

团体标准《APT 渣化学分析方法 磷含量的测定》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、白钨精矿和高磷高磷低度钨精矿 (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的要求, 急需制定相应的 APT 渣的化学成分检测标准。

APT 提取冶炼过程添加剂大都含有 PO_4^{3-} , 在盐酸分解钨矿时杂质磷会与钨形成磷钨杂多酸, 导致 APT 渣中存在一定量的磷, 主要是以杂多酸根形式存在。磷是导致水体富营养化的主要营养物质, 水体中含磷量的升高会导致浮游生物与藻类的大量繁殖与生长, 由于磷引起的水体污染量大面广, 其治理已成为我国急需处理的主要环保问题。针对此类情况, 亟需制定 APT 渣中磷含量检测标准, 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 磷含量的测定》, 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 磷含量的测定》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 磷含量的测定	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

试样经碱熔、浸取后，在氨水溶液中，以硫酸铍为载体，使磷形成磷酸铍沉淀与其他元素分离。在一定酸度的硝酸溶液中，以钒酸铵—钼酸铵混合溶液为显色剂，于分光光度计 420 nm 处测其吸光度。方法测定范围 0.10%~10.00%。

三、主要试验的分析、综述报告

3.1 条件试验

3.1.1 熔融温度试验

称取 0.1g 混合钨（精确至 0.000 1g）于 30mL 镍坩埚中[内盛预先脱水的 3g 氢氧化钾]，再用 1g 氢氧化钾覆盖试样，在电炉上加热除去水份，分别置于 650 °C、750 °C 和 850°C 马弗炉中熔融至樱红并保持 5min，取出稍冷。按照实验步骤进行试验，计算试样中磷量，实验结果表明 650 °C ~850 °C 的熔融温度条件下结果基本一致，试验选择 750°C 作为熔融温度。

3.1.2 熔融时间试验

称取 0.1g 混合钨（精确至 0.000 1g）于 30 mL 镍坩埚中[内盛预先脱水的 3 g 氢氧化钾]，再用 1 g 氢氧化钾覆盖试样，在电炉上加热除去水份，分别置于 750 °C 马弗炉中熔融不同时间后，取出稍冷。按照试验步骤进行，计算试样中磷量，试验结果表明熔融至樱红立即取出样品和熔融至樱红后保持 10 min 再取出样品的结果一致，试验选择熔融至樱红后保持 5 min 作为熔融时间。

3.1.3 干扰试验

称取 0.100 0 g 磷模拟标准样品、20.0 mgCa 标准、40.0 mgFe 标准、40.0 mgMn 标准和 20.0 mgSi 标准于 30 mL 镍坩锅中[内盛预先脱水的 5 g 氢氧化钾]，再用 1 g 氢氧化钾覆盖试样，在电炉上加热除去水份，置于 750 °C 马弗炉中熔融至樱红并保持 5 min，取出稍冷。将坩埚浸入盛有 50 mL 浸取液的 300 mL 塑料杯中（预先加入 1 mgBi、Mo 标准，2 mg 的 Al、As、Sb、Pb、Zn、Sn、Cu 标准、5 mg 的 Mg 标准）。以水洗净坩埚，补加无水乙醇至锰的颜色褪去。冷却后移入 200mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，立即倒回原塑料杯。干过滤。按分析步骤进行测定。试验结果表明以上杂质的存在均不干扰磷的测定。

3.1.4 回收试验

称取 0.1 g 黑钨（精确至 0.000 1 g），加入 0.1g 磷模拟标准样品 1#（精确至 0.000 1 g），称取 0.1 g 混合钨（精确至 0.000 1 g），加入 0.1g 磷模拟标准样品 2#（精确至 0.000 1 g），按最佳条件进行操作测定，结果表明试验方法加标回收率在 95~105%之间，能满足分析要求。

3.1.5 精密度试验

结果表明，样品磷含量小于 0.5 % 的 RSD 小于 5 %，样品磷含量大于 0.5 % 的 RSD 小于 2 %，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	黑钨	混合钨	白钨
平均值	0.35	2.66	6.13
重复性	0.04	0.12	0.18
再现性	0.04	0.17	0.19

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: 硫氰酸钾分光光度法意见汇总表

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磷含量高低移取 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，“磷显色波长”应改为“磷的测定波长”。	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 渣中磷含量的测定。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。

二〇一九年七月