

团 体 标 准

T/CNIA ××××. 3-202×

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第 3 部分：铋和锡含量的测定 原子荧光光谱法

Methods for chemical analysis of tungsten molybdenum bismuth tin polymetallic
ores—

Part 3: Determination of bismuth and tin contents—

Atomic fluorescence spectrometry

(预审稿)

202×-××-××发布

202×-××-××实施

中国有色金属工业协会 发布
中国有色金属学会

前 言

本文件按照 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》的规定起草。

本文件是 T/CNIA XXXX《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法》的第3部分，T/CNIA XXXX 已经发布了以下部分：

- 第1部分：钨含量的测定 分光光度法；
- 第2部分：钼含量的测定 分光光度法；
- 第3部分：铋和锡含量的测定 原子荧光光谱法；
- 第4部分：氟化钙含量的测定 滴定法；
- 第5部分：碳酸盐含量的测定 滴定法；
- 第6部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法；
- 第7部分：硫含量的测定 高频红外吸收法；
- 第8部分：多元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

引 言

钨钼铋锡多金属伴生矿在我国分布广泛，资源综合利用较多，常用来生产钨精矿、钼精矿、铁精矿、硫精矿、铋精矿、萤石精矿等。生产和贸易都需要准确测定钨钼铋锡多金属矿中的元素/化合物，用以金属平衡、质量监控或贸易结算。钨钼铋锡多金属化学成分测定方法标准完善了我国有色金属标准体系，在规范生产方、加工方和第三方检测机构的分析行为，促进相关生产、贸易和应用等方面具有重大意义。T/CNIA XXXX《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法》目的在于描述钨钼铋锡多金属矿中钨、钼、铋、锡、氟化钙、碳酸盐、铁、硫、多元素等的测定方法。

铋和锡是反映钨钼铋锡多金属矿价值的元素之一，在生产环节和贸易环节备受关注。本文件描述了采用原子荧光光谱法测定钨钼铋锡多金属矿中铋和锡含量的方法。本标准填补了钨钼铋锡多金属矿中铋和锡含量测定的标准空白，有助于提升生产工艺质量控制水平，减少因分析差异造成的贸易纠纷，推动相关行业高质量发展。

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法

第 3 部分 铋和锡含量的测定

原子荧光光谱法

1 范围

本文件规定了钨钼铋锡多金属矿中铋和锡含量的测定方法。

本文件适用于钨钼铋锡多金属矿中铋和锡含量的测定。测定范围：0.010%~0.50%。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试料以过氧化钠熔融分解，用水浸取，分取清液，加入硫脲-抗坏血酸的混合溶液，以盐酸调节 pH，在盐酸介质中待测元素被硼氢化钾还原成氢化物，以 20%盐酸为载流，于原子荧光分光光度计上测定荧光强度，计算铋量、锡量。

5 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

5.1 水，符合 GB/T 6682，二级及以上纯度。

5.2 过氧化钠。

5.3 盐酸（ $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ），优级纯。

5.4 硝酸（ $\rho=1.42\text{ g/mL}$ ），优级纯。

5.5 盐酸溶液（1+4）。

5.6 硫脲-抗坏血酸溶液：称取硫脲和抗坏血酸各 50 g 溶于水中，稀释至 500mL，现用现配。

5.7 硼氢化钾溶液（20 g/L）：称取 20 g 硼氢化钾溶解于 1000 mL 氢氧化钾（5 g/L）溶液中，搅匀备用，现用现配。

5.8 锡标准贮存溶液：称取 0.1000 g 金属锡（ $w \geq 99.99\%$ ）于 100 mL 烧杯中，加入 40 mL 盐酸（5.3），放置至完全溶解，移入 200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 500 μg 锡。

5.9 铋标准贮存溶液：称取 0.1000 g 金属铋（ $w \geq 99.99\%$ ）于 100 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸（5.4），放置至完全溶解，移入 200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 500 μg 铋。

5.10 锡和铋的混合标准溶液：分别移取 1.00 mL 锡标准贮存储备溶液（5.8）、1.00 mL 铋标准贮存储备溶液（5.9）于 100 mL 容量瓶中，加 5 mL 盐酸（5.3），用水稀释至刻度，混匀，此溶液 1 mL 含 5 μg 锡、5 μg 铋。

6 仪器

6.1 原子荧光光度计，附锡空心阴极灯、铋空心阴极灯。

7 样品

7.1 试样粒度应不大于 74 μm 。

7.2 试样应在 $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 2 h 后，置于干燥器中冷却至室温。

8 试验步骤

8.1 试料

称取样品 0.10 g，精确至 0.0001 g。

表 1 试样量、分取试液体积及分取后加入盐酸体积

$w_s/\%$	分取试液体积/mL	分取后加入盐酸体积/mL（5.3）
0.010~0.050	10.00	2.50
>0.050~0.10	5.00	2.50
>0.10~0.50	1.00	2.50

8.2 平行试验

平行做两份试验。

8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.4 测定

8.4.1 将试料置于高铝坩埚中,加入 1 g 过氧化钠(5.2),用玻璃棒搅匀,再覆盖 2 g 过氧化钠(5.2),置于 700 ℃的高温炉中熔融 15 min~20 min,熔融至内容物呈樱红透明,取出,稍冷。

8.4.2 将 8.4.1 中的坩埚置于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 水提取,盖上表面皿,低温加热,待剧烈作用停止熔融物脱落后,缓慢加入 10 mL 盐酸(5.3),待溶液完全清亮后,吹洗表面皿,用水洗出坩埚,将溶液转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

8.4.3 按表 1 分取 8.4.2 中的试液于 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(5.6),按表 1 补加盐酸(5.3),用水稀释至刻度,混匀。

8.4.4 在原子荧光光谱仪上,硼氢化钾溶液(5.7)作还原剂,以盐酸(5.5)为载流分别测量试料溶液、空白试验溶液中铊和锡的荧光强度,从工作曲线上查出相应的铊量和锡量。

8.5 工作曲线的绘制

8.5.1 分取 0.00 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL 锡和铊的混合标准溶液(5.10),置于一组 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(5.6),2.5 mL 盐酸(5.3),用水稀释至刻度,混匀。

8.5.2 在原子荧光光谱仪上,与测试试液相同的条件下测量标准溶液(8.5.1)的荧光强度,减去系列标准溶液“零”浓度溶液的荧光强度,分别以铊和锡的质量浓度为横坐标,荧光强度为纵坐标,绘制工作曲线。

9 试验数据处理

被测元素含量以被测元素的质量分数 w_x 计,按公式(1)计算:

$$w_x = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot V_2 \cdot V_3 \times 10^{-9}}{m \cdot V_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

x ——被测元素,锡或铊;

ρ_1 ——从校准曲线上查得试料溶液的锡量或铊量,单位为纳克每毫升 (ng/mL);

ρ_0 ——从校准曲线上查得空白溶液的锡量或铊量,单位为纳克每毫升 (ng/mL);

V_2 ——试液总体积,单位为毫升 (mL);

V_3 ——试液测定体积,单位为毫升 (mL);

m ——试料质量,单位为克 (g);

V_1 ——分取试液体积,单位为毫升 (mL)。

计算结果表示至小数点后 2 位,小于 0.10%时,结果表示至小数点后 3 位,数值修约按 GB/T 8170

规定执行。

10 精密度

10.1 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，在表 2 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 ）按表 2 数据采用线性内插法或外延法求得。测试的原始数据见附录 A。

表 2 重复性限

$w_{Bi}/\%$	0.0127	0.06	0.12	0.29	0.53
$r/\%$	0.0013	0.0038	0.0184	0.0276	0.0393
$w_{Si}/\%$	0.046	0.10	0.23	0.39	0.46
$r/\%$	0.008	0.013	0.042	0.030	0.053

10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 3 给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（ R ），超过再现性限（ R ）的情况不超过 5%，再现性限（ R ）按表 3 数据采用线性内插法或外延法求得：

表 3 再现性限

$w_{Bi}/\%$	0.0127	0.06	0.12	0.29	0.53
$R/\%$	0.0015	0.0097	0.0256	0.0430	0.0793
$w_{Si}/\%$	0.046	0.10	0.23	0.39	0.46
$R/\%$	0.0195	0.0468	0.0393	0.0774	0.0312

11 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- 试验对象；
- 本文件编号；
- 分析结果及其表示；
- 与基本分析步骤的差异；
- 观察到的异常现象；
- 试验日期。

附录 A

(资料性)

精密度试验原始数据

精密度数据是 2024 年由 6 家实验室对铋和锡不同含量水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的铋和锡含量在重复性条件下独立测定 7 次。测试的原始数据见表 A.1 和表 A.2。

表 A.1 铋精密度试验原始数据

实验室	水平	WB _i /%										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1	0.013	0.013	0.012	0.013	0.013	0.012	0.013	-	-	-	-
	2	0.064	0.063	0.065	0.066	0.062	0.065	0.061	-	-	-	-
	3	0.12	0.12	0.11	0.13	0.12	0.11	0.13	-	-	-	-
	4	0.29	0.29	0.30	0.28	0.29	0.30	0.31	-	-	-	-
	5	0.51	0.51	0.53	0.54	0.53	0.52	0.51	-	-	-	-
2	1	0.012	0.013	0.013	0.013	0.012	0.013	0.012	0.013	0.013	0.011	0.012
	2	0.057	0.058	0.056	0.057	0.056	0.058	0.056	0.057	0.059	0.056	0.057
	3	0.12	0.13	0.11	0.12	0.13	0.11	0.12	0.13	0.13	0.12	0.13
	4	0.26	0.27	0.28	0.29	0.27	0.27	0.28	0.28	0.29	0.27	0.26
	5	0.50	0.49	0.48	0.51	0.50	0.49	0.51	0.51	0.50	0.49	0.51
3	1	0.014	0.013	0.014	0.013	0.013	0.013	0.013	-	-	-	-
	2	0.064	0.064	0.065	0.064	0.064	0.064	0.064	-	-	-	-
	3	0.13	0.13	0.12	0.12	0.13	0.12	0.12	-	-	-	-
	4	0.28	0.27	0.28	0.28	0.29	0.29	0.28	-	-	-	-
	5	0.57	0.58	0.55	0.60	0.58	0.57	0.55	-	-	-	-
4	1	0.012	0.013	0.013	0.012	0.012	0.012	0.013	-	-	-	-
	2	0.062	0.067	0.058	0.064	0.062	0.065	0.066	-	-	-	-
	3	0.11	0.12	0.12	0.11	0.12	0.11	0.12	-	-	-	-
	4	0.28	0.29	0.27	0.26	0.27	0.28	0.29	-	-	-	-
	5	0.52	0.53	0.54	0.56	0.55	0.52	0.58	-	-	-	-

5	1	0.0126	0.0128	0.0126	0.0131	0.0131	0.0128	0.0131	-	-	-	-
	2	0.063	0.062	0.063	0.062	0.064	0.063	0.062	-	-	-	-
	3	0.118	0.122	0.121	0.122	0.118	0.119	0.121	-	-	-	-
	4	0.312	0.300	0.305	0.302	0.306	0.306	0.308	-	-	-	-
	5	0.519	0.529	0.525	0.525	0.529	0.528	0.519	-	-	-	-
6	1	0.0126	0.0125	0.013	0.0127	0.0124	0.0126	0.0127	0.0131	0.0127	-	-
	2	0.063	0.062	0.063	0.061	0.062	0.065	0.061	0.067	0.062	-	-
	3	0.11	0.1	0.11	0.11	0.1	0.1	0.1	0.11	0.12	-	-
	4	0.28	0.31	0.29	0.28	0.28	0.3	0.3	0.3	0.31	-	-
	5	0.52	0.51	0.52	0.55	0.52	0.53	0.52	0.51	0.53	-	-

表 A.2 锡精密度试验原始数据

实验 室	水 平	w _{Sb} /%										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1	0.036	0.040	0.044	0.042	0.038	0.043	0.042	-	-	-	-
	2	0.092	0.100	0.085	0.089	0.095	0.093	0.094	-	-	-	-
	3	0.22	0.21	0.22	0.20	0.23	0.20	0.24	-	-	-	-
	4	0.36	0.38	0.37	0.35	0.37	0.38	0.37	-	-	-	-
	5	0.43	0.46	0.47	0.49	0.47	0.46	0.45	-	-	-	-
2	1	0.051	0.056	0.052	0.051	0.052	0.054	0.053	0.056	0.051	0.052	0.049
	2	0.12	0.13	0.11	0.12	0.13	0.11	0.12	0.13	0.12	0.13	0.12
	3	0.24	0.23	0.22	0.23	0.24	0.22	0.23	0.21	0.22	0.23	0.24
	4	0.41	0.43	0.42	0.41	0.44	0.41	0.43	0.39	0.4	0.41	0.42
	5	0.46	0.46	0.47	0.48	0.45	0.47	0.46	0.46	0.47	0.45	0.48
3	1	0.045	0.047	0.048	0.046	0.045	0.046	0.045	-	-	-	-
	2	0.098	0.095	0.097	0.094	0.096	0.095	0.094	-	-	-	-
	3	0.19	0.18	0.19	0.18	0.20	0.19	0.18	-	-	-	-
	4	0.39	0.37	0.38	0.37	0.36	0.37	0.36	-	-	-	-

	5	0.42	0.41	0.40	0.39	0.41	0.40	0.39	-	-	-	-
4	1	0.056	0.057	0.052	0.055	0.053	0.055	0.053	-	-	-	-
	2	0.12	0.12	0.13	0.12	0.13	0.12	0.13	-	-	-	-
	3	0.24	0.25	0.23	0.24	0.23	0.25	0.24	-	-	-	-
	4	0.40	0.41	0.42	0.43	0.42	0.41	0.44	-	-	-	-
	5	0.46	0.47	0.49	0.51	0.47	0.48	0.50	-	-	-	-
5	1	0.038	0.04	0.04	0.039	0.039	0.04	0.040	-	-	-	-
	2	0.09	0.089	0.089	0.092	0.09	0.089	0.092	-	-	-	-
	3	0.236	0.232	0.228	0.232	0.235	0.232	0.228	-	-	-	-
	4	0.388	0.389	0.382	0.39	0.39	0.4	0.39	-	-	-	-
	5	0.446	0.452	0.458	0.455	0.446	0.444	0.456	-	-	-	-
6	1	0.037	0.038	0.042	0.04	0.044	0.039	0.039	0.043	0.041	-	-
	2	0.102	0.104	0.094	0.096	0.093	0.092	0.093	0.089	0.088	-	-
	3	0.22	0.22	0.23	0.21	0.22	0.22	0.2	0.2	0.21	-	-
	4	0.36	0.37	0.35	0.35	0.4	0.35	0.4	0.38	0.35	-	-
	5	0.48	0.47	0.47	0.45	0.46	0.43	0.45	0.45	0.45	-	-
	6	0.037	0.038	0.042	0.04	0.044	0.039	0.039	0.043	0.041	-	-