

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法
第 5 部分：碳酸盐含量的测定
滴定法

编制说明

(讨论稿)

北矿检测技术股份有限公司

2024.7

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法

第5部分：碳酸盐含量的测定

滴定法

编制说明

一、工作简况

(一) 任务来源

根据 2023 年 11 月 2 日全国有色金属标准化技术委员会《关于下达 2024 年第一批协会团体标准制修订计划的通知》（中色协科字【2024】17 号）的要求，团体标准《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第 5 部分：碳酸盐含量的测定 滴定法》制定项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，项目计划编号：中色协科字[2024]17 号 2024-012-T/CNIA，由北矿检测技术股份有限公司负责起草。

(二) 项目背景

钨、钼、铋、锡等金属矿产属于国家战略性矿产（《全国矿产资源规划》战略性矿产目录），目前单一钨、钼、铋、锡等金属矿石可采的高品位矿源越来越少，低品位复杂共生矿的综合利用越来越受重视。钨钼铋锡多金属矿是指主组分为钨、钼、铋、锡等多金属的矿石原料，它可以作为冶炼/回收钨、钼、铋、萤石、铁、硫等产品的重要原料之一。

目前国内有色行业中钨、钼、铋、锡单矿石矿物中无碳酸盐分析方法，其他矿物中碳酸盐量的测定多采用滴定法，如《萤石 碳酸盐含量的测定》。其他矿物的已有滴定法未能充分考虑到相关共存元素的干扰情况。国外标准暂未查到同一多金属矿的相关信息。

(三) 主要参加单位和工作成员及其所做的工作

1. 主要参加单位情况

本文件起草单位：北矿检测技术股份有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司、昆明冶金研究院有限公司。

其中北矿检测技术股份有限公司主要负责试验方案制定，试验样品收集和分发，分析方法研究，试验结果处理、标准文本、试验报告和编制说明撰写等工作；湖南柿竹园有色金属有限责任公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司为一验单位，主要负责对试验方案的条件实验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，以及对方法提出意见；赣州冶研所检测技术服务有限公司、昆明冶金研究院有限公司为二验单位，主要负责提供精密度实验数据，并对标准文本提出修改意见和建议。

标准牵头单位北矿检测技术股份有限公司源于 1956 年成立的北京矿冶研究总院分析研

究室，是国务院国资委下属的中央企业二级控股子公司，证券代码为 873694。公司主要从事有色金属矿产资源检验检测、检测技术及仪器研发与服务，承担国际国内仲裁检验检测、国际标准及国家和行业标准研制、分析检测技术和仪器研发等工作。公司为国家重有色金属质量检验检测中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、中国有色金属工业重金属质检中心、科技成果检测鉴定国家级检测机构，在国内有色金属分析领域具有权威地位，在国际上享有一定声誉。公司是国家高新技术企业、中关村高新技术企业、科技型中小企业、国家专精特新“小巨人”企业、北京市专精特新“小巨人”企业、创建世界一流专业领军示范企业、第一批“双百行动”试点单位。公司拥有 4 个国家级平台和 1 个北京市重点实验室，发布国家和行业标准 600 余项、牵头和参与制定国际标准 10 余项。公司牵头承担了“十三五”国家重大科学仪器设备开发专项，牵头承担国家十四五“关键矿产资源开发利用”国家重点研发计划等多项。标准起草单位北矿检测技术股份有限公司在标准的编制过程中，收集国内外相关技术标准，积极与钨钼铋锡多金属矿多金属矿矿区关企业进行沟通，确定钨钼铋锡多金属矿化学分析方法标准相关指标的需求、检测难点及应用情况，并收集相关试验代表样品，通过相关试验统计数据编写试验报告草案和标准文本草案。

本标准统一验证样品共计 5 个梯度钨钼铋锡多金属矿，由北矿检测技术股份有限公司、湖南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提供。

2.主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人：……。

各起草人在本标准制定过程中的工作职责见表 1。

表 1 主要起草人及工作职责

| 起草人 | 工作职责 |
|-----|--|
| | 负责样品收集、试验方案的确定、条件试验实施、样品测试，标准技术内容审核、实验进度组织协调、标准文件和编制说明编写等。 |
| | 对标准文件和编制说明提出修改意见、方法验证等。 |
| | 精密度验证，对标准文本提出修改意见和建议 |

（三）主要工作过程

北矿检测技术股份有限公司在街道标准制定任务后，成立标准编制组，召开标准项目编制启动会议，对标准编写工作进行部署和分工，主要工作过程分以下几个阶段：

1 立项阶段

2023 年 11 月北矿检测技术股份有限公司向全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委全体委员会提交了团体标准《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第 5 部分：碳酸盐含量的测定 滴定法》立项申请，全体委员会议论证结论为同意团体标准立项。

2024 年 2 月 5 日，中国有色金属工业协会发布了《关于下达 2024 年第一批协会团体标准制修订计划的通知》（中色协科字〔2024〕17 号），正式下达该标准的起草任务，标准名称为《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第 5 部分：碳酸盐含量的测定 滴定法》，团体标准的制定任务由北矿检测技术股份有限公司负责起草，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）。项目计划编号为 2024-012-T/CNIA，项目周期 18 个月，项目

计划完成年限 2025 年。

2 起草阶段

2.1 任务落实

2024 年 4 月全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委会组织会议对《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法》系列中国有色金属协会标准进行了任务落实。会议确定了各方法的负责起草及一验、二验单位。《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第 5 部分：碳酸盐含量的测定 滴定法》起草单位：北矿检测技术股份有限公司；一验单位：湖南柿竹园有色金属有限责任公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司；二验单位：赣州冶研所检测技术服务有限公司、昆明冶金研究院有限公司。

2.2 样品收集及试验研究

北矿检测技术股份有限公司委托湖南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等企业根据钨钼铋锡多金属矿的使用和应用情况，开展试验样品的成分设计、选材和制备，充分考虑了试验样品的代表性，制备 5 个水平梯度的样品。

2024 年 4 月~5 月编制组开展大量试验研究工作，形成方法研究报告以及标准文本和编制说明讨论稿。试验内容主要包括样品消解条件主要探讨试料的取样量、稀乙酸用量、乙酸浓度、浸取温度对碳酸钙测定的影响，以及方法相关精密度和准确度验证。

3.2. 讨论

.....

4. 征求意见阶段

.....

5. 审查阶段

.....

6. 报批阶段

.....

二、标准编制原则

（一）符合性

标准格式严格按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》和 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行编写的。

（二）适用性和先进性

本标准为首次制定，起草时考虑了最新钨钼铋锡多金属矿标准和市场行业需求，适应多

| | | | | g | | | | g | | |
|----|--------|--------|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| 1 | 0.0254 | 0.0502 | 5 | 25.94 | 25.89 | 100.18 | 47.62 | 47.60 | 100.04 | 0.02 |
| 2 | 0.0252 | 0.0504 | 5 | 25.80 | 25.70 | 100.40 | 47.62 | 47.79 | 99.65 | 0.03 |
| 3 | 0.0249 | 0.0505 | 10 | 25.94 | 25.40 | 102.14 | 47.62 | 47.88 | 99.45 | 0.04 |
| 4 | 0.0255 | 0.0501 | 10 | 26.88 | 25.99 | 103.41 | 47.62 | 47.50 | 100.24 | 0.04 |
| 5 | 0.0504 | 0.1006 | 5 | 52.08 | 51.39 | 101.34 | 95.25 | 95.39 | 99.86 | 0.03 |
| 6 | 0.0507 | 0.1003 | 5 | 52.11 | 51.69 | 100.82 | 94.45 | 95.10 | 99.31 | 0.02 |
| 7 | 0.0504 | 0.1003 | 10 | 51.83 | 51.39 | 100.86 | 94.85 | 95.10 | 99.73 | 0.02 |
| 8 | 0.0505 | 0.1004 | 10 | 52.08 | 51.49 | 101.15 | 95.05 | 95.20 | 99.84 | 0.03 |
| 9 | 0.0504 | 0.1005 | 20 | 52.42 | 51.39 | 102.00 | 95.25 | 95.29 | 99.95 | 0.04 |
| 10 | 0.0501 | 0.1001 | 20 | 52.00 | 51.09 | 101.79 | 94.45 | 94.91 | 99.51 | 0.04 |
| 11 | 0.1007 | 0.2004 | 10 | 101.95 | 102.67 | 99.29 | 188.92 | 190.02 | 99.42 | 0.02 |
| 12 | 0.1003 | 0.2000 | 10 | 101.39 | 102.27 | 99.14 | 188.36 | 189.64 | 99.33 | 0.02 |
| 13 | 0.1003 | 0.2004 | 20 | 101.61 | 102.27 | 99.35 | 189.13 | 190.02 | 99.53 | 0.03 |
| 14 | 0.1006 | 0.2003 | 20 | 102.69 | 102.57 | 100.11 | 190.19 | 189.92 | 100.14 | 0.03 |

由上表可以得到：不同量乙酸浸取相同称样量合成样品，CaCO₃滴定数据随着乙酸加入量增加有略微增加的趋势，CaF₂滴定数据无明显变化趋势。在称样量与乙酸体积量为0.25 g：5 mL（同0.50 g：10 mL、1.00 g：20 mL）时，CaCO₃和CaF₂的回收率均明显优于其他称样量与乙酸体积量的比例，CaCO₃回收率为99.35%~101.15%，CaF₂回收率为99.53%~100.14%。在5 mL~20 mL 10%乙酸浸取合成试样，滴定法测定第一次浸取液中CaCO₃含量和第二次浸取液中CaF₂含量，回收率分别在99.14%~103.41%和99.31%~100.24%之间，其中试样量：乙酸量为0.25 g：5 mL（同0.50 g：10 mL、1.00 g：20 mL）的实验结果要优于0.25 g：10 mL（同0.50 g：20 mL）、0.50 g：5 mL（同1.00 g：10 mL）；第一次浸取液中有0.02 mg~0.04 mg氟溶出。

由上表可以推测，当乙酸过量时，浸取碳酸钙中的钙，同时氟化钙中少量钙也有被浸取。为证实该推测，加大合成样品“0.25 g”乙酸用量至15 mL、20 mL；同时增加不同称样量乙酸2 mL用量，试图得到合成样品和钨钼铋锡多金属矿3#乙酸的最佳用量。

合成样品中加入不同用量的10%乙酸。按照试验滴定操作，滴定第一次浸取液中CaCO₃含量、第二次浸取液中CaF₂含量；氟离子选择电极法测定第一次滴定溶液中氟含量，实验数据见表3。

表3 不同量乙酸浸取合成样品实验数据

| 序号 | 称样量/g | | 乙酸用量/mL | 第一次浸取液 | | | 第二次浸取液 | | | 第一次浸取液 F/mg |
|----|----------------------|---------------|---------|--------------------------|--------------------------|--------|-------------------------|-------------------------|--------|-------------|
| | 基准 CaCO ₃ | GBW(E) 070104 | | 测定 CaCO ₃ /mg | 理论 CaCO ₃ /mg | 回收率/% | 测定 CaF ₂ /mg | 理论 CaF ₂ /mg | 回收率/% | |
| 1 | 0.0252 | 0.0508 | 2 | 25.60 | 25.70 | 99.61 | 47.68 | 48.16 | 100.41 | 0.02 |
| 2 | 0.0256 | 0.0502 | 5 | 26.62 | 26.09 | 102.02 | 47.40 | 47.59 | 99.60 | 0.02 |
| 3 | 0.0251 | 0.0506 | 15 | 26.17 | 25.60 | 102.22 | 47.72 | 47.97 | 99.47 | 0.10 |
| 4 | 0.0255 | 0.0505 | 20 | 27.05 | 26.00 | 104.03 | 47.12 | 47.88 | 98.42 | 0.10 |

| | | | | | | | | | | |
|----|--------|--------|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 5 | 0.0505 | 0.1007 | 2 | 51.90 | 51.49 | 100.79 | 94.45 | 95.47 | 98.93 | 0.05 |
| 6 | 0.0501 | 0.1004 | 5 | 51.68 | 51.09 | 101.16 | 94.46 | 95.19 | 99.23 | <0.005 |
| 7 | 0.0506 | 0.1002 | 15 | 51.83 | 51.59 | 100.46 | 93.66 | 95.00 | 98.59 | <0.005 |
| 8 | 0.0506 | 0.1001 | 20 | 52.18 | 51.59 | 101.15 | 93.22 | 94.90 | 98.63 | 0.01 |
| 9 | 0.1004 | 0.2000 | 2 | 101.84 | 102.37 | 99.48 | 188.90 | 189.62 | 100.51 | 0.04 |
| 10 | 0.1006 | 0.2007 | 5 | 102.24 | 102.58 | 99.67 | 189.29 | 190.28 | 100.22 | 0.03 |
| 11 | 0.1009 | 0.2004 | 15 | 102.91 | 102.87 | 100.04 | 188.12 | 190.00 | 99.81 | <0.005 |
| 12 | 0.1009 | 0.2002 | 20 | 102.77 | 102.87 | 99.90 | 188.12 | 189.81 | 99.91 | <0.005 |

由上表可以看出，合成样品“0.25 g”第一次浸取液中碳酸钙的回收率有明显增长趋势，第二次浸取液中氟化钙的回收率有明显减小趋势。再次实验得到合成样品“0.25 g”随着10%乙酸量的增加到15 mL和20 mL，过量的乙酸浸取氟化钙，少量钙进入到第一次浸取液中，导致第一次浸取液钙含量偏高，第二次浸取液中钙含量偏低。

由表1和表2得到，当第一次浸取乙酸不足量时，第二次会浸取剩余未完全浸取的碳酸钙。在相同乙酸浓度前提下，不同乙酸用量对合成样品“0.25 g”中碳酸钙和氟化钙含量有明显影响，合成样品“0.50 g”和合成样品“1.00 g”乙酸加入量5 mL~15 mL对实验数据最佳。

将钨钼铋锡多金属矿3#加入不同体积的10%乙酸。按照试验滴定操作，滴定第一次浸取液中CaCO₃含量、第二次浸取液中CaF₂含量；氟离子选择电极法测定第一次滴定溶液中氟含量；碱熔-ICP-OES法测定该批样品的第二次浸取渣中钙、氟、硅含量。实验结果见表4。

表4 不同量乙酸浸取样品3#实验数据

| 序号 | 称样量/g | 乙酸用量/mL | 第一次浸取液 | | 第二次浸取液 CaF ₂ /% | 第二次浸取渣 | | | 计算总Ca/% | 计算总F/% |
|----|--------|---------|----------------------|--------|-------------------------------|--------|------|-------|---------|--------|
| | | | CaCO ₃ /% | F/% | | Ca/% | F/% | Si/% | | |
| 1 | 0.2514 | 5 | 10.98 | 0.012 | 19.10 | \ | \ | \ | \ | \ |
| 2 | 0.2504 | 10 | 10.86 | 0.020 | 18.82 | 5.89 | 0.91 | 17.60 | 19.64 | 10.34 |
| 3 | 0.2502 | 10 | 10.94 | 0.020 | 18.68 | 5.76 | 0.89 | 16.27 | 19.48 | 10.25 |
| 4 | 0.2509 | 15 | 11.12 | 0.15 | 18.87 | \ | \ | \ | \ | \ |
| 5 | 0.2520 | 20 | 11.29 | 0.16 | 18.82 | \ | \ | \ | \ | \ |
| 6 | 0.5011 | 2 | 9.72 | 0.022 | 19.80 | 5.67 | 0.87 | 16.60 | 19.46 | 10.79 |
| 7 | 0.5049 | 2 | 9.50 | 0.022 | 20.14 | 5.80 | 0.64 | 16.64 | 19.67 | 10.73 |
| 8 | 0.5050 | 5 | 10.68 | 0.032 | 19.41 | 5.81 | 0.97 | 15.91 | 19.79 | 10.71 |
| 9 | 0.5021 | 5 | 10.55 | 0.037 | 19.40 | 5.74 | 0.97 | 16.42 | 19.66 | 10.71 |
| 10 | 0.5012 | 10 | 10.96 | 0.060 | 18.92 | 5.32 | 0.77 | 15.87 | 19.16 | 10.29 |
| 11 | 0.5008 | 10 | 10.82 | 0.060 | 18.80 | 5.42 | 0.98 | 16.11 | 19.15 | 10.44 |
| 12 | 0.5021 | 15 | 10.83 | 0.052 | 18.89 | 5.74 | 0.85 | 16.02 | 19.52 | 10.35 |
| 13 | 0.5000 | 15 | 10.80 | 0.052 | 19.05 | 6.01 | 0.94 | 16.02 | 19.86 | 10.52 |
| 14 | 0.5008 | 20 | 10.88 | 0.057 | 19.02 | 5.97 | 0.79 | 16.98 | 19.83 | 10.36 |
| 15 | 0.5027 | 20 | 10.84 | 0.047 | 19.10 | 5.92 | 0.95 | 16.03 | 19.81 | 10.55 |
| 16 | 1.0005 | 5 | 10.80 | 0.0037 | 19.03 | \ | \ | \ | \ | \ |
| 17 | 1.0020 | 10 | 10.85 | 0.011 | 18.75 | 5.49 | 0.82 | 15.54 | 19.20 | 10.21 |
| 18 | 1.0034 | 10 | 10.80 | 0.010 | 18.93 | 5.42 | 0.78 | 15.26 | 19.20 | 10.26 |

| | | | | | | | | | | |
|----|--------|----|-------|--------|-------|---|---|---|---|---|
| 19 | 1.0030 | 15 | 10.88 | 0.0058 | 18.75 | \ | \ | \ | \ | \ |
|----|--------|----|-------|--------|-------|---|---|---|---|---|

由上表可以得到：（1）当乙酸用量为5 mL时，测得碳酸钙和氟化钙含量比较稳定；当乙酸用量为10 mL时，测得实验数据的稳定性好。（2）取样量0.25 g，随着乙酸用量的增加，第一次浸取液中碳酸钙和氟含量随着增加。当乙酸用量增加到15 mL和20 mL后，假设第一次浸取溶出氟量来自氟化钙，则换算氟量相当的钙量，扣减第一次浸取液中的钙量，补正为第二次浸取液的钙量，得到的碳酸钙量和氟化钙含量分别为10.82 %、10.97 %；19.17 %、19.14 %。（3）当取样量0.50 g和1.00 g时，乙酸在10 mL及其以上加入量，碳酸钙和氟化钙含量变化不显著，当乙酸用量在10 mL~15 mL时实验数据稳定性好。

综上，最佳乙酸用量为10 mL。

1.2 不同浓度乙酸浸取

钨钼铋锡多金属矿3#加入不同浓度乙酸10 mL。按照试验滴定操作，滴定第一次浸取液中CaCO₃含量、第二次浸取液中CaF₂含量；氟离子选择电极法测定第一次滴定溶液中氟含量。实验数据见表5。

表5 不同浓度乙酸浸取钨钼铋锡多金属矿3#实验数据

| 序号 | 称样量/g | 乙酸浓度/% | 第一次浸取液 | | 第二次浸取液 CaF ₂ /% | 计算总 Ca/% | 计算总 F/% |
|----|--------|--------|----------------------|-------|-------------------------------|-------------|------------|
| | | | CaCO ₃ /% | F/% | | | |
| 1 | 0.2508 | 2 | 10.42 | 0.005 | 19.27 | 13.80 | 9.64 |
| 2 | 0.2502 | 5 | 10.64 | 0.008 | 19.25 | 13.88 | 9.63 |
| 3 | 0.2502 | 10 | 10.75 | 0.010 | 19.11 | 13.86 | 9.57 |
| 4 | 0.2511 | 15 | 10.83 | 0.007 | 19.36 | 14.01 | 9.69 |
| 5 | 0.2511 | 20 | 10.83 | 0.011 | 19.32 | 13.99 | 9.67 |
| 6 | 0.5007 | 2 | 10.62 | 0.009 | 19.35 | 13.92 | 9.68 |
| 7 | 0.5002 | 5 | 10.74 | 0.014 | 19.21 | 13.90 | 9.62 |
| 8 | 0.5011 | 10 | 11.03 | 0.011 | 18.96 | 13.89 | 9.49 |
| 9 | 0.5013 | 15 | 11.02 | 0.015 | 19.00 | 13.91 | 9.52 |
| 10 | 0.5009 | 20 | 10.97 | 0.012 | 19.02 | 13.90 | 9.52 |
| 11 | 1.0008 | 2 | 8.38 | 0.007 | 20.16 | 13.43 | 10.09 |
| 12 | 0.9993 | 5 | 10.79 | 0.012 | 19.14 | 13.88 | 9.58 |
| 13 | 0.9997 | 10 | 10.74 | 0.013 | 19.03 | 13.81 | 9.53 |
| 14 | 0.9998 | 15 | 10.77 | 0.012 | 18.99 | 13.80 | 9.51 |
| 15 | 1.0005 | 20 | 10.77 | 0.013 | 19.02 | 13.82 | 9.52 |

由上表可以得到：（1）钨钼铋锡多金属矿3#使用不同浓度乙酸浸取，2 %的乙酸浓度不足以完全浸取样品中碳酸钙，当乙酸浓度10 %时，浸取碳酸钙数据趋于稳定。

（2）第一次浸取液和第二次浸取液的2项总钙的平均值为13.85 %，总氟的平均值为9.62 %。（3）当乙酸浓度为10 %~20 %时，碳酸钙和氟化钙含量的变化不明显，且两个分项中计算的总钙和总氟无明显波动。故选乙酸浓度为10%。

综上，选择取样量为0.50 g。

1.3 试样的浸取温度

在周期性搅拌或摇动下，无论是室温或是加热，稀乙酸均能够很好地溶解基准物质碳酸钙。当在氟化钙存在时，主要讨论室温、90℃、150℃浸取温度对碳酸钙和氟化钙的浸取情况。

合成碳酸钙和氟化钙不同配比的模拟样品，按照下表进行浸取温度实验。

(1) 合成三份50 mg碳酸钙和50 mg氟化钙样品，加入10 mL10 %稀乙酸，按下表操作，实验现象和实验数据见表6。

表6 合成样品浸取温度

| 温度 | 室温 (25℃±5℃) | 90 ℃ | 150 ℃ |
|----------|-------------|-------------|-------------|
| 现象 | 反应较慢、有不溶物 | 冒泡明显、有较少不溶物 | 冒泡显著、有较少不溶物 |
| 碳酸钙含量/mg | 50.06 | 50.36 | 54.71 |
| 回收率/% | 100.1 | 100.7 | 109.4 |

由上表可以得到，在碳酸钙和氟化钙以1:1量同时存在时，随着消解温度的升高，氟化钙中部分钙也随之溶出。

(2) 合成六份碳酸钙和氟化钙的样品，碳酸钙含量和氟化钙含量比分别是50:20、50:60:50:100，加入10 mL10 %稀乙酸，实验数据见表7。

表7 合成样品浸取温度

| 温度 | 合成样品 | 50 mg碳酸钙 +20 mg氟化钙 | 50 mg碳酸钙 +60 mg氟化钙 | 50 mg碳酸钙 +100 mg氟化钙 |
|-------|----------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| 室温 | 碳酸钙含量/mg | 50.88 | 50.01 | 50.06 |
| | 试液中氟里/mg | <0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 90 ℃ | 碳酸钙含量/mg | 50.11 | 50.19 | 50.26 |
| | 试液中氟里/mg | 0.04 | 0.06 | 0.09 |
| 150 ℃ | 碳酸钙含量/mg | 50.19 | 51.72 | 52.36 |
| | 试液中氟里/mg | 0.10 | 0.64 | 0.83 |

由上表可以得到，室温下稀乙酸能够很好浸取合成样品中碳酸钙；随着浸取温度的升高，氟化钙中少量的钙溶出量随之增加。故本实验浸取温度选择室温

2 干扰试验

钨钼铋锡多金属矿样品基体复杂，共存元素主要有0.1 %~0.5 %钨、0.03 %~0.2 %钼、0.05 %~0.2 %铋、0.8 %~5 %硫、1.2 %~8.5 %铁、0.5 %~1.2 %锰、0.1 %~0.8 %镁等，另外还含有少量砷、铜、锌等元素。根据样品溶出特点，主要考察了钨、钼、铋、铁、锰、镁等元素对碳酸钙溶出的影响，根据中各元素的含量范围上限，按本方法（称样量为0.5000g）计算出测定溶液中各元素的干扰量见表8。

表8 干扰元素上限及测定液中最大干扰量

| 干扰元素 | 拟定干扰上限 | 测定液中最大干扰元素量 (mg) |
|------|--------|------------------|
| W | 0.5 % | 2.5 |
| Mo | 0.2 % | 1 |
| Bi | 0.2 % | 1 |
| Fe | 8.5 % | 42.5 |
| Mn | 1.2 % | 6 |
| Mg | 0.8 % | 4 |

称取碳酸钙50 mg和100 $\mu\text{g/mL}$ 各两组，在此套标准溶液中加入混合干扰元素及其最大量，测定结果见表9。

表 9 混合元素干扰实验测定结果（单位：mg）

| 共存元素及浓度 ($\mu\text{g/mL}$) | 碳酸钙加入量 (mg) | 碳酸钙测定量 (mg) |
|-----------------------------------|----------------|----------------|
| W 2.5、Mo 1、Bi 1、Fe 42.5、Mn 6、Mg 4 | 50.06 | 50.01 |
| W 2.5、Mo 1、Bi 1、Fe 42.5、Mn 6、Mg 4 | 99.66 | 99.73 |

实验结果表明：上述共存元素最大量的混合元素对其的测定基本没有干扰。

（三）准确度试验

分别称取钨钼铋锡多金属矿2#试样0.5000 g各四组，按下表依次加入一定量碳酸钙，按照上述实验步骤操作，分析结果见表10。

表 10 加标回收试验分析结果

| 样品名称 | 试样量/g | 碳酸钙加入量/mg | 测得量/mg | 回收率/% |
|------------|--------|-----------|--------|-------|
| 钨钼铋锡多金属矿2# | 0.5000 | -- | 30.40 | -- |
| | 0.5000 | 16.00 | 46.21 | 98.8 |
| | 0.5000 | 31.60 | 63.65 | 104 |
| | 0.5000 | 60.80 | 91.56 | 100 |

由上表可见，加标回收率在98.8%~104%之间，表明该方法的回收效果较好。

（四）精密度试验

1. 试验元素数据统计

按照试验方法对5个不同碳酸盐含量的钨钼铋锡多金属矿样品进行7次测定，测定结果见表11。

表 11 精密度试验数据

| 样品编号 | 钨钼铋锡 多金属矿1# | 钨钼铋锡 多金属矿2# | 钨钼铋锡 多金属矿3# | 钨钼铋锡 多金属矿4# | 钨钼铋锡 多金属矿5# |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 测定数据 /% | 2.35 | 6.14 | 10.84 | 18.56 | 22.94 |
| | 2.34 | 6.02 | 10.71 | 18.49 | 23.01 |
| | 2.4 | 6.08 | 10.86 | 18.65 | 23.05 |
| | 2.31 | 6.11 | 10.71 | 18.56 | 22.95 |
| | 2.32 | 6.14 | 10.66 | 18.68 | 23.04 |
| | 2.35 | 6.02 | 10.76 | 18.66 | 22.89 |
| | 2.40 | 6.08 | 10.73 | 18.62 | 22.83 |
| 平均值/% | 2.35 | 6.08 | 10.75 | 18.6 | 22.96 |
| RSD/% | 1.51 | 0.83 | 0.68 | 0.37 | 0.35 |

验证单位的精密度试验结果如下：湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表12）、长沙矿冶院检测技术有限责任公司（表13）、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司（表14）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表15）、昆明冶金研究院有限公司（表16）。

验证单位钨钼铋锡多金属矿中碳酸盐含量的相对标准偏差为0.11%~2.07%，方法精密度良好，与起草单位结果一致。

表 12 精密度试验数据(一验)

| 样品编号 | 钨钼铋锡 多金属矿1# | 钨钼铋锡 多金属矿2# | 钨钼铋锡 多金属矿3# | 钨钼铋锡 多金属矿4# | 钨钼铋锡 多金属矿5# |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 测定数据 /% | 2.50 | 5.79 | 10.48 | 18.21 | 22.91 |
| | 2.43 | 5.85 | 10.52 | 18.33 | 23.14 |
| | 2.36 | 5.92 | 10.36 | 18.27 | 23.14 |
| | 2.39 | 5.96 | 10.54 | 18.36 | 23.01 |
| | 2.42 | 6.05 | 10.46 | 18.36 | 23.05 |
| | 2.46 | 6.02 | 10.55 | 18.34 | 23.06 |
| | 2.32 | 6.10 | 10.67 | 18.45 | 23.16 |
| | 2.36 | 5.87 | 10.55 | 18.46 | 22.91 |
| | 2.39 | 5.94 | 10.52 | 18.59 | 22.96 |
| | 2.41 | 5.90 | 10.66 | 18.65 | 22.98 |
| | 2.42 | 5.88 | 10.60 | 18.66 | 23.06 |
| 平均值/% | 2.41 | 5.93 | 10.54 | 18.43 | 23.03 |
| RSD/% | 2.07 | 1.56 | 0.84 | 0.82 | 0.39 |

表 13 精密度试验数据(一验)

| 样品编号 | 钨钼铋锡 多金属矿1# | 钨钼铋锡 多金属矿2# | 钨钼铋锡 多金属矿3# | 钨钼铋锡 多金属矿4# | 钨钼铋锡 多金属矿5# |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 测定数据 /% | 2.42 | 6.14 | 10.64 | 18.62 | 23.22 |
| | 2.38 | 6.14 | 10.75 | 18.59 | 23.42 |
| | 2.44 | 6.18 | 10.69 | 18.68 | 23.33 |
| | 2.44 | 6.16 | 10.67 | 18.66 | 23.36 |
| | 2.38 | 6.13 | 10.53 | 18.63 | 23.28 |
| | 2.43 | 6.07 | 10.68 | 18.56 | 23.17 |
| | 2.38 | 6.10 | 10.75 | 18.60 | 23.09 |
| 平均值/% | 2.41 | 6.13 | 10.67 | 18.62 | 23.27 |
| RSD/% | 1.20 | 0.60 | 0.70 | 0.22 | 0.49 |

表 14 精密度试验数据(一验)

| 样品编号 | 钨钼铋锡 多金属矿1# | 钨钼铋锡 多金属矿2# | 钨钼铋锡 多金属矿3# | 钨钼铋锡 多金属矿4# | 钨钼铋锡 多金属矿5# |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 测定数据 /% | 2.42 | 6.14 | 10.64 | 18.62 | 23.22 |
| | 2.38 | 6.14 | 10.75 | 18.59 | 23.42 |
| | 2.44 | 6.18 | 10.69 | 18.68 | 23.33 |
| | 2.44 | 6.16 | 10.67 | 18.66 | 23.36 |
| | 2.38 | 6.13 | 10.53 | 18.63 | 23.28 |
| | 2.43 | 6.07 | 10.68 | 18.56 | 23.17 |
| | 2.38 | 6.10 | 10.75 | 18.60 | 23.09 |
| 平均值/% | 2.41 | 6.13 | 10.67 | 18.62 | 23.27 |
| RSD/% | 1.2 | 0.6 | 0.7 | 0.22 | 0.49 |

表 15 精密度试验数据(二验)

| 样品编号 | 钨钼铋锡 多金属矿1# | 钨钼铋锡 多金属矿2# | 钨钼铋锡 多金属矿3# | 钨钼铋锡 多金属矿4# | 钨钼铋锡 多金属矿5# |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 测定数据 /% | 2.25 | 6.08 | 11.02 | 18.64 | 23.17 |
| | 2.32 | 6.08 | 10.89 | 18.76 | 23.15 |

| | | | | | |
|-------|------|------|-------|-------|-------|
| | 2.31 | 5.97 | 10.79 | 18.77 | 23.17 |
| | 2.29 | 6.03 | 10.84 | 18.86 | 23.19 |
| | 2.31 | 6.11 | 10.88 | 18.61 | 23.31 |
| | 2.32 | 6.13 | 10.97 | 18.88 | 23.25 |
| | 2.28 | 6.09 | 10.92 | 18.74 | 23.36 |
| 平均值/% | 2.30 | 6.06 | 10.9 | 18.75 | 23.23 |
| RSD/% | 1.12 | 0.84 | 0.71 | 0.54 | 0.35 |

表 16 精密度试验数据（二验）

| 样品编号 | 钨钼铋锡 多金属矿 1# | 钨钼铋锡 多金属矿 2# | 钨钼铋锡 多金属矿 3# | 钨钼铋锡 多金属矿 4# | 钨钼铋锡 多金属矿 5# |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 测定数据 /% | 2.25 | 6.08 | 11.02 | 18.64 | 23.17 |
| | 2.32 | 6.08 | 10.89 | 18.76 | 23.15 |
| | 2.31 | 5.97 | 10.79 | 18.77 | 23.17 |
| | 2.29 | 6.03 | 10.84 | 18.86 | 23.19 |
| | 2.31 | 6.11 | 10.88 | 18.61 | 23.31 |
| | 2.32 | 6.13 | 10.97 | 18.88 | 23.25 |
| | 2.28 | 6.09 | 10.92 | 18.74 | 23.36 |
| 平均值/% | 2.3 | 6.06 | 10.9 | 18.75 | 23.23 |
| RSD/% | 1.12 | 0.84 | 0.71 | 0.54 | 0.35 |

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益等情况

本标准制定过程中，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，分析方法，提高了标准适用性，有效拓宽了检测方法的测定范围，具有检测方法经典、测定结果精密度好、结果准确的优点，可进一步填补钨钼铋锡多金属矿化学分析方法的标准体系，促进钨行业发展，更好的服务于生产企业及市场贸易，为钨精矿产品市场更好的提供了技术支撑作用。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查，未发现相同类型的国际标准和国外先进标准。

七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准和强制性国家标准无冲突。本标准与

现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准性质的建议说明

本标准方法标准，不是通用性的安全规范或标准，仅是在涉及到的内容上引用相关的安全规范或标准作为本标准的规定，不属安全性标准。根据标准化法和有关规定，建议本标准的性质为推荐性国家标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

建议相关生产和检测单位积极组织本标准的培训和宣贯，可向企业、公司和科研院校推荐本标准。

十一、废止现行相关标准的建议

无。

十二、其他应予说明的事项

无。

北矿检测技术股份有限公司

2024.7