ICS 73.060
D 40

中华人民共和国国家标准

GB/T 14352.1—2010
代替 GB/T 14352.1—1993

钨矿石、钼矿石化学分析方法 第1部分:钨量测定

Methods for chemical analysis of tungsten ores and molybdenum ores—Part 1:Determination of tungsten content

2010-11-10 发布　　2011-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　发布

前　言

GB/T 14352《钨矿石、钼矿石化学分析方法》共有18个部分：

——第1部分：钨量测定；

——第2部分：钼量测定；

——第3部分：铜量测定；

——第4部分：铅量测定；

——第5部分：锌量测定；

——第6部分：镉量测定；

——第7部分：钴量测定；

——第8部分：镍量测定；

——第9部分：硫量测定；

——第10部分：砷量测定；

——第11部分：铋量测定；

——第12部分：银量测定；

——第13部分：锡量测定；

——第14部分：镓量测定；

——第15部分：锗量测定；

——第16部分：硒量测定；

——第17部分：碲量测定；

——第18部分：铼量测定。

本部分为GB/T 14352的第1部分。

本部分代替GB/T 14352.1—1993《钨矿石、钼矿石化学分析方法　硫氰酸盐光度法测定钨量》。

本部分与GB/T 14352.1—1993相比，主要变化如下：

——增加了警示内容；

——修改了试样干燥温度。

本部分的附录A为资料性附录。

本部分由中华人民共和国国土资源部提出。

本部分由全国国土资源标准化技术委员会归口。

本部分负责起草单位：国家地质实验测试中心。

本部分起草单位：江苏省地质调查研究院(国土资源部南京矿产资源监督检测中心)。

本部分主要起草人：蔡玉曼、张培新。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 14352.1—1993。

钨矿石、钼矿石化学分析方法 第1部分:钨量测定

警示:使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。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

GB/T 14352的本部分规定了钨矿石、钼矿石中钨量的测定方法。

本部分适用于钨矿石、钼矿石中钨量的测定。

测定范围:0.05%～5%的三氧化钨。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过GB/T 14352的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定

GB/T 14352.2 钨矿石、钼矿石化学分析方法 第2部分:钼量测定

3 原理

试料用过氧化钠熔融、热水提取,铁、钛、锰、镍、钴、铌、钽等形成沉淀而与钨分离。分取部分滤液,在盐酸介质中,以三氯化钛将钨还原至五价状态与硫氰酸盐形成黄色络合物,于分光光度计上,在波长420 nm处测量吸光度,计算钨量。

钼亦能被三氯化钛还原为五价与硫氰酸盐生成橙红色的络合物影响测定。若盐酸浓度大于25%,当加入过量还原剂时可将钼还原至三价与硫氰酸盐形成黄色络合物,其颜色强度远较钨硫氰酸盐黄色络合物为弱,0.2 mg以下的钼(50 mL显色体积)对测定无影响,超过此量时,应予以校准,或用酸分解试料分离之。

4 试剂

本部分除非另有说明,在分析中均使用分析纯试剂和符合GB/T 6682的分析实验室用水。

4.1 过氧化钠。

4.2 无水乙醇。

4.3 甲醛。

4.4 盐酸(ρ1.19 g/mL)。

4.5 硫氰酸钾溶液(250 g/L,用时现配)。

4.6 次磷酸钠溶液(100 g/L)。

4.7 三氯化铝溶液[500 g/L,用六水三氯化铝($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)配制]。

4.8 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(4.4)稀释至刻度,摇匀,用时

现配。

4.9 氢氧化钠溶液(40 g/L)。

4.10 氢氧化钠溶液(200 g/L)。

4.11 磷酸(3+2)。

4.12 钨标准溶液:

a) 钨标准储备溶液[$\rho(WO_3)=500.0\ \mu g/mL$]:称取 0.500 0 g 优级纯三氧化钨(99.99%)置于 200 mL 烧杯中,加入 100 mL 氢氧化钠溶液(4.9),盖上表面皿,加热溶解,冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液(4.9)稀释至刻度,摇匀。转入干燥的塑料瓶中贮存;

注:三氧化钨预先在 650 ℃灼烧 1 h,置于干燥器中冷至室温。

b) 钨标准溶液[$\rho(WO_3)=100.0\ \mu g/mL$]:分取 100.00 mL 钨标准储备溶液[4.12a)],置于 500 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液(4.9)稀释至刻度,摇匀。转入干燥的塑料瓶中贮存。

5 仪器

5.1 分析天平:三级,感量 0.1 mg。

5.2 分光光度计。

6 试样

6.1 按 GB/T 14505 的相关要求,加工试样粒径应小于 97 μm。

6.2 试样应在 105 ℃预干燥 2 h,含硫矿物的试样在 60 ℃～80 ℃的鼓风干燥烘箱内干燥 2 h～4 h,然后置于干燥器中,冷却至室温。

7 分析步骤

7.1 试料

根据试样中钨量按表 1 称取试料量,精确至 0.1 mg。

表 1 试料量

三氧化钨量/%	试料量/g	分取试液体积/mL
0.05～0.5	0.5	20.00
>0.5～1	0.5	10.00
>1～2.5	0.2	10.00
>2.5～5	0.1	5.00

7.2 空白试验

随同试料进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶,加入同等的量。

7.3 验证试验

随同试料分析同矿种、含量相近的标准物质。

7.4 试料分解

7.4.1 将试料(7.1)置于铁坩埚或刚玉坩埚中,加入 3 g 过氧化钠(4.1),搅拌均匀,再覆盖约 1 g 过氧化钠(4.1),加盖,置于预先升温至 650 ℃的高温炉中,升温至 700 ℃保持 5 min～7 min,至熔融物刚呈全熔状态。取出,稍冷。

7.4.2 将坩埚及盖置于 200 mL 烧杯中,加入 50 mL 热水,盖上表面皿,从烧杯嘴滴加无水乙醇(4.2)及甲醛溶液(4.3)各 5 滴～6 滴,趁烧杯中气泡未完全消失时置于高温电热板(或小电炉)上煮沸 3 min～5 min,取下,洗涤表面皿后除去,洗出坩埚和盖,控制体积在 70 mL 左右,置于流水中冷却后,移入

100 mL 容量瓶中并稀释至刻度，摇匀，放置澄清或干过滤。

7.4.3 按表 1 分取 5.00 mL～20.00 mL 试液，置于 50 mL 容量瓶中。用氢氧化钠溶液(4.9)补足 20 mL，准确加入 2.5 mL 硫氰酸钾溶液(4.5)，摇匀，迅速加入 15 mL 盐酸(4.4)，摇匀，立即置于冰水或流水浴中冷却，依次加入 1 mL 次磷酸钠溶液(4.6)、1 mL 三氯化铝溶液(4.7)，摇匀，再加入 1.5 mL 三氯化钛溶液(4.8)，摇匀，用水稀释至刻度，摇匀，放置片刻备测。

注：有关说明见附录 A。

7.5 校准溶液系列配制

分取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 钨标准溶液[4.12b)]，分别置于一组 50 mL 容量瓶中，用氢氧化钠溶液(4.9)补足 20 mL，以下按分析步骤(7.4.3)进行。

7.6 测定

在分光光度计上，用 1 cm 比色皿，以校准溶液系列空白溶液作参比，于波长 420 nm 处测量校准溶液、试料溶液、空白试验溶液和验证试验溶液的吸光度。

注：室温在 30 ℃以上，显色后立即测量，在 1 h 内完成；室温在 15 ℃～30 ℃之间，15 min 后测量，在 2 h 内完成；室温在 15 ℃以下，30 min 后测量，可以稳定数小时。

7.7 校准曲线绘制

以三氧化钨量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线，从校准曲线上查得相应的三氧化钨量。

8 结果计算

钨量以质量分数 $w(WO_3)$ 计，数值以%表示，按式(1)计算：

$$w(WO_3)=\frac{(m_1-m_0)\cdot V\times 10^{-6}}{m\cdot V_1}\times 100 \quad \cdots\cdots(1)$$

式中：

m_1——从校准曲线上查得分取试料溶液中的三氧化钨量，单位为微克(μg)；

m_0——从校准曲线上查得的空白溶液的三氧化钨量，单位为微克(μg)；

V——试料溶液总体积，单位为毫升(mL)；

m——试料量，单位为克(g)；

V_1——分取试料溶液的体积，单位为毫升(mL)。

计算结果表示到小数点后二位。

9 精密度

方法精密度见表 2。

表 2 精密度 %

元素(组分)	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
三氧化钨	0.08～6.0	$r=0.010\ 3+0.025\ 0m$	$R=0.032\ 2+0.045\ 2m$
注：本精密度数据是由 6 个实验室对 6 个水平的试样进行试验确定。			

10 特殊情况

10.1 钼的校准

10.1.1 钼量测定

分取部分测定钨的干过滤滤液(7.4.2)，按 GB/T 14352.2 的显色条件测定试料中的钼量。

10.1.2 钼校准溶液系列配制

分取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 钼标准溶液(1 mL 含

500 μg Mo)，置于一组已含 2 mL 钨标准溶液[4.12b)]的 50 mL 容量瓶中，按分析步骤(7.5)进行钨校准溶液系列的配制。

10.1.3 测定

在分光光度计上，用 1 cm 比色皿，以空白试验溶液作参比，于波长 420 nm 处测量校准溶液和试料溶液的吸光度。

10.1.4 钼校准曲线绘制

在钨校准曲线上查得相应的三氧化钨的量(μg)，各减去 200 μg。然后以钼量为纵坐标，相应的三氧化钨量为横坐标，绘制校准曲线。

注：校准曲线一次作成后，列成表格可以长期查用。

10.1.5 结果计算

$$w(WO_3)=\frac{(m_1-m_2)\cdot V\times 10^{-6}}{m\cdot V_1}\times 100 \quad \cdots\cdots(2)$$

式中：

m_1——测定钨时从钨校准曲线上查得分取试料溶液中的三氧化钨量(已减去空白)，单位为微克(μg)；

m_2——测得钼量(μg)后从钼校准曲线上查得分取试料溶液中的相当于三氧化钨量(已减去空白)，单位为微克(μg)；

V——试料溶液的总体积，单位为毫升(mL)；

m——试料量，单位为克(g)；

V_1——分取试料溶液的体积(测定钨和钼时应相同或相当)，单位为毫升(mL)。

计算结果表示到小数点后二位。

10.2 钼的分离

称取 0.2 g～0.5 g 试料，置于 200 mL 烧杯中，用适量水润湿，加入 1 mL 磷酸(4.11)及 20 mL 盐酸(4.4)，盖上表面皿，置于电热板上加热 15 min～30 min，待试料分解完全后，用水吹洗表面皿后除去，蒸发至近干，取下冷却，加入 10 mL 氢氧化钠溶液(4.10)及 60 mL 热水，搅匀。盖上表面皿，加热至沸并保持 1 min～2 min，取下冷却，吹洗表面皿后，移入 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。干过滤。分取部分滤液，按分析步骤(7.4.3)进行测定。

注 1：盐酸-磷酸分解试料时，钨与磷酸形成可溶性络合物，钼与砷的硫化矿物仅微溶于酸，大部分得到分离。可溶性的砷矿物则成氯化物挥发除去。

注 2：大量磷酸根对测定有影响，磷酸的加入量不能超过 2 mL，否则结果偏低。

注 3：在 1.5%～2.5%氢氧化钠溶液中，大量镁及 300 mg 铜能很好分离。如碱度过大，则铜转入溶液中影响测定。如试样中铜高铁低时，引入 50 mg 铁。

注 4：加入氢氧化钠溶液后最后碱度约为 2%。标准系列中的氢氧化钠溶液加入量应与之相当。

附 录 A
（资料性附录）
有 关 说 明

A.1 加入盐酸的速度要快，随时摇动，防止硅酸析出。

A.2 三价砷、锑对测定无影响；五价砷、锑由于消耗三氯化钛使结果偏低；加次磷酸钠能减弱其影响，但量高时需预先分离。

A.3 氟的干扰用三氯化铝抑止，但量高时使溶液呈青绿色影响测定。可以减少取样量控制氟量。用刚玉坩埚熔矿时，视氟的含量铝可以不加或少加。

A.4 加入三氯化钛后，如呈现明显的橙红色钼硫氰酸盐络合物，应不断摇动待其褪色后再稀释至刻度，否则不易褪色。

A.5 硒、碲量超过 0.1 mg 时，被还原成单体状态而干扰测定。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
钨矿石、钼矿石化学分析方法
第1部分：钨量测定
GB/T 14352.1—2010
*
中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码：100045
网址 www.spc.net.cn
电话：68523946 68517548
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销
*
开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 11千字
2010年12月第一版 2010年12月第一次印刷
*
书号：155066·1-40989

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话：(010)68533533

GB/T 14352.1-2010