团体标准《APT 渣化学分析方法 钼含量的测定》编制说明

一、工作简况

1.1 立项目的

APT 渣为钨矿物原料在高温下或水溶液中湿法分解制备仲钨酸铵（APT）过程产生的废渣，它已被列入了《国家危险废物名录》（2016 版）。我国现有 APT 产能 20 万吨/年，产量约为 10 万吨/年，产生的废渣在 10-12 万吨/年左右，我市产能约为 5-8 万吨/年。生产 APT 的钨矿原料主要有黑钨精矿、白钨精矿和高磷高钼低度钨精矿（河南栾川矿），不同原料产生的 APT 渣化学成分差异非常大，必须进行分类管理和无害化处置，管理和处置之前需了解 APT 渣的化学成分，目前尚未有 APT 渣化学分析方法国家或行业标准，为了满足我市 APT 渣分类管理、无害化处置和建设绿色赣州的要求，急需制定相应的 APT 渣的化学成分检测标准。

生产 APT 的钨矿原料采用黑钨精矿时，APT 渣中钼含量较低，但随着黑钨精矿原料的逐渐减少，高磷高钼低度钨精矿和白钨精矿大量应用于生产 APT，产生的 APT 渣中钼含量也随之增高，能达到 0.5%左右。APT 渣对环境及健康危害大，根据《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》（GB5085.3-2007），已检测出多家企业 APT 渣样品中钼浸出浓度存在超标现象，超标率 60 %多。针对此类情况，亟需制定 APT 渣中钼含量检测标准，为规范我市 APT 渣的治理提供相应的技术支持。

1.2 任务来源

赣州有色金属学会于 2019 年 04 月 30 日下达制定 10 项团体标准的通知，其中由赣州有色冶金研究所负责起草团体标准《APT 渣化学分析方法 钼含量的测定》，计划完成时间为 2019 年。项目落实情况见表 1。

表 1 团体标准《APT 渣化学分析方法 钼含量的测定》任务落实情况

项目计划名称	起草单位	验证单位
APT 渣化学分析方法 钼含量的测定	赣州有色冶金研究所	赣州华兴钨制品有限公司

1.3 标准项目编制工作组单位简况

赣州有色冶金研究所创建于 1952 年，是我国冶金系统最早成立的三个科研院所之一,其下属的检测中心通过了中国合格评定国家认可委员会认可的实验室；通过国家计量认证的《中国有色金属工业钨及稀有金属产品质量监督检验中心》，是江西省质量技术监督局授权的《江西省有色金属产品质量监督检验站》，是具有第三方公正地位的中介检测机构。是在国内钨和稀土等有色金属矿产品及产品检测行业中有较大影响力和竞争力的检测机构之一。检测中心长期从事钨、稀土等有色金属矿产品及产品的分析方法研究和检测工作，曾著有《钨矿石中钨及其伴生元素的分析》和《水质分析》等著作；负责或参与制（修）定了《钨精矿标准分析方法》及《离子型稀土矿混合稀土氧化物的化学分析方法》等国家标准和行业标准 200 多项。科研项目获省、部级以上科技进步奖十多项，在国内外同行业中享有较高的声誉。

1.4　主要工作过程

1.4.1 国内外标准的收集

本标准是新制定的，未查到其它与本标准完全一致的国内或国外标准。

1.4.2 主要工作过程

——2019 年 3 月，编写团标起草标准项目建议书和可研报告。

——2019 年 3 月，向赣州市有色金属学会提出立项申请。

——2019 年 4 月，获得赣州市有色金属学会的批复，予以立项。

——2019 年 5 月，赣州市有色金属学会召开任务落实会，确定由赣州有色冶金研究所和赣州华兴钨制品有限公司 2 家单位参与起草验证。

——2019 年 5 月至 2019 年 6 月，确定参与起草人员、研制统一样品，准备相关材料，负责起草人员根据试验方案进行条件试验，完成方法试验报告和方法标准草案稿的编写工作。

——2019 年 7 月，将试验样品和试验报告寄发给有关验证单位，进行方法的验证试验和修订稿征求意见工作。

——2019 年 7 月验证单位返回验证报告和意见。完成精密度试验工作和数据统计工作。根据征求意见，修改征求意见稿并形成送审稿。

二、标准编制原则和主要内容

2.1 编制原则

标准的格式严格按照 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则第 1 部分：标准的结构和编写》的规定进行。

本标准选择方法的原则主要是考虑方法的适用性和准确性和一定的先进性。

为了满足 APT 渣回收和环保的要求，规定了合适的测定范围。

2.2 标准技术内容说明

试料用过氧化钠熔融，以水浸取，使钼与大部分铁、锰、铜、铋、钙等分离。用柠檬酸掩蔽钨，以铜盐为催化剂，在稀硫酸溶液中，用硫脲将钼还原成五价，然后与硫氰酸盐生成橙红色络合物，于分光光度计波长 460 nm 处测量其吸光度。测定范围（质量分数）：＞0.10 %~2.00 %。

三、主要试验的分析、综述报告

3.1 条件试验

3.1.1 试样分解试验

试验对统一样 Mo-3，分别采用加入过氧化钠，氢氧化钠，过氧化钠+氢氧化钠等方式进行熔融分解，结果表明选择过氧化钠能完全分解试样，过氧化钠+氢氧化钠分解试样效果较弱，氢氧化钠不能完全分解试样，因此试验选择熔剂为过氧化钠，加入量为 4 g-5 g。

3.1.2 显色条件的选择

试验考察了硫酸和硫脲-硫氰酸钾用量对显色的影响，确定了硫酸用量为 2.5 mL，硫脲-硫氰酸钾的用量 1 mL。

3.1.3 测定波长的选择

试验考察了不同波长显色情况，结果表明 460 nm 处的吸光度能够满足本试验方法的需求，因此试验选择了测定波长 460 nm。

3.1.4 显色时间试验

试验考察了显色时间 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min 对测定的影响结果表明，显示时间大于 30 min 吸光度趋于稳定，试验选择的显色时间为 30 min。

3.1.5 方法回收率

对统一样进行加标回收实验，测定其回收率，结果表明方法回收率在 95 %~105 %之间，方法准确可靠。

3.1.6 方法精密度

按试验分析步骤对统一样，进行独立 11 次测定，考察本方法的精密度。结果表明，样品含量小于 0.5 %的 RSD 小于 5 %，样品含量大于 0.5 %的 RSD 小于 3 %,方法准确可靠。

3.2 方法验证数据统计

试验方法有主起草、验证单位共 2 家单位对 3 个试样提供了检测数据，每个样品各单位提供了 11 个检测结果，数据见附表。数据统计见表 2：

表 2：数据统计表

试验样品编号	样品 Mo-1	样品 Mo-2	样品 Mo-3
平均值	0.15	0.23	1.50
重复性	0.02	0.02	0.07
再现性	0.03	0.02	0.06

由表 2 可见，试验方法的标准偏差、重复性限和相对标准偏差都能满足检测要求。

3.3 验证单位意见

验证单位同意试验方法推荐为团体标准，对试验方法提出了修改意见，对验证单位提出意见处理情况见表 3。

表 3：意见汇总表

序号	意见内容	提出单位	处理意见	备注
1	分析步骤中移取 10 毫升溶液应改为根据钼含量高低移取 2-10 毫升溶液。	赣州华兴钨制品有限公司	采纳	实验报告中已修改。
2	测定波长的选择中，“钼显色波长”应改为“钼的测定波长”。	赣州华兴钨制品有限公司	采纳	已修改。
3	试验报告应按规范格式编写。	赣州华兴钨制品有限公司	采纳	已修改。

四、标准水平分析

本标准制订过程中，由起草单位对国际、国内标准进行了查阅和调研，制定的方法更能紧密联系实际检测工作，为我市 APT 渣分类管理、无害化处置和建设绿色赣州的要求起到重要的技术支撑作用。

五、与现行法规、标准的关系

本标准完全满足现行国家及地方法规的要求，可适用于 APT 渣中钼含量的测定。其测定范围合理，准确度和精密度完全满足检测要求，具有快速、准确的特点。

六、标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明

本标准不涉及专利。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无

八、标准作为强制性或推荐性团体标准的建议

本标准建议作为推荐性团体标准来制定。

九、贯彻标准的要求和措施建议，包括：

标准颁布实施后，需要赣州市有关部门组织大力宣传和贯彻，主办各种形式的培训班，使相关企业及相关贸易单位能够积极主动地解读标准内容，充分认识和理解制订的标准条款，进而加以应用。

二 O 一九年七月

www.chinatungsten.com