



中华人民共和国国家标准

GB/T 26019—2010

高杂质钨矿化学分析方法 三氧化钨量的测定 二次分离灼烧重量法

Methods for chemical analysis of high impurity tungsten mineral—
Determination of tungsten trioxide content—
Twice separation and igniting gravimetric method

2011-01-10 发布

2011-10-01 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

本标准由全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 23)归口。

本标准起草单位:郴州钻石钨制品有限责任公司、厦门钨业股份有限公司、赣州有色冶金研究所、湖南郴州柿竹园有色金属有限责任公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司。

本标准主要起草人:杜方才、张元霞、唐益辉、朱桂容、王彩云、邝静、潘建忠、王周林、雷勇、崔亚娟、张春铃。

高杂质钨矿化学分析方法

三氧化钨量的测定

二次分离灼烧重量法

1 范围

本标准规定了高杂质钨矿中三氧化钨量的测定。

本标准适用于磷含量小于2%、钛含量小于1%、锡含量小于2%的钨矿中三氧化钨量的测定。三氧化钨测定范围:20%以上。

2 方法提要

试样在少量氟化铵存在下,以盐酸、硝酸、高氯酸溶解,浓缩至冒白烟以驱除过剩的氟离子与硝酸根,钨成钨酸析出,过滤,与大部分共存元素分离后,用氨水溶解钨酸,加入硝酸铁和硝酸铍沉淀分离其他杂质,滤液经蒸干、灼烧,以氢氟酸去硅,再灼烧后称三氧化钨量。用光度法测定残渣中三氧化钨量,校正结果。当钼含量大于0.3%时,需要进行结果校正。

3 试剂

除非另有说明,本部分所用试剂均为符合国家标准或行业标准的分析纯试剂,所用水均为蒸馏水。

- 3.1 过氧化钠。
- 3.2 氟化铵。
- 3.3 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)。
- 3.4 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。
- 3.5 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。
- 3.6 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。
- 3.7 无水乙醇。
- 3.8 氨水(ρ 0.90 g/mL)。
- 3.9 氨水溶液(1+1)。
- 3.10 氨水溶液(1+4)。
- 3.11 氨水-硝酸铵混合液:移取40 mL氨水(3.9),加入450 mL水,加入2 mL硝酸(3.5)。
- 3.12 氢氧化钠溶液(24 g/L)。
- 3.13 氢氧化钠溶液(100 g/L)。
- 3.14 氢氧化钠溶液(50 g/L)。
- 3.15 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。
- 3.16 高氯酸洗涤液(1+199)。
- 3.17 硝酸铁溶液:称取1 g分析纯铁粉,加50 mL硝酸(3.5),于电炉上加热溶解后用水稀至1 000 mL。
- 3.18 硝酸铍溶液:称取10 g分析纯 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,加400 mL水溶解,加50 mL氨水(3.8),加热煮

沸,趁热用布氏漏斗过滤,用热的氨水-硝酸铵混合液(3.11)洗涤沉淀10次,将沉淀移入烧杯中,加10 mL 硝酸(3.5)溶解,溶解完后稀释至500 mL。

3.19 明胶溶液(5 g/L)。

提纯:用100 mL 酸式玻璃滴定管经湿法装填50 mL 强酸性阳离子交换树脂(001×7),用4 mol/L 硝酸洗涤至流出液中无钠离子(原子吸收光谱检测),用水洗涤至中性,然后将配制好的明胶溶液通过交换柱,用原子吸收光谱检测无钠离子即可使用。明胶溶液应低温保存,使用期限不超过30天。

3.20 硫氰酸铵溶液(350 g/L)。

3.21 三氯化钛-盐酸混合液:移取0.5 mL 三氯化钛溶液(150 g/L),用盐酸(2+3)稀释至100 mL,混匀。用时现配。

3.22 硫酸-柠檬酸-硫酸铜溶液:称取200 g 柠檬酸,置于1 000 mL 烧杯中,加入400 mL 水,待溶解完全后,加入330 mL 硫酸(1+1)、0.20 g 硫酸铜,用水稀释至1 000 mL,混匀。

3.23 硫脲-硫氰酸铵混合溶液:称取8 g 硫脲、40 g 硫氰酸铵溶于100 mL 水中。

3.24 三氧化钨标准溶液:称取0.100 0 g 经750 °C 灼烧过的三氧化钨[$w(\text{WO}_3) \geq 99.95\%$],置于250 mL 烧杯中,加入48 g 氢氧化钠、约100 mL 水,微热至溶解完全,冷却,移入1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,贮存于塑料瓶中。此溶液1 mL 含100 μg 三氧化钨。

3.25 钼标准贮存溶液:称取0.150 0 g 经550 °C 灼烧过的三氧化钼[$w(\text{MoO}_3) \geq 99.95\%$],置于250 mL 烧杯中,加入适量的氢氧化钠溶液(3.14),加热至溶解完全,冷却后,用氢氧化钠溶液(3.14)移入1 000 mL 容量瓶中并稀释至刻度,混匀。贮存于塑料瓶中。此溶液1 mL 含100 μg 钼。

3.26 钼标准溶液:移取20.00 mL 钼标准贮存溶液(3.25),置于100 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液(3.14)稀释至刻度,混匀。贮存于塑料瓶中。此溶液1 mL 含20 μg 钼。

4 试样

4.1 试样粒度小于0.074 mm。

4.2 试样预先在105 °C~110 °C 烘2 h,置于干燥器中冷却至室温。

5 分析步骤

5.1 试料

WO_3 含量大于等于30%,称取0.5 g 试样(精确至0.000 1 g); WO_3 含量小于30%,称取1.0 g 试样(精确至0.000 1 g)。

5.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.4 测定

5.4.1 将试料(5.1)置于250 mL 烧杯中,加入约30 mL 盐酸(3.4),摇匀,再加入70 mL 盐酸(3.4)(白钨加50 mL 盐酸),置于低温电热板上加热溶解10 min~20 min(经常摇动,以防试样粘结在杯底上)。加入0.3 g~1.5 g 氟化铵(3.2),摇动,继续溶解10 min。取下,置于电炉上浓缩体积至30 mL~

40 mL,加入 3 mL 高氯酸(3.15),2 mL 硝酸(3.5),继续低温加热至冒白烟 1 min,取下,稍冷,用水吹洗表面皿及杯壁并稀释至 30 mL~40 mL,加 2 mL 明胶溶液(3.19),煮沸,沸水浴保温 15 min,取下,静置 30 min。

注 1: 高磷低度钨矿需加 1.2 g 氟化铵(3.2)。

注 2: 低磷钨矿可不加明胶溶液(3.19)。

5.4.2 以中速定量滤纸过滤于 200 mL 容量瓶中,用倾泻法以高氯酸洗涤液(3.16)洗烧杯及滤纸各 6 次,用水各洗 1 次。

5.4.3 取下容量瓶,加入 0.5 mL 无水乙醇(3.7)(待 5.4.4 后,再将此溶液倒入原烧杯中作浸取残渣用)。

5.4.4 用 20 mL 热氨水溶液(3.9),将滤纸上的钨酸溶解于原烧杯中,取下原烧杯换上新的 150 毫升烧杯承接。原烧杯于电炉上加热使钨酸溶解,趁热在原滤纸上过滤,并用热的氨水溶液(3.10)洗烧杯,并将全部残渣移入滤纸上。用擦棒擦净烧杯。

5.4.5 将 150 mL 烧杯于低温电炉上加热,浓缩体积至 20 mL,取下,在不断搅拌下,加入 5 mL 氨水(3.8),2 mL 硝酸铁溶液(3.17),5 mL 硝酸铵溶液(3.18),5 滴硝酸(3.5),2 mL 明胶溶液(3.19),移至电炉上加热煮沸并在 70 °C 左右保温 15 min,取下,冷却,用新的中速滤纸过滤于已知重量的铂皿中。并用热的氨水-硝酸铵混合液(3.11)洗烧杯 1 次。用擦棒擦净烧杯,再用氨水-硝酸铵混合液(3.11)洗沉淀 2 次。

注 3: 当矿石中 $P > 0.3\%$ 时,才加硝酸铵溶液(3.18),否则可不加。

注 4: 当矿石中 $Ti > 0.3\%$ 或 $Sn > 0.3\%$ (盐酸可溶形态存在)时,才加硝酸铁溶液(3.17)和明胶溶液(3.19),否则可不加。

5.4.6 将铂皿置于沸水浴上蒸发至干后,移至垫有石棉板的电炉上,先以低温加热,待除尽铵盐后,逐渐升温至无白烟为止。将铂皿移至马弗炉,先在炉门口稍置后,送入炉膛。并在 780 °C~800 °C 下灼烧 10 min~15 min。取出冷却后。加入几滴水润湿,滴入 5 滴硝酸(3.5),再加入 5 mL 氢氟酸(3.6),置于沸水浴上蒸干,再移入 780 °C~800 °C 的马弗炉中灼烧 10 min。取出稍冷后,于干燥器内冷却至室温后称量,并反复灼烧至恒重。

5.4.7 残渣中三氧化钨量的测定。

5.4.7.1 将 5.4.4 和 5.4.5 所得的残渣连同滤纸移入 30 mL 铁坩锅中,置于电炉上烘干,灰化,冷却后加入约 6 g 过氧化钠(3.1),在 700 °C~750 °C 高温炉中熔融至内熔物呈樱红透明,取出,稍冷,置于 5.4.3 所得的滤洗液中[如系白钨或黑白钨矿需补加 1 g EDTA(3.3)],浸取完全后,用水洗出坩锅,冷却后移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,静置澄清,干过滤。移取滤液 5.00 mL~10.00 mL [不足 10.00 mL 用氢氧化钠溶液(3.12)补足]于 50 mL 容量瓶中。

5.4.7.2 加入 1 mL 硫氰酸铵溶液(3.20),以三氯化钛-盐酸混合液(3.21)稀释至 50 mL 刻度,混匀,放置 10 min 后,将部分溶液移入 1 cm 比色皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长 420 nm 处测量其吸光度,从工作曲线上查出相应的三氧化钨量。

5.4.7.3 移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 三氧化钨标准溶液(3.24),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液(3.12)补足至 10 mL,以下按 5.4.7.2 进行,测量其吸光度,以三氧化钨量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

5.4.8 三氧化钨中钼量测定。

当钨矿中钼的含量大于 0.3% 时,按本法得到的三氧化钨还含有一定量的钼,因此需要测定其中的钼量以便于校正,测定方法如下:

5.4.8.1 用 50 mL 氢氧化钠溶液(3.13)水浴溶解铂皿中三氧化钨,冷却后移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。移取 10.00 mL 溶液,置于 25 mL 容量瓶中。

5.4.8.2 用硫酸-柠檬酸-硫酸铜溶液(3.22)稀释至刻度,混匀。加入 1.0 mL 硫脲-硫氰酸铵混合溶液(3.23),混匀,放置 30 min。

5.4.8.3 将部分溶液移入 1 cm 比色皿中,以随同试料的空白为参比,于分光光度计波长 460 nm 处测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的钼量。

5.4.8.4 钼工作曲线的绘制。

移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 钼标准溶液(3.26),置于一组 25 mL 容量瓶中,各补加氢氧化钠溶液(3.14)至体积为 10 mL,以下按 5.4.8.2 进行。将部分溶液移入 1 cm 比色皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长 460 nm 处测量其吸光度。以钼量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

6 分析结果的计算

三氧化钨含量以三氧化钨的质量分数 $w(\text{WO}_3)$ 计,数值以%表示,按公式(1)计算:

$$w(\text{WO}_3) = \frac{(m_2 - m_3 - m_5)}{m_0} \times 100 + \frac{m_1 \times V_0 \times 10^{-3}}{m_0 \times V_1} \times 100 - 1.500 \times \frac{m_4 \times V_2 \times 10^{-3}}{m_0 \times V_3} \times 100 \quad \dots\dots(1)$$

式中:

- m_1 ——从工作曲线上查得的三氧化钨量,单位为毫克(mg);
- m_2 ——三氧化钨和铂皿的质量,单位为克(g);
- m_3 ——铂皿的质量,单位为克(g);
- m_4 ——从工作曲线上查得的钼量,单位为毫克(mg);
- m_5 ——空白试验铂皿增加质量,单位为克(g);
- V_0 ——残渣试液总体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——分取残渣试液体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——三氧化钨试液总体积,单位为毫升(mL);
- V_3 ——分取三氧化钨试液体积,单位为毫升(mL);
- m_0 ——试样量,单位为克(g);
- 1.500 ——钼换算成三氧化钼的换算因数。

7 精密度

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)按以下数据采用线性内插法求得:

三氧化钨的质量分数(%):	20.58	33.51	50.51	63.26
重复性限 r (%):	0.36	0.39	0.49	0.59

7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于 0.70%。

8 质量保证和控制

应用国家级标准样品或行业级标准样品(当前两者没有时,也可用控制标样替代),每周或每两周校核一次本分析方法标准的有效性。当过程失控时,应找出原因。纠正错误后,重新进行校核。

中华人民共和国
国家标准
高杂质钨矿化学分析方法
三氧化钨量的测定
二次分离灼烧重量法
GB/T 26019—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

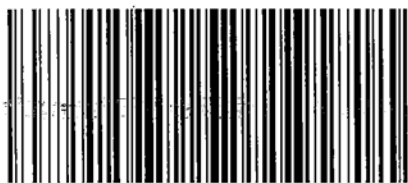
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 10 千字
2011年4月第一版 2011年4月第一次印刷

*

书号: 155066·1-42244 定价 16.00 元



GB/T 26019-2010

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