

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T XXXX.5—20XX

焙烧钼精矿化学分析方法
第5部分：锑含量的测定
原子荧光光谱法

Methods for chemical analysis of roasted molybdenum concentrate—
Part 5: Determination of antimony content—
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

本部分按照 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5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、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心、广东省科学院工业分析检测中心。

本文件主要起草人：谢明明、岳野、柴玉青、杨红忠、王虎、刘延波、贺鑫、李建国、袁冬梅、张可、王津、熊晓燕。

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。本文件拟由十二部分组成。

- 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：铈含量的测定，目的在于建立原子荧光光谱法测定焙烧钼精矿中铈含量的方法；
- 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，目的在于建立电感耦合等离子体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5部分：铈含量的测定

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铈含量的测定方法。

本文件适用于焙烧钼精矿中铈含量的测定。测定范围：0.0002%~0.050%。

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 原理

试料经氨水溶解，在酸性介质中，铈和硼氢化钠作用生成铈氢化物，并由载气带入原子化器中进行原子化，以铈空心阴极灯为光源，使用氢化物发生-原子荧光光谱法测量铈的荧光强度。在一定范围内，荧光强度与被测元素的含量成正比，根据工作曲线计算铈的含量。

5 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。

5.1 水，GB/T 6682，二级。

5.2 硼氢化钠。

5.3 氢氧化钠。

5.4 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。

5.5 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。

5.6 硫酸($\rho=1.84$ g/mL)。

5.7 氨水($\rho=0.90$ g/mL)。

5.8 过氧化氢($\rho=1.10$ g/mL)。

5.9 盐酸(5+95)。

5.10 硫脲-抗坏血酸溶液(100g/L): 分别称取10 g 硫脲, 10 g 抗坏血酸, 溶于100 mL 水中, 混匀, 用时现配。

5.11 铈标准贮存溶液: 称取0.1000 g 金属铈($w_{sb}\geq 99.99\%$)于250 mL 烧杯中, 加6 mL~8 mL 硫酸(5.6), 加热溶解, 冷却, 移入1000 mL 容量瓶, 用水稀释至刻度。此溶液1 mL 含100 μ g 铈。或者购买相应浓度的有证标准物质。

5.12 铈标准溶液: 移取1.00 mL 铈标准贮存溶液(5.11)于100 mL 容量瓶中, 加入10 mL 盐酸(5.5), 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液1 mL 含1 μ g 铈。或者购买相应浓度的有证标准物质。

5.13 钼基体溶液: 称取1.5000 g 纯三氧化钼($w_{MoO_3}\geq 99.99\%$, $w_{sb}\leq 0.00001\%$), 于100 mL 的烧杯中, 加入4 mL 氨水(5.7), 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10 mg 钼。

5.14 硼氢化钠溶液(20g/L): 称取2.0 g 硼氢化钠(5.2), 加入预先溶有1 g 氢氧化钠(5.3)的100 mL 水中, 完全溶解后摇匀备用, 用时现配。

5.15 氩气: 体积分数不小于99.99%。

6 仪器设备

原子荧光光谱仪, 附高强度铈空心阴极灯。

7 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。

8 试验步骤

8.1 试料

称取0.20 g 样品, 精确至0.0001 g。

8.2 平行试验

平行做两份试验, 试验结果取其平均值。

8.3 空白试验

根据钼含量移取等量钼基体溶液(5.13), 随同试料做空白试验。

8.4 测定

8.4.1 将试料(8.1)于150 mL 烧杯中, 加入10 mL 水, 加入1 mL 氨水(5.7), 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(5.8), 加热煮沸1 min~2 min, 取下冷却至室温, 加入10 mL 盐酸(5.5), 加热煮沸至清亮, 取下冷却至室温, 加入1 mL 硝酸(5.4), 转移至100 mL 容量瓶中, 用水定容, 摇匀后干过滤。

8.4.2 按照表1 移取试液(8.4.1)或空白试验溶液(8.3)于100 mL 容量瓶中, 依次加入盐酸(5.5)、硝酸(5.4)、硫脲-抗坏血酸溶液(5.10), 用水稀释至刻度, 混匀。静置30 min。

表1 分取试液体积、加入盐酸、硝酸和硫脲-抗坏血酸溶液体积

铈的质量分数 %	分取试液体积 mL	加入盐酸(5.5)体积 mL	加入硝酸(5.4)体积 mL	加入硫脲-抗坏血酸溶液 (5.10)体积
0.0002~0.0025	—	—	—	—
>0.0025~0.025	10.00	10	1	5
>0.025~0.050	5.00	10	1	5

8.4.3 按照选定条件,以硼氢化钠溶液(5.14)作为还原剂,测量溶液(8.4.2)的荧光强度,根据校准曲线计算出样品中铈的质量浓度。

注:有些仪器测量时需要使用盐酸(5.9)作为载流。

8.5 工作曲线的绘制

8.5.1 根据溶液(8.4.2)中钼含量移取等量钼基体溶液(5.13)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铈标准溶液(5.12),加入10 mL盐酸(5.5),加入1 mL硝酸(5.4),加入5 mL硫脲-抗坏血酸溶液(5.10),用水稀释至刻度,混匀。静置30 min。

8.5.2 在仪器选定的工作条件下,测量系列标准溶液(8.5.1)的荧光强度,以铈的质量浓度为横坐标,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。

9 试验数据处理

铈含量以铈的质量分数 w_{Sb} 计,按公式(1)计算:

$$w_{\text{Sb}} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot V_1 \cdot V_0 \times 10^{-9}}{m_0 \cdot V_2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ρ_1 ——根据工作曲线计算得到溶液中铈的质量浓度,单位为纳克每毫升 (ng/mL);
- ρ_0 ——根据工作曲线计算得到空白溶液中铈的质量浓度,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)。

当计算结果小于0.0010%,保留一位有效数字;当计算结果不小于0.0010%,保留两位有效数字。按GB/T 8170的规定修约。

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)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。精密度试验原始数据见附录A。

表2 重复性限

$w_{\text{Sb}}/\%$	0.0002	0.0006	0.0011	0.0057	0.010	0.050
$r/\%$	0.0001	0.0001	0.0002	0.0005	0.001	0.001

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) 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

$m_{sb}/\%$	0.0002	0.0006	0.001	0.006	0.010	0.050
$R/\%$	0.0001	0.0002	0.0003	0.0006	0.001	0.002

11 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) 分析结果及其表示；
- d) 观察到的异常现象；
- e) 试验日期。

附录 A

(资料性)

精密度试验原始数据

精密度数据是在 2021 年由 3 家实验室对铈含量的 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铈含量在重复性条件下独立测量 11 次，测量的原始数据见表 A.1。

表 A.1 精密度试验原始数据

水平数	实验室	$w_{\text{sb}}/\%$ (n=11)											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1	1	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
	2	0.0002	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	3	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
2	1	0.0007	0.0007	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0007	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006
	2	0.0006	0.0005	0.0005	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0005
	3	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006
3	1	0.0012	0.0012	0.0011	0.0011	0.0010	0.0011	0.0011	0.0010	0.0011	0.0012	0.0011	0.0011
	2	0.0011	0.0011	0.0012	0.0011	0.0010	0.0011	0.0012	0.0011	0.0010	0.0011	0.0011	0.0011
	3	0.0010	0.0010	0.0011	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010
4	1	0.0057	0.0056	0.0060	0.0057	0.0059	0.0057	0.0057	0.0057	0.0056	0.0060	0.0057	0.0057
	2	0.0058	0.0055	0.0060	0.0054	0.0056	0.0054	0.0057	0.0059	0.0061	0.0058	0.0056	0.0056
	3	0.0056	0.0057	0.0058	0.0056	0.0052	0.0055	0.0055	0.0056	0.0056	0.0057	0.0056	0.0056
5	1	0.0100	0.0098	0.011	0.0099	0.010	0.0099	0.0096	0.0096	0.0098	0.011	0.010	0.010
	2	0.0095	0.011	0.0098	0.010	0.011	0.0098	0.010	0.010	0.0094	0.010	0.011	0.011
	3	0.0098	0.010	0.010	0.010	0.010	0.0102	0.0096	0.010	0.0097	0.0096	0.0096	0.0096
6	1	0.049	0.049	0.050	0.050	0.049	0.052	0.050	0.049	0.049	0.050	0.051	0.051
	2	0.049	0.050	0.050	0.051	0.050	0.051	0.051	0.050	0.049	0.050	0.051	0.051
	3	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050