

ICS 77.120.99

H 14

团 体 标 准

T/HNNMIA 7—2018

钨精矿化学分析方法 三氧化钨量的测定 辛克宁重量法

Methods for chemical analysis of tungsten concentrate —
Determination of tungsten trioxide content
Cinchonine gravimetric method

2018-××-××发布

2018-××-××实施

河南省有色金属行业协会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由河南省有色金属行业协会提出并归口。

本标准起草单位：洛阳栾川钼业集团股份有限公司

本标准主要起草人：×××××

钨细泥化学分析方法

三氧化钨量的测定

辛克宁重量法

1 范围

本标准规定了钨细泥中钨含量的测定方法。

本标准适用于钨细泥中钨含量的测定。测定范围：20.0%~45.0%。

2 方法原理

试样用盐酸、硝酸分解，高氯酸冒烟，析出钨酸沉淀。过滤，大多数伴生元素形成可溶性氯化物，与析出的钨酸分离，钨酸用氨水溶解转化为钨酸铵。将溶液蒸干，灼烧，加氢氟酸除硅，再灼烧以三氧化钨形式称重。滤液中残存的钨合并残渣，用硫氰酸盐光度法测其三氧化钨量，补正结果。当钼高于0.3%时除钼

3 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和三级水。

警告：本标准规定的一些实验过程可能导致危险情况，使用者有责任采取适当的安全和健康措施。

- 3.1 氟化铵。
- 3.2 盐酸 (ρ 1.19 g/mL)。
- 3.3 氢氟酸 (ρ 1.15g/mL)。
- 3.4 硝酸 (ρ 1.42g/mL)。
- 3.5 氨水 (ρ 0.9g/mL)。
- 3.6 氨水 (1+4)。
- 3.7 高氯酸 (ρ 1.76g/mL)。
- 3.8 高氯酸洗液 (0.5%)：移取 0.5mL 高氯酸于 100 容量瓶中，用水稀释至刻度。
- 3.9 混合酸：硝酸+高氯酸 (3+2)。
- 3.10 辛可宁溶液(5%)：称取 50g 纯辛可宁，溶于 100mL 盐酸 (3.2) 中，用水稀释至 1000mL。
- 3.11 过氧化钠。
- 3.12 硫酸 (ρ 1.83g/mL)。
- 3.13 酚酞 (0.1%)。
- 3.14 硫酸 (1+1)。
- 3.15 硫脲溶液 (50g/L)。
- 3.16 硫氰酸钾溶液 (30g/L)
- 3.17 硫酸-硫酸铜溶液：称取1g硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 于1000mL烧杯中，加入1000mL硫酸 (3.12) 溶解，混匀。
- 3.18 氢氧化钠。
- 3.19 氯化亚锡溶液 (0.8g/L)：称取 8g 氯化亚锡溶于 50ml 浓盐酸中，冷却后加入 350ml 盐酸，以水定容于 1000ml 容量瓶中 (现用现配)。
- 3.20 三氯化钛：在 50ml (2+3) 盐酸中加入 2 ml 市售 15%三氯化钛溶液 (现用现配)。
- 3.21 硫氰酸钾溶液 (50g/L)。
- 3.22 钼标准溶液。

3.22.1 钼标准储存液：称取 0.1500g 三氧化钼（基准试剂，质量分数大于 99.99%）于 300ml 烧杯中，加 2ml 氢氧化钠溶液（3.11）加 100ml 水加热溶解、移入 1000ml 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，此溶液 1ml 含 100ug 钼。

3.22.2 钼标准液：移取 10.00ml 钼标准溶液储存于 100ml 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀此液含 1ml 含 10ug 钼。

3.23 EDTA。

3.24 无水乙醇。

4. 仪器

天平 马弗炉 分光光度计

5 试料

试样应预先脱去油和水，粒度应小于 200 目，并在 105℃ 预干燥 1h，置于干燥器中，冷却至室温。

6 分析步骤

6.1 试料

称取试样 0.40g，精确至 0.0001g。独立地进行两次测定，取其平均值。

6.2 空白试验

随同试料做空白试验。

6.3 测定

6.3.1 称取 0.4g（精确至 0.0001g）试料，置于 400 mL 烧杯中，用少量水润湿并摇散试样，加 1 克氟化铵（3.1），加入 40 mL 盐酸（3.2）边加边摇动，盖上表面皿，在电热板上 70–80℃ 加热 20 分钟（并不时摇动），取下，加入 8mL 混合酸（3.9），置于电热板上加热蒸发至冒白烟 1 分钟，取下加 3mL 辛可宁溶液（3.10），以热水吹洗杯壁及表面皿，并稀释至 80 mL，煮沸 3 分钟，冷却至室温。

6.3.2 用中速滤纸过滤，用热高氯酸溶液（3.8）洗液洗涤沉淀及烧杯 5 次，用热水洗液洗涤沉淀及烧杯 3 次，滤液承接于 250 mL 的容量瓶中，待回收。

6.3.3 将已在 800±20℃ 马弗炉中灼烧 15 分钟至恒重后称重的铂皿置于漏斗下，用热氨水（3.6）洗涤滤纸及烧杯中的沉淀 6–8 次使沉淀溶解于铂皿中（滤纸保留用于三氧化钨的残渣校正）。将铂皿置于沸水浴上蒸发至干，取下，置于电热板上加热至冒尽白烟，取下，置于 800±20℃ 马弗炉中灼烧 15 分钟，取下，冷却，加 5mL 氢氟酸（3.3）置于沸水浴上蒸发至干，再置 800±20℃ 马弗炉中灼烧至恒重，取出，置于干燥器内冷却至室温，称重（保留铂皿及沉淀用于钼的扣减）。

6.4 钼的扣减

6.4.1 分析步骤

6.4.1.1 加 20 mL 20% 氢氧化钠（3.18）于称重后的铂皿（6.3.3）中，水浴溶解后，移入 250mL 容量瓶中用水稀释至刻度摇匀。

6.4.1.2 移取上述溶液 10mL 于 50mL 容量瓶中，加入 1 滴酚酞指示剂（3.13），用硫酸（3.14）中和至溶液无色。加入 8mL 硫酸-硫酸铜溶液（3.17）、5mL 硫脲溶液（3.15）混匀。放置 5 分钟，加入 5mL 硫氰酸钾溶液（3.16），以水稀释至刻度，混匀。放置 30 分钟。用 3cm 比色皿，以试剂空白溶液做参比，于波长 460nm 处测量吸光度。同时进行工作曲线的测量，从工作曲线上查得钼量。

6.4.1.3 工作曲线的绘制

标准曲线的绘制：移取钼标准溶液 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00mL，分别置于 50mL 容量瓶中，按（6.4.1.2）分析步骤进行。以试剂空白为参比测量吸光度，以钼的质量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

6.4.2 钼的扣减分析结果的计算

按式（1）计算钼的质量分数，数值以%表示；

错误！未找到引用源。……………（1）

式中：

m_1 ——自工作曲线上查得的钼量，单位为微克（ μg ）；

V_0 ——试液总体积，单位为毫升（mL）；

m_0 ——试料的质量，单位为克（g）；

V_1 ——分取试液的体积，单位为毫升（mL）；

6.5 钨的残渣补正

6.5.1 分析步骤

6.5.1.1 将（6.3.3）所得的滤纸放入 30mL 铁坩埚中在 $600 \pm 20^\circ\text{C}$ 马弗炉中灰化后，取出冷却，加入 2g 过氧化钠搅匀，表面再覆盖 2g 过氧化钠（3.11），在 700°C 马弗炉中熔融 5 分钟呈红色透明流体，取出。在原烧杯中加 1 克 EDTA（3.23），2 毫升无水乙醇（3.24），将原滤液（6.3.2）倒入原烧杯中浸取残渣，用水洗出坩埚浸取液移入 250mL 容量瓶中，以水稀释至刻度摇匀。混匀，干过滤。

6.5.1.2 移取滤液 10mL，置于 50mL 容量瓶中，加入 2mL 硫氰酸钾（3.21）摇匀，加氯化亚锡（3.19）20 毫升，再加入 3~5 滴三氯化钛（3.20）摇匀，以氯化亚锡（3.19）稀释至刻度，摇匀。

6.5.1.3 放置 10 分钟后，用 3cm 比色皿，以试剂空白溶液做参比，于波长 420nm 处测量吸光度。同时进行工作曲线的测量，从工作曲线上查得三氧化钨的量。

6.5.1.4 工作曲线绘制

6.5.1.4.1 三氧化钨标准储存液：称取 0.1000g 基准三氧化钨（99.99%以上）于 300mL 烧杯中，加 48g 氢氧化钠（3.17），加 100mL 水加热溶解、移入 1000mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 $100\mu\text{g}$ 三氧化钨。

6.5.1.4.2 三氧化钨标准液：移取 10.00mL 三氧化钨标准储存液于 100mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此液 1mL 含 $10\mu\text{g}$ 三氧化钨。

6.5.1.4.3 标准曲线的绘制：移取 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00mL 三氧化钨标准溶液，分别置于一组 50mL 容量瓶中，用氢氧化钠补足 10mL，以下按 6.5.1.2 和 6.5.1.3 分析步骤进行。以三氧化钨量的横坐标，吸光度的纵坐标，绘制工作曲线。

6.5.2 钨的残渣补正分析结果 计算

按式（2）计算三氧化钨的质量分数，数值以%表示；

错误！未找到引用源。……………（2）

式中：

m ——自工作曲线上查得的三氧化钨量，单位为微克（ μg ）；

V_0 ——试液总体积，单位为毫升（mL）；

m_0 ——试料的质量，单位为克（g）；

V_1 ——分取试液的体积，单位为毫升（mL）；

注：钼的扣减及钨的残渣补正分析步骤见附录。

7 总分析结果计算

按式（3）计算三氧化钨的质量分数，数值以%表示；

$$\omega = \frac{m_0 - m_1 - m_2}{M} \times 100\% + \omega_1 - \omega_2 \times 1.5 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

M — 试样重量 (克)

m_0 — 铂皿与三氧化钨的重量 (克)

m_1 — 铂皿的重量 (克)

m_2 — 试剂空白中三氧化钨重量 (克)

ω_1 错误! 未找到引用源。 — 残渣中三氧化钨的百分含量 (%)

错误! 未找到引用源。 — 残渣中钼的百分含量 (%)

所得结果均应表示至小数点后两位。

8 精密度

8.1 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, 在以下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) 的情况不超过 5%, 重复性限 (r) 按表 1 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 1 重复性限

w/%	21.75	30.65	39.98	49.79
r/%	0.30	0.36	0.42	0.48

8.2 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, 在以下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) 的情况不超过 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

$w_{Fe}\%$	21.75	30.65	39.98	49.79
$R\%$	0.50	0.54	0.60	0.64

8.3 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表3所列允许差。

表 3 允许差

钨的质量分数/%	允许差/%
20~45	0.7

9 质量保证和控制

应用国家级标准样品或行业级标准样品, 每周校核一次本分析方法的有效性。当过程失控时, 应找出原因, 纠正错误后, 重新进行校核。