

赣州市有色金属学会团体标准《APT 渣化学分析方法

第 5 部分：钙含量的测定》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。

有研究表明 APT 渣中含有的 Nb、Ti、Si 和 Ca 等元素,其中钙含量可高达 30%。利用 APT 渣作为矿物原料生产建筑用材料,成本低,效果好、能耗低、二次污染小等诸多优点。针对此类情况,亟需制定 APT 渣中钙含量检测标准,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 钙含量的测定》,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 第 5 部分：钙含量的测定》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 钙含量的测定	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

本标准是新制定订的，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、准确性和一定的先进性。

为了满足生产和环保的要求，规定了合适的测定范围。

2.2 标准技术内容说明

试样经氢氟酸、硫酸分解，以饱和草酸铵浸取，使钙以草酸钙沉淀而与钨、铁、锰等元素分离，过滤后用硝酸-高氯酸溶解沉淀并破坏滤纸。在稀盐酸溶液中，用三乙醇胺掩蔽残留的铁、锰等，以钙黄绿素-百里酚酞作指示剂，在 PH 值大于 12 时以 EDTA 标准溶液滴定从而计算出钙的含量。测定范围（质量分数）：10.00 %～30.00 %。

三、主要试验的分析、综述报告

3.1 条件实验

3.1.1 试样分解试验

在硝化过程中，高氯酸-硝酸的用量对于分解过程有着较大的影响，如果用量不够，存在一定的危险性。试验表明，高氯酸-硝酸用量较少时分解过程中易发生自燃和爆炸现象，存在

一定的安全隐患。当用量大于 30 mL 时不易发生爆炸现象,故高氯酸-硝酸用量控制在 35 mL 为宜。

3.1.2 沉淀溶液的酸度试验

资料显示,在酸性溶液中,沉淀剂草酸铵不能和钙离子生成草酸钙沉淀。随着氨水的加入,酸度减小,草酸根离子浓度加大,使得草酸钙沉淀在整个溶液中缓慢形成,从而得到大颗粒的晶形沉淀。为考察沉淀溶液的最佳酸度,作酸度条件试验。结果表明:当溶液 PH3~4 时,回收率最佳。酸度过大,则草酸钙沉淀不完全。酸度过小,可能生成碱式草酸钙或氢氧化钙。故溶液沉淀酸度取 PH3~4。

3.1.3 沉淀溶液体积的影响

沉淀反应应在适当的浓度条件下进行,才容易得到大颗粒的晶形沉淀,这样的沉淀易滤,易洗。同时,由于颗粒大,比表面小,共沉淀现象减少。有利于得到纯净的沉淀。因此,我们进行了沉淀溶液体积试验,以利确定本试验中最佳沉淀溶液体积。结果表明:当沉淀体积为 100 mL~250 mL 时,回收好且结果稳定,因体积太大,过滤时间会增加,故沉淀体积选 150 mL 为宜。

3.1.4 陈化时间的选择

陈化过程中,小晶粒逐渐溶解,大晶粒进一步长大,晶粒长大后,比表面减小,吸附杂质量少,同时,由于小晶粒溶解,原来吸附和包裹的杂质,将重新进入溶液中,因此提高了沉淀的纯度。但陈化时间过长也会降低工作效率。为此,我们进行陈化时间的选择试验。结果表明:当陈化时间在大于 1 h 时分析结果稳定,回收率高。故选择 2 min。

3.1.5 共存元素的影响

在钨渣中,钨、铁、锰等是主要元素,它们的大量存在是否对测定结果有影响呢?为此,通过固定钙量,变动钨、铁、锰量来考察共存元素的影响。结果表明:本方法通过草酸钙沉淀而分离了大部分杂质元素,并在滴定时加入了三乙醇胺掩蔽剩余的杂质,使得这些共存元素的存在对测定无影响。

3.1.6 方法精密度

按照分析步骤对试样(黑钨渣、白钨渣、混合钨渣)进行了 11 次重复试验测定,考察本方法的精密度。结果表明,测定的样品钙含量的 RSD 小于 3%,方法准确可靠。

3.1.7 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 99%~101%之间,方法准确可靠。

3.2 方法验证数据统计

试验方法有主起草、一验共 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。数据统计见表 2:

表 2：数据统计表

试验样品编号	黑钨渣	混合钨渣	白钨渣
平均值	11.72	17.71	28.69
重复性	0.14	0.14	0.25
再现性	0.28	0.22	0.28

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	硝酸-高氯酸的用量建议为 35 毫升	赣州华兴钨制品有限公司	采纳	已添加并修改
2	试验方法中，称取 0.1-0.2 克样品于 100 毫升塑料王坩埚中，应该是“塑料王烧杯”	赣州华兴钨制品有限公司	不采纳	原文修改为“聚四氟乙烯烧杯”
3	结果与讨论中，表 1，表 4 应将元素“锰”改为“钙”。	赣州华兴钨制品有限公司	采纳	已修改
4	沉淀溶液的酸度试验中：“资料显示，沉淀剂草酸铵在酸性溶液中不能和钙离子生成草酸钙沉淀”，是“不能”，还是“能”？	赣州华兴钨制品有限公司	不采纳	原文中的“不能”是符合实际的

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法规的要求，可适用于 APT 渣中钙含量的测定。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，需要国家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。

二〇一九年七月

