2 精密度试验原始数据（方法二）

水平数	实验室	$w_{Bi}/\% (n=11)$										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0009	0.0010	0.0011	0.0010
	2	0.0009	0.0009	0.0010	0.0010	0.0009	0.0010	0.0010	0.0009	0.0009	0.0011	0.0010
	3	0.0010	0.0010	0.0011	0.0010	0.0010	0.0011	0.0010	0.0011	0.0011	0.0010	0.0010
2	1	0.0030	0.0028	0.0029	0.0028	0.0030	0.0029	0.0029	0.0028	0.0030	0.0029	0.0030
	2	0.0028	0.0028	0.0030	0.0028	0.0030	0.0029	0.0029	0.0028	0.0028	0.0029	0.0030
	3	0.0030	0.0029	0.0031	0.0032	0.0029	0.0031	0.0033	0.0030	0.0029	0.0029	0.0031
3	1	0.0080	0.0079	0.0076	0.0072	0.0071	0.0073	0.0072	0.0077	0.0077	0.0076	0.0074
	2	0.0085	0.0076	0.0086	0.0079	0.0081	0.0079	0.0078	0.0079	0.0083	0.0086	0.0074
	3	0.0084	0.0084	0.0083	0.0083	0.0084	0.0082	0.0082	0.0083	0.0084	0.0082	0.0082
4	1	0.028	0.028	0.028	0.029	0.029	0.029	0.029	0.028	0.030	0.030	0.028
	2	0.028	0.027	0.027	0.030	0.030	0.028	0.027	0.029	0.030	0.029	0.027
	3	0.028	0.029	0.029	0.029	0.030	0.030	0.029	0.029	0.028	0.029	0.030
5	1	0.053	0.055	0.052	0.055	0.057	0.053	0.053	0.054	0.054	0.053	0.056
	2	0.053	0.057	0.052	0.051	0.055	0.056	0.057	0.055	0.053	0.052	0.057
	3	0.054	0.054	0.054	0.054	0.054	0.053	0.054	0.054	0.053	0.054	0.054