铋黄化学分析方法

铋量的测定

Na2EDTA容量法

编制说明

（审定稿）

广东先导稀材股份有限公司

2020年7月15日

铋黄化学分析方法 铋量的测定 容量法

编制说明

一、工作简况

1、试验方法概况和立项目的

1.1 标准制定的必要性

铋黄主要是钒酸铋（BiVO4），在国际上又被称为184黄，铋黄是一种亮黄色无机化学品，它不含对人体有害的重金属元素，是一种优良的环保金属氧化物颜料，广泛应用于玩具、食品、塑料、油漆、油墨、建筑、光催化等领域。黄色是一种十分醒目的颜色，凡是需要人们高度注目的地方，如交通标识、出租车、电话亭、起重机械、邮政设施等，一般都涂成醒目、单一的黄色。以前主要是铅铬镉黄在在无机黄色颜料中占有绝对市场的份额，但因是含铅镉铬颜料，使其越来越受到限制；在70年代末,一些发达国家法规规定凡与人体(特别是儿童)接触的物品，其涂料中的含铅量不许超过0.06%，80年代又规定，所有交通运输工具和人体经常接触的公共设施，一律不许用含铅涂料涂装；到90年代，北美和北欧甚至立法规定马路上的标线漆(路标漆)也必须是无铅的。我国汽车涂料中有害物质限量GB24409-2009中对色漆中重金属含量的限制为Pb≤1000mg/kg，Cr6+≤1000mg/kg，Cd≤100mg/kg，Hg≤1000mg/kg。所以工业用无机非金属漆所用颜料无铅化倾向日益增强，非铅镉类的无机黄色原料占据主导地位是大势所趋。

1.2 标准适用范围

本部分适用于铋黄中铋含量的测定。测定范围：40.00%~65.00%。

1.3 标准制定的可行性

广东先导稀材股份有限公司是中国最大的铋黄生产企业，产品品种齐全，检测方法齐备，具备制定方法标准能力。

1.4 拟要解决的主要问题

1.4.1、目前国内无铋黄中的铋含量的检测标准，随着《铋黄》行业标准的颁布，铋黄中的主体元素（也是占主要价值的元素）铋的检测也成为必须制定的标准。

1.4.2、制定铋黄中的铋检测标准，可以解决生产企业和用户因为没有统一的分析方法，造成各生产企业的同一产品和牌号产品化学成分相同，但检测结果却相差较大问题。

1.4.3、制定统一的分析方法有利于指导铋黄生产企业的生产与销售，能给供需双方在贸易过程中发生的化学成分质量异议、仲裁提供分析方法。

1.4.4、该标准的制定可以使得生产企业可以准确测定产品中铋的含量，有助于铋黄生产企业控制产品质量，提高国内铋黄的生产水平的提高。

1.4.1国内外标准情况

国内外暂无用Na2EDTA容量法测定铋黄中铋量的方法，全球最大的铋黄生产企业法国卡佩勒公司使用的是XRF及电感藕合等离子发射光谱内标法测试，对仪器及操作的要求都较高，一些使用单位在工艺试验中有采用AAS中试测试的方法测定铋含量，这些方法的准确度和精密度均铋容量法更低，此外没有查询到其他检测方面的方法。

1. **任务来源**

计划批准文号：工信厅科{2017}40号

项目编号：2018-0537T-YS

项目名称：铋黄化学分析方法 铋量的测定Na2EDTA容量法

计划完成年限：2019

3、起草单位、起草人及其所作工作

根据各起草单位的实际情况和要求，对2018年7月25日任务落实会确定了的起草单位和验证单位见下表1。

表1 起草单位和验证单位

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 单位名称 | 起草或验证情况 |
| 1 | 广东先导稀材股份有限公司 | 起草单位 |
| 2 | 先导颜料（天津）有限公司 | 共同起草单位 |
| 3 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂 | 一验单位 |
| 4 | 株洲冶炼集团有限责任公司 | 一验单位 |
| 5 | 深圳清华大学研究院 | 一验单位 |
| 6 | 湖南有色金属研究院 | 一验单位 |
| 7 | 紫金矿业 | 二验单位 |
| 8 | 湖南柿竹园有色金属有限责任公司 | 二验单位 |
| 9 | 佛山力合通 | 二验单位 |
| 10 | 长沙矿冶研究院有限责任公司 | 二验单位 |

注：因为株洲冶炼集团股份有限公司搬迁事宜，无时间和人员参与验证。

4、主要工作过程

4.1 主要工作过程

主要工作过程（内容与步骤）见表2。

表2 主要工作内容与步骤

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **编号** | **工作内容** | **时间** |
| 1 | 立项 | 2017-11 |
| 2 | 按照相关标准要求编制行业标准草案 | 2018-05 |
| 4 | 任务落实会议（哈尔滨会议） | 2018-07-26 |
|  | 样品准备 | 2019-02 |
|  | 起草单位精密度试验及试验报告提出 | 2019-06 |
| 5 | 独立实验室验证（一验）  实验室间协同试验（精密度试验） | 2019-07 |
| 6 | 数据统计分析、编制征求意见稿、征求意见 | 2019-08 |
| 7 | 预审会（重庆市） | 2019-08 |

4.2 精密度试验

在精密度试验方面，选择5个铋黄样品进行精密度试验，依据GB/T 6379.2-2004测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）对精密度试验数据进行了处理，得出重复性限和再现性限见表3和表4。

4.2.1重复性限

在重复性条件下获得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大于重复性限（r），以大于重复性限（r）的情况不超过5 %为前提，重复性限(r)按表1数据采用线性内插法求得。

表3 重复性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ωBi/% | 43.49 | 49.40 | 54.48 | 59.34 | 64.44 |
| *r* / % | 0.21 | 0.24 | 0.26 | 0.28 | 0.32 |

4.2.2再现性限

在再现性条件下获得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大于重复性限（R），以大于重复性限（R）的情况不超过5 %为前提，重复性限(R)按表2数据采用线性内插法求得。

表4 再现性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ωBi/% | 43.49 | 49.40 | 54.48 | 59.34 | 64.44 |
| *R* / % | 0.28635 | 0.31 | 0.34 | 0.36 | 0.39 |

1. 标准水平分析

就会相应的较高误差。在本方法制定之前，铋黄中的铋含量一般用仪器法检测，铋黄中铋量是常规含量，用仪器法检测一般会有较高误差。本方法使用锌置换铋，过滤分离了影响滴定的钒铁等杂质的影响，可以很灵敏准确的检测铋的含量。具备了国际水平。

1. 与现行法律法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本标准与现行法律法规、强制性国家标准无冲突。

本标准是YS/1218《铋黄》配套的方法标准。

1. 标准中涉及专利情况

本标准起草过程中，如果涉及到专利和知识产权时请使用单位与专利和知识产权方协商，本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。

1. 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

1. 作为推荐性标准的建议

本标准适用于铋黄中铋含量的测定。建议作为推荐性行业标准发布实施。

1. 贯彻标准的要求和措施建议

无。

1. 废止现行有关标准的建议

无。

十一、其他事项

无。

附件

附件1 《铋黄化学分析方法 铋量的测定 Na2EDTA容量法》 实验报告

附件2 《铋黄化学分析方法 铋量的测定 Na2EDTA容量法》 精密度试验数据统计分析

附件3 标准征求意见稿意见汇总处理表

广东先导稀材股份有限公司

2019年8月31日

**附件1：**

《铋黄化学分析方法 铋含量的测定 Na2EDTA容量法》

试验报告

1. **实验方法**

**1 范围**

本标准规定了铋黄中铋含量的测定方法。

本标准适用于铋黄铋含量的测定，测定范围：40.00 %～ 65.00%。

**2 方法提要**

试料用盐酸溶解，用锌置换溶液中的铋离子形成铋单质，过滤，再用硝酸溶解铋，用乙酸钠溶液调节溶液PH值，用二甲酚橙做指示剂，控制PH在1.5～1.7，用Na2EDTA标准溶液滴定，溶液颜色由红色变为黄色为滴定终点，由Na2EDTA标准溶液的消耗量及滤液中铋量计算出样品中铋的含量。

**3 试剂**

3 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

3.1 锌屑（wBi<0.0005％）。

3.2 酒石酸。

3.3 抗坏血酸。

3.4 硫脲。

3.5 盐酸 (ρ1.19g/mL)。

3.6 盐酸（1+1）。

3.7 盐酸（5+95）。

3.8 硝酸 (ρ1.4 g /mL)。

3.9硝酸溶液（5+95）。

3.10二甲酚橙(0.5%)：称取0.5g二甲酚橙溶于100mL水，两周内使用有效。

3.11 乙酸钠溶液(200g/L)：称取200g三水乙酸钠溶于500mL水中，加水定容至1000mL。

3.12 Na2EDTA标准滴定溶液[cNa2EDTA ≈0.02 mol/ L]。

配制：称取8g乙二胺四乙酸二钠置于1000mL烧杯中，加入800mL水溶解，过滤于1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度摇匀，放置3天后标定。

标定： 称取0.55g金属铋（wBi≥99.99％，精确至0.0001g）至250mL烧杯中，加入15mL硝酸（3.8）低温溶解，溶液冷却后用硝酸溶液（3.9）转移到100mL容量瓶中，定容，混匀。移取20.00mL铋标液置于500mL三角烧杯中，加水50mL，加0.5g抗坏血酸（3.3），摇匀溶解，加0.5g酒石酸（3.2），加1g硫脲（3.4），摇匀溶解，加入3滴二甲酚橙指示剂（3.10），用乙酸钠溶液（3.11）调至溶液变为微红色（此时PH为1左右），用Na2EDTA标准滴定溶液（3.11）滴定至橙黄色，继续用乙酸钠溶液（3.11）调PH至1.5～1.7 (溶液由橙黄刚好变紫红)，继续用Na2EDTA标准滴定溶液（3.12）滴定至溶液由紫红色变为亮黄色终点，记录消耗Na2EDTA的体积为V，同时做试剂空白实验，记录消耗的Na2EDTA体积为V1 。

Na2EDTA标准溶液的浓度以cNa2EDTA计，按式（1）计算Na2EDTA标准滴定溶液实际浓度

cNa2EDTA =20×*m*×1000/[208.98×100×(V- V1)] -----------（1）

式中 *m*  配制铋标准溶液称取的铋金属质量，单位为克(g)；

208.98 铋的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/ mol）；

20 移取的铋标液体积，单位为毫升(mL)；

V 标定Na2EDTA溶液消耗的EDTA溶液体积，单位为毫升(mL)；

V1 标定Na2EDTA溶液空白消耗的EDTA溶液体积，单位为毫升(mL)；

cNa2EDTA  Na2EDTA标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

平行测定四次，当极差大于0.00002 mol/ L时需重新标定。

3.13 铋标准贮存溶液：称取1.0000g金属铋（wBi≥99.99％）于250 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（3.8 ）加热至溶解完全，煮沸驱除氮的氧化物，取下冷却至室温，用硝酸（3.9）转移移入500 mL容量瓶中，加入50mL硝酸（3.9），用水稀释至刻度，混匀，此溶液1mL含2mg铋。

3.14 铋标准溶液：移取10.00 mL铋标准贮存溶液（3.13）于100 mL容量瓶中，加入15mL硝酸（3.9），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含200μg铋。

4 试样

4.1 试样粒度不大于0.096 mm。

4.2 试样应在105℃±5℃烘干2h，并置于干燥器中冷到室温备用。

5 分析步骤

5.1 试料

按照表1称取试样，精确至0.000 1g。

表1 称样量和分取量

|  |  |
| --- | --- |
| 铋质量分数/% | 称样量/g |
| 40.0～50.0 | 1.2 |
| ＞50.0～60.0 | 1.1 |
| ＞60.0～65.0 | 1.0 |

5.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

5.3 空白实验

随同试料做空白实验。

5.4 测定

5.4.1将试料（5.1）置于250 mL三角烧杯中，用少量水润湿，加入15 mL盐酸（3.6），盖上表面皿，加热溶解样品完全且溶液呈绿色，用少量水吹洗表面皿和烧杯，加入30mL水，冷却至室温，加入0.8g锌屑（3.1），用玻棒搅拌至少1min，然后再放置20min以上(中途搅拌数次)，快速加热至微沸，取下烧杯，加入0.4g锌屑（3.1），用玻棒搅拌，加入10mL盐酸（3.6），快速加热至微沸，取下，放置30min以上。用0.4µm的滤膜过滤，过滤时尽量让铋单质留在原烧杯中，用70mL左右的盐酸（3.7）洗涤烧杯和滤筒及滤膜，滤液用500mL烧杯承接。

将滤膜放入以上盛有铋单质的烧杯中，加入10毫升硝酸（3.8），加热溶解，用硝酸（3.9）将烧烧杯中的溶液转移到100mL容量瓶中，用水定容，摇匀。移取20.00mL溶液置于500mL三角烧杯中，加入50mL水，加0.5g抗坏血酸（3.7），摇匀溶解，加入3滴二甲酚橙指示剂（3.10），用乙酸钠溶液（3.11）调至溶液变为微红色（此时PH为1左右），用Na2EDTA标准滴定溶液（3.11）滴定至橙黄色，继续用乙酸钠溶液（3.11）调PH至1.5～1.7 (溶液由橙黄刚好变紫红)，继续用Na2EDTA标准滴定溶液（3.12）滴定至溶液由紫红色变为亮黄色终点，记录消耗Na2EDTA的体积为V2，同时做试剂空白实验，记录消耗的EDTA体积为V0。

5.4.3将溶解后的滤膜放入滤液（5.4.1）中，加入30mL硝酸，加热溶解，取下冷却，用水转移定容于200mL的容量瓶中。

5.4.3.1 使用空气－乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长223.1 nm处，与系列标准溶液同时，以水调零，测定铋的吸光度，从工作曲线上查得相应的铋浓度。

5.4.3.2工作曲线的绘制

移取0、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL铋标准溶液（3.14 ），分别置于一组100 mL容量瓶中，各加入10mL硝酸（3.3），用水稀释至刻度，混匀。该标准溶液对应的铋的浓度为0.00 ug/ mL、2.00 ug/ mL、4.00 ug/ mL、10.00 ug/ mL、20.00 ug/mL。 使用空气－乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长223.1 nm处，以水调零，测定系列标准溶液的吸光度，减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度，以铋的浓度为橫坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

6 分析结果的计算

铋黄中铋的质量分数以ωBi计，数值以百分数表示，按公式（2）计算：

ωBi =[（V1- V0）×CNa2EDTA×5×0.20898×100/ *m* ] +（*ρ-ρ*0）×0.02/ *m* ----- ---（2）

式中 V1 样品消耗的Na2EDTA标准滴定液的体积，单位为毫升(mL)；

V0 随同样品做空白试验消耗的Na2EDTA标准滴定液的体积，单位为毫升(mL)；

CNa2EDTA Na2EDTA标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*ρ*——自工作曲线上查得的测定溶液中锌的浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*ρ*0——自工作曲线上查得的空白溶液中锌的浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*m* 试料的质量，单位为克（g）；

0.20898 滴定中1mL的Na2EDTA标准滴定溶液相当的铋的质量（g）；

计算结果保留小数点后面两位数。

**（二） 试验与讨论**

**1 样品制备**

1.1 选取市场现在销售的5种规格的产品，Bi含量在以下范围：64%、59%、54%、49%、43%，样品编号分别为1#、2#、3#、4#、5#，其中1#样、2#样4#样为市场较为常见的物料。物料外观均为黄色物料。

1.2 本试验样品均使用手工制取，样品均过100目筛网。

1.3 每个样品分别称取2.0g，加入盐酸加热溶解，使用电感耦合等离子发射光谱仪测试这5个样品的杂质及钼含量，检测结果如下表2

表2 铋黄样品的主要杂质含量（%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Mo | Fe | Ca | Ba | Al | Na | Ti |
| 1# | 0.34 | 0.03 | 0.52 | 0.001 | 0.25 | 0.20 | 0.06 |
| 2# | 0.35 | 0.02 | 0.42 | 0.05 | 0.26 | 0.87 | 0.06 |
| 3# | 0.32 | 0.01 | 0.44 | 0.12 | 0.18 | 1.79 | 0.03 |
| 4# | 0.28 | 0.1 | 0.43 | 0.20 | 0.18 | 3.01 | 0.03 |
| 5# | 0.24 | 0.2 | 0.27 | 0.20 | 0.22 | 3.53 | 0.07 |

注：铋黄是一种环保颜料及涂料，既要注重环保也要注重使用的耐候性。一般的铋黄物料为了保持物料的耐候及持久性，会加入硅酸盐和磷酸盐，经过定性检测，这5个样品也均含有这些辅助剂。

**2 试验条件的选择与讨论**

2.1 本方法的试验原理

试料用盐酸（1+1）溶解，用锌置换溶液中的铋离子使之形成铋单质，再使用盐酸溶解过量的锌，从而使得样品中的铋在溶液中形成单质与其他元素分离，使再用硝酸溶解铋， 用乙酸钠溶液调节溶液PH值，用二甲酚橙做指示剂指示滴定终点，控制PH在1.5～1.7的最佳滴定酸度，用EDTA滴定溶液中的铋（Ⅲ）离子，由EDTA标准溶液的消耗量计算出样品中铋的含量。

2.2 直接滴定铋含量的方法讨论：

铋的容量滴定法因为在PH1.5～1.8滴定，很多共存金属离子不影响铋的滴定，因而在很多铋的检测方法中通过加入掩蔽剂后直接用Na2EDTA标准溶液滴定，终点变化为紫红（或酒红）变为黄色，然后计算出铋的含量。为验证是否可以按照一般的铋含量的检测方法检测铋黄中铋的含量，而不需要通过置换反应检测铋黄物料中的铋的含量，按照一般的条件进行了以下的试验，试验情况如下：

称取1.0g的1#试样试料于250 mL三角烧杯中A，用少量水润湿。加入15 mL硝酸（1+1 ），盖上表面皿，加热溶解,样品不能溶解。

称取1.0g的1#试样试料于250 mL三角烧杯中A，用少量水润湿。加入15 mL盐酸（1+1 ），盖上表面皿，加热溶解, 少量水吹洗表面皿和烧杯，加入30mL水，冷却至室温，用盐酸（5+95）洗涤烧杯将溶液转移至100ml容量瓶中。移取20.00mL铋标液置于500mL三角烧杯中,加水50mL,加0.5g抗坏血酸,摇匀溶解,加0.5g酒石酸, 加1g硫脲,摇匀溶解,加入3滴二甲酚橙指示剂，用乙酸钠溶液调至溶液变为微红色（此时PH为1左右），用Na2EDTA标准滴定溶液滴定至橙黄色,继续用乙酸钠溶液调PH至1.5～1.7 (溶液由橙黄刚好变紫红)，再用Na2EDTA标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色终点,溶液在出现黄色后返色，无明显滴定终点。

结论：因为相对于1#样品，2#、3#、4#、5#样品均为杂质含量更高的样品，所以不能使用直接滴定法测定铋黄中铋的含量。

2.3 置换物质的选择试验

2.3.1 镉置换：在选择使用锌置换方法之前，先导实验室使用的是镉置换方法测定铋黄中铋含量，方法步骤如下：

称取0.18g（精确到0.0001g）左右样品至250ml三角烧杯中，加入15ml盐酸（1+1），加热溶解，溶液冷却5分钟左右，加0.5g镉碎片，待反应10分钟左右后再加入0.5g镉碎片，放置在电热板上低温加热，待可见的镉碎片溶解后取下三角烧杯，趁热过滤，用盐酸（1+5）洗涤三角烧杯和沉淀各3次，再用水冲洗两次沉淀，滤液用100ml容量瓶承接。

取下滤纸和沉淀物撕成几大块置于500ml三角烧杯中，加入8ml硝酸和30ml水，使溶液刚好浸没滤纸，盖上表面皿，低温溶解，待沉淀溶解完全后取下三角烧杯，冷却。

先加20ml乙酸钠，加水至100ml，加0.6克硫脲,0.5克抗坏血酸，摇匀溶解。加3滴二甲酚橙，用乙酸钠溶液调溶液成酒红色，用0.02mol/L的EDTA标准溶液滴定至酒红色褪去，加水使溶液成粉红色，并且pH在1.7左右，继续用EDTA滴定使溶液成亮黄色为终点。记录消耗EDTA的体积V2，同时做空白试验，记录消耗的EDTA体积为V3。

将100ml容量瓶中的滤液用水定容，用ICP检测滤液中的铋含量。

该方法缺点：A、滴定终点不敏锐，原因是镉金属的金属活性比锌低，用盐酸（1+1）溶解非常缓慢，需要加入硝酸才能溶解，而加入硝酸后置换的铋单质又会重新溶解，所以铋单质会和镉单质一起溶解在在滴定液中，因为溶解了镉在滴定液中，导致滴定终点有延迟现象。

B、有时滤纸在消解时会形成纸浆状，导致滴定时因为溶液中纸浆的影响而使得二甲酚橙指示剂被吸附或被氧化而失效。

C、因为使用了镉，导致废水处理成了问题；比如先导公司天津生产基地因为使用镉置换反应，产生了镉的测试废水而影响污水排放。

该方法优点：方法简单快速，在有经验的检测条件下结果也准确可靠。

2.3.2 铁粉置换：按照试验步骤的方法，使用铁粉置换方法置换得到单质铋，然后测定铋黄中铋含量，方法步骤如下：

以1#、3#、5#样为试验依据，每个样称取3份平行样，分别称取相应的质量样品于250ml烧杯三角烧杯中，加入15盐酸（1+1），加入15ml盐酸（1+1），盖上表面皿，加热溶解,少量水吹洗表面皿和烧杯，加入30mL水，冷却至室温，加入0.8g铁粉，用玻棒搅拌至少1min，然后再放置20min以上(中途搅拌数次)；加热至微沸，取下烧杯，加入0.4g铁屑，用玻棒搅拌，加入10mL盐酸（1+1），加热至微沸，取下，放置30min以上，发现有少量铁粉未溶解，继续加热30min,可见铁粉溶解完全。冷却，将烧杯A内的溶液转入另一个烧杯B中，并用40mL左右盐酸（5+95）洗涤烧杯A内的铋数次，注意在转移和洗涤时尽量让铋留在原烧杯中；用0.4um的滤膜过滤烧杯B，用30mL的盐酸（5+95）洗涤烧杯及滤筒，滤液用500mL烧杯承接。完成过滤后取下滤膜放入烧杯B内。将100ml容量瓶中的滤液用水定容，用ICP检测滤液中的铋含量（C）。下表3为检测结果

表3 铁粉置换检测结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样质量（g） | 标准溶液浓度（mol/L） | 滴定体积(ml) | 滴定得到的铋含量（%） | 滤液中铋含量（%） | 检测结果（%）） | 备注 |
| 1# | 1.0125 | 0.02014 | 30.72 | 63.85 | 0.52 | 63.85+0.52=64.37 | 滴定终点明显 |
| 1.0123 | 30.70 | 63.82 | 0.43 | 63.82+0.43=64.25 | 滴定终点明显 |
| 1.0063 | 30.30 | 63.35 | 1.10 | 63.35+1.10=64.45 | 滴定终点明显 |
| 3# | 1.1564 | 28.63 | 52.10 | 2.12 | 52.10+2.12=54.32 | 滴定终点明显 |
| 1.1237 | 28.55 | 53.47 | 0.79 | 53.47+0.79=54.26 | 滴定终点明显 |
| 1.1226 | 28.88 | 54.13 | 0.43 | 54.13+0.43=54.56 | 滴定终点明显 |
| 5# | 1.2567 | 25.82 | 43.24 | 0.18 | 43.24+0.18=43.42 | 滴定终点明显 |
| 1.2348 | 25.45 | 43.37 | 0.27 | 43.37+0.27=43.64 | 滴定终点不明显，该样平行滴定3次均如此，经检测，滴定溶液中铁含量为125ppm |
| 1.2632 | 25.45 | 42.39 | 1.10 | 42.39+1.10=43.49 | 滴定终点明显 |

从上表可知：A、用铁粉做还原剂会导致滤液中铋含量较高，原因是因为在完成铋还原后溶解过量的铁时间较长，有可能导致少量的还原单质铋被溶解，也可能因为有三价铁的产生导致三价铁氧化溶解单质铋，这样使得溶液中铋含量有时很高，影响精确度。

B、5#样的第2个样品因为在用盐酸溶解铁粉时没有完成溶解，导致用硝酸溶解铋后溶液中铁量较高，影响滴定终点。

C、该方法比较锌置换滴定准确度更低不确定度更大。

2.3.3 铝置换：

按照试验步骤的方法，使用铁粉置换方法测定铋黄中铋含量，方法步骤如下：

以2#、3#样为试验依据，每个样称取3份平行样，分别称取相应的质量样品于250ml烧杯三角烧杯中，加入15盐酸（1+1），加入15ml盐酸（1+1），加热溶解盖上表面皿，加热溶解,少量水吹洗表面皿和烧杯，加入30mL水，冷却至室温，加入0.8g铝粒（使用铝屑迅速溶解），用玻棒搅拌至少1min，然后再放置20min以上(中途搅拌数次)；加热至微沸，取下烧杯，加入0.4g铝粒，用玻棒搅拌，加入10mL盐酸（1+1），加热至微沸，取下，放置30min以上，发现有较多铝粒未溶解，继续加热30min,仍然可见有铝粒未溶解完全。继续加热，1h后溶解完全。过滤，用原子吸收测定滤液中铋含量为231mg/L，因为滤液中铋含量过高，停止继续用滴定法检测铋含量。

2.3.4通过试验比较，使用锌屑置换是比较适宜的方法。

2.4 溶解的溶剂酸的选择

2.4.1 因为使用置换反应，让铋离子还原成单质而使得铋和其他金属离子分离，所以溶解时不能使用硝酸，只能使用盐酸。下表4是溶解用盐酸的浓度和用量的试验结果：

表4、 溶解用盐酸的用量和浓度

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品称样量（g） | 盐酸浓度（N） | 盐酸用量(ml) | 溶解情况 | 备注 |
| 2# | 1.0365 | 12 | 7 | 很快溶解 |  |
| 2# | 1.0847 | 12 | 15 | 很快溶解 |  |
| 2# | 1.0012 | 6 | 7 | 很快溶解 |  |
| 2# | 1.1068 | 6 | 15 | 很快溶解 |  |
| 4# | 1.2368 | 12 | 7 | 溶解较慢 | 有不溶物 |
| 4# | 1.2547 | 12 | 15 | 较快溶解 | 有不溶物 |
| 4# | 1.2297 | 6 | 7 | 溶解较慢 | 有不溶物 |
| 4# | 1.2003 | 6 | 15 | 较快溶解 | 有不溶物 |

通过试验：选择方法中采用的15ml盐酸（1+1）溶解样品。

2.4.2 在测试中发现3#、4#、5#样有盐酸不溶物，为确认铋黄中的铋溶解完全，做了以下试验以确认样品中的铋是否完成溶解：

以3#、4#、5#样为试验依据，每个样称取2份平行样，分别称取相应的质量样品于250ml烧杯三角烧杯中，加入15盐酸（1+1），加入15ml盐酸（1+1），加热溶解盖上表面皿，加热溶解，然后用定量滤纸过滤，用盐酸（5+95）洗涤滤纸上的沉淀。然后取下滤纸置于30ml的镍坩埚中，在600°C马弗炉中灰化滤纸，加入1.5g氢氧化钠及1.5g过氧化钠，在800°C马弗炉中熔融30min。取下镍坩埚，稍冷，置于已装有30ml热水的烧杯中，盖上表面皿，加热浸取熔融物。完成浸取后取出镍坩埚，加入40ml王水，加热溶解，样品溶解澄清。然后转移定容至200ml容量瓶中，用电感耦合等离子发射光谱仪测定溶液中的铋含量，检测结果如下表5：

表5 盐酸不溶物的铋含量情况

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量（g） | 不溶物熔融处理定容后的铋浓度（ug/ml） | 计算到样品中的铋含量（%）） |
| 3# | 1.1375 | 0.9 | 0.01 |
| 3# | 1.1238 | 0.5 | 0.008 |
| 4# | 1.2304 | 1.1 | 0.02 |
| 4# | 1.2897 | 0.4 | 0.008 |
| 5# | 1.2691 | 0.9 | 0.01 |
| 5# | 1.3301 | 0.6 | 0.009 |

从以上结果来看，仅有一个结果为0.02%，其余均小于或等于0.01%。可见，铋黄的盐酸不溶物中的铋量可忽略不计。经过了解，该不溶物为磷酸钙及硅酸盐等添加到铋黄中用于增强铋黄的耐候性和活性的物质。

2.5 溶解样品时溶解温度的选择

使用1#、3#、5#样品进行溶解样品温度试验，称取1.1g左右的样品，加入15mL的盐酸（1+1）），使用温控电热板和电炉，盖上表面皿，同时进行溶解试验，试验情况如下表6：

表6 样品不同温度下溶解情况表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量 | 溶解时的温度 | 溶解现象 | 备注 |
| 1# | 1.2010 | 150°C | 30min内溶解样品， |  |
| 1.1823 | 200°C | 20min内溶解样品 |  |
| 1.1245 | 明火电炉 | 20min内溶解样品 | 溶解完成后体积较少 |
| 3# | 1.2305 | 150°C | 1h以上溶解样品 |  |
| 1.2641 | 200°C | 1h内溶解样品 |  |
| 1.1697 | 明火电炉 | 30min内溶解样品 | 溶解完成后体积较少 |
| 5# | 1.2371 | 150°C | 1h以上溶解样品 |  |
| 1.3022 | 200°C | 1h内溶解样品 |  |
| 1.2587 | 明火电炉 | 30min内溶解完成 | 有溅射现象 |

从上表可知，溶解样品无需要特别高温度，但样品宜在相对较高（150°C）以上温度进行，溶液呈现绿色。

2.6 锌屑置换时的反应温度、锌屑用量、置换次数选择

标准中置换的方法为：将试料置于250 mL三角烧杯中A，用少量水润湿。加入15 mL盐酸（1+1 ），盖上表面皿，加热溶解,少量水吹洗表面皿和烧杯，加入30mL水，冷却至室温，加入0.8g锌屑，用玻棒搅拌至少1min，然后再放置20min以上(中途搅拌数次)；加热至微沸，取下烧杯，加入0.4g锌屑，用玻棒搅拌，加入10mL盐酸，加热至微沸，取下，放置30min以上。

从文本中可知，标准中规定了两次置换、锌屑用量0.8+0.4g、使用了加热置换及加热溶解过量锌屑的操作方法。

2.6.1置换次数试验

试验选择2#、4#，各称取4份试料置于250 mL三角烧杯中A，用少量水润湿。加入15 mL盐酸（1+1 ），盖上表面皿，加热溶解,少量水吹洗表面皿和烧杯，加入30mL水，冷却至室温，加入0.8g锌屑，用玻棒搅拌至少1min，然后再放置20min以上(中途搅拌数次)；加热至微沸，取下烧杯；其中4份，放置30min以上，用盐酸（5+95）转移定容于100毫升容量瓶中，用定量滤纸过滤，用ICP检测滤液中铋的含量。另外4份加入0.4g锌屑，用玻棒搅拌，加入10mL盐酸（3.2），加热至微沸，取下，放置30min以上，用盐酸（5+95）转移定容于100毫升容量瓶中，用定量滤纸过滤，用ICP检测滤液中铋的含量,用于确认置换的完全程度。通过此试验来确认需要的置换次数，考察情况如下表7：

表7 置换次数试验情况表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量（g） | 置换次数 | 锌屑用量（g） | 滤液中Bi（mg/L） | 计算成未置换的铋量（%） |
| 2# | 1.0561 | 1次 | 0.8 | 125 | 1.18 |
| 1.1027 | 1次 | 0.8 | 25 | 0.23 |
| 1.1169 | 2次 | 0.8+0.4 | 17 | 0.15 |
| 1.1008 | 2次 | 0.8+0.4 | 5 | 0.05 |
| 4# | 1.2564 | 1次 | 0.8 | 63 | 0.50 |
| 1.2314 | 1次 | 0.8 | 35 | 0.28 |
| 1.2985 | 2次 | 0.8+0.4 | 15 | 0.12 |
| 1.2261 | 2次 | 0.8+0.4 | 19 | 0.15 |

从表中可知，两次置换比较完全的置换了铋黄中的铋。

2.6.2 置换锌屑质量的试验

试验选择2#、3#，各称取4份试料置于250 mL三角烧杯中A，用少量水润湿。将试料置于250 mL三角烧杯中A，用少量水润湿。加入15 mL盐酸（1+1 ），盖上表面皿，加热溶解,少量水吹洗表面皿和烧杯，加入30mL水，冷却至室温；其中4份加入0.8g锌屑，用玻棒搅拌至少1min，然后再放置20min以上(中途搅拌数次)；加热至微沸，取下烧杯，加入0.4g锌屑，用玻棒搅拌，加入10mL盐酸（3.2），加热至微沸，取下，放置30min以上，定容于100ml容量瓶中，过滤，用ICP检测滤液中铋含量。另外4份加入0.4g锌屑，用玻棒搅拌至少1min，然后再放置20min以上(中途搅拌数次)；加热至微沸，取下烧杯，加入0.2g锌屑，用玻棒搅拌，加入10mL盐酸（3.2），加热至微沸，取下，放置30min以上，过定容于100ml容量瓶中，过滤，用ICP检测滤液中铋的含量，用滤液中铋含量考察置换的完全程度。试验情况如下表8：

表8 置换锌屑用量试验情况表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量（g） | 锌屑用量（g） | 滤液中Bi（mg/L） | 计算成未置换的铋量（%） |
| 2# | 1.0236 | 0.4+0.2 | 26 | 0.25 |
| 1.0371 | 0.4+0.2 | 86 | 0.83 |
| 1.0036 | 0.8+0.4 | 15 | 0.15 |
| 1.1369 | 0.8+0.4 | 23 | 0.20 |
| 3# | 1.1564 | 0.4+0.2 | 39 | 0.34 |
| 1.2398 | 0.4+0.2 | 37 | 0.30 |
| 1.26385 | 0.8+0.4 | 23 | 0.18 |
| 1.2002 | 0.8+0.4 | 10 | 0.08 |

从上表可知，0.8g+0.4g的锌屑是适宜的。

2.6.3置换温度的试验

试验选择2#、3#，各称取4份试料置于250 mL三角烧杯，用少量水润湿。将试料置于250 mL三角烧杯中A，用少量水润湿。加入15 mL盐酸（1+1 ），盖上表面皿，加热溶解,少量水吹洗表面皿和烧杯，加入30mL水，然后按照以下试验进行试验。

2.6.3.1其中4份冷却至室温，加入0.8g锌屑，用玻棒搅拌至少1min，然后再放置20min以上(中途搅拌数次)；加热至微沸，取下烧杯，加入0.4g锌屑；其中2份用玻棒搅拌，加入10mL盐酸（3.2），加热至微沸，取下，放置30min，可明显看到底部锌屑溶解完全；另外2份用玻棒搅拌，加入10mL盐酸，放置30min，可明显看到底部有少量锌屑未溶解。

2.6.3.2 其中4份立即加入加入0.8g锌屑，用玻棒搅拌至少1min，然后再放置20min以上(中途搅拌数次)，发现锌屑较快溶解完全。

可见文本中的置换温度和反应时间是适宜的，文本中有三次加热要求，第一次加热是为了溶解样品，第二次加热是为了确保还原完全，最后一次加热是为了完全溶解过量的锌屑。

2.6.4 锌置换的完成程度试验

对1#、2#、3#、4#、5#样品进行了精密度试验，每个样品平行测定8次，每次试验均检测了滤液中的铋含量，通过此试验可以考察标准方法使用锌置换是否反应完全，下表9是精密度试验时滤液中Bi的含量

表9 精密度试验的滤液中铋的浓度

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定次数 | 1# | | 2# | | 3# | | 4# | | 5# | | |
|  | 滤液中Bi浓度（mg/L） | 对应样品未置换的铋含量（%）） | 滤液中Bi浓度（mg/L） | 对应样品未置换的铋含量（%）） | 滤液中Bi浓度（mg/L） | 对应样品未置换的铋含量（%）） | 滤液中Bi浓度（mg/L） | 对应样品未置换的铋含量（%）） | 滤液中Bi浓度（mg/L） | 对应样品未置换的铋含量（%）） |
| 1 | 3.5 | 0.07 | 5.3 | 0.10 | 2.7 | 0.05 | 5.2 | 0.09 | 8.8 | 0.17 | |
| 2 | 7.1 | 0.15 | 2.1 | 0.04 | 3.9 | 0.07 | 8.6 | 0.17 | 3.1 | 0.06 | |
| 3 | 6.5 | 0.13 | 1.6 | 0.03 | 0.6 | 0.01 | 5.5 | 0.10 | 11.1 | 0.19 | |
| 4 | 2.0 | 0.04 | 1.1 | 0.02 | 1.8 | 0.04 | 4.4 | 0.08 | 1.8 | 0.03 | |
| 5 | 4.1 | 0.08 | 6.6 | 0.13 | 12.1 | 0.25 | 0.6 | 0.01 | 1.9 | 0.03 | |
| 6 | 3.5 | 0.07 | 2.1 | 0.04 | 1.2 | 0.02 | 7.8 | 0.15 | 2.5 | 0.04 | |
| 7 | 4.0 | 0.08 | 7.2 | 0.14 | 2.7 | 0.05 | 5.5 | 0.1 | 5.6 | 0.09 | |
| 8 | 4.0 | 0.08 | 9.2 | 0.18 | 2.2 | 0.04 | 5.3 | 0.10 | 12.3 | 0.20 | |

从上表可知，使用锌置换剩余滤液中的铋量不超过15ug/mL,仅仅有3个样品的滤液中的铋为大于10ug/ml，基本上在小于5.0ug/m的范围，说明本标准方法试验锌置换是适宜的。

2.7 过滤方式的选择试验

文本中使用0.4um的滤膜过滤，需要配套使用滤膜抽滤装置。过滤方式一般有玻璃坩埚过滤、滤纸过滤、滤膜过滤等几种方式。以下是对过滤方法的试验：

2.7.1 称取2#、3#相应的样品量于三角烧杯中，按照文本方法，进行还原，用30ml的G4玻璃坩埚过滤。过滤完成后将G4玻璃坩埚放入烧杯内溶解的操作较繁琐并且需要较多的酸才能覆盖G4坩埚，所以不使用这种30ml的G4过滤方式。选择体积更小的10ml的G4坩埚，重复试验，发现10个10ml的G4玻璃坩埚中有2个坩埚过滤速度很慢、有2个坩埚出现穿滤现象，并且不易配套过滤胶套，有2个坩埚因为胶套不易固定而导致坩埚吸入抽滤瓶内，因而放弃使用10ml的G4坩埚过滤的方法。

2.7.2称取1#、2#、3#、4#、5#试样各两份置于250 mL三角烧杯中A，用少量水润湿。加入15 mL盐酸（1+1），盖上表面皿，加热溶解,少量水吹洗表面皿和烧杯，加入30mL水，冷却至室温，加入0.8g锌屑，用玻棒搅拌至少1min，然后再放置20min以上(中途搅拌数次)；加热至微沸，取下烧杯，加入0.4g锌屑，用玻棒搅拌，加入10mL盐酸（1+1），加热至微沸，取下，放置30min以上。将烧杯A内的溶液转入另一个烧杯B中，并用40mL左右盐酸（5+95）洗涤烧杯A内的铋数次，注意在转移和洗涤时尽量让铋留在原烧杯中；用定量滤纸过滤烧杯B，用30mL的盐酸（5+95）洗涤烧杯及滤纸，滤液用250mL烧杯C承接。完成过滤后取下滤纸放入烧杯C内。在烧杯C内加热30ml的王水，加热溶解，冷却，定容于250容量瓶中，用ICP检测溶液中铋的含量。试验情况见下表10

表10 用滤纸过滤的试验情况

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量（g） | 滤液及滤纸中铋的含量（ug/ml） | 过滤速度 | 过滤现象 |
| 1# | 1.0231 | 24 | <1.5h | 在过滤时滤纸上有明显沉淀，待完成过滤后沉淀物消失 |
| 1.0028 | 7 | <1.5h | 在过滤时滤纸上有明显沉淀，待完成过滤后沉淀物消失 |
| 2# | 1.0894 | 62 | <1.5h | 在过滤时滤纸上有明显沉淀，待完成过滤后沉淀物消失 |
| 1.0369 | 13 | <1.5h | 在过滤时滤纸上有明显沉淀，待完成过滤后沉淀物消失 |
| 3# | 1.1263 | 48 | >2h | 在过滤时滤纸上有较多沉淀物，待完成过滤后滤纸上的沉淀物明显减少。 |
| 1.1697 | 24 | >3h | 在过滤时滤纸上有较多沉淀物，待完成过滤后滤纸上的沉淀物明显减少。 |
| 4# | 1.2364 | 106 | >3h | 在过滤时滤纸上有较多沉淀物，待完成过滤后滤纸上的沉淀物明显减少。 |
| 1.2422 | 25 | >3h | 在过滤时滤纸上有较多沉淀物，待完成过滤后滤纸上的沉淀物明显减少。 |
| 5# | 1.2687 | 39 | >3h | 在过滤时滤纸上有较多沉淀物，待完成过滤后滤纸上的沉淀物明显减少。 |
| 1.2881 |  |  | 在过滤时滤纸上有较多沉淀物，待完成过滤后滤纸上的沉淀物明显减少。将该滤纸放置过夜后，滤纸上的沉淀物也消失。 |

从上表可知，在使用滤纸过滤时，3#、4#、5#样品过滤速度较慢，尤其是过滤过程中有明显的穿滤现象，其原因是因为还原产生的铋单质是一种粒度极细的物质，在洗涤过滤时随着最后的洗涤过滤过程的完成，液相的表面张力可以将极细的物质带入滤纸底部并且穿滤。

根据以上情况统计，在滤液和滤纸残留的铋含量最多的为106ug/ml，体积为200ml，计算成样品中的量为1.71%，在准确测定定容后的溶液中的铋含量的前提下，在抽滤条件不具备的情况下，也可以选择使用滤纸过滤方法，从而得到铋黄样品中的铋的含量。

2.6.3 本标准选择使用滤膜过滤，选择使用0.4um滤膜，配套使用滤膜抽滤装置，过滤速度较快，并且在过滤的过程中无穿滤现象产生。并且因为滤膜是一小片坚韧的物质，可简便放入一烧杯中溶解滤膜上的沉淀物并且转移定容至检测滴定液内，滤膜过滤是适宜的。

2.7 Na2EDTA标准溶液浓度的选择

本方法使用Na2EDTA溶液进行滴定，以二甲酚橙做指示剂，溶液由红色变为黄色即为终点。选取3#样品进行Na2EDTA标准溶液浓度选择试验，试验情况如下：

分别称取试料1#样1.0025g、4#样1.2158g置于两个250mL三角烧杯中，用少量水润湿，加入15 mL盐酸（1+1），以下按照标准文本进行。

各移取4份20.00 mL溶液于6个250 mL烧杯中中，按照以上步骤，2份用0.02001moL/L的Na2EDTA标准溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色终点，2份用0.05001moL/L的Na2EDTA标准溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色终点。比较以上两种浓度的终点变化的敏锐程度，两者均可以在1滴的情况下观察到溶液的颜色的突变。考虑到使用0.05moL/L的Na2EDTA溶液1滴的误差所引起的铟含量的误差远大于0.02moL/L的标准溶液的引起的误差，所以选择使用0.02moL/LNa2EDTA标准溶液滴定。

2.8 掩蔽剂的选择

标准文本使用以下方法测定：移取20.00毫升铋标液置于500毫升三角烧杯中,加水50毫升,加0.5克抗坏血酸,摇匀溶解,加0.5克酒石酸, 加1克硫脲,摇匀溶解.用EDTA标准滴定溶液滴定至浅黄色,加入2～3滴二甲酚橙指示剂,用乙酸钠溶液调PH至1.5～1.7 (溶液由橙黄刚好变紫红)，再用EDTA标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色终点,记录消耗EDTA的体积为V。

以上掩蔽剂为Na2EDTA标准溶液滴定法测定铋含量的常规掩蔽剂，而铋黄中容易带入相关的杂质，所以推荐使用以上掩蔽剂。

2.9 滴定时PH的调节试验

2.9.1本标准使用如下标准调节滴定时溶液的PH值：移取20.00mL铋标液置于500mL三角烧杯中,加水50mL,加0.5g抗坏血酸,摇匀溶解,加0.5g酒石酸, 加1g硫脲,摇匀溶解,加入3滴二甲酚橙指示剂，用乙酸钠溶液调至溶液变为微红色（此时PH为1左右），用Na2EDTA标准滴定溶液滴定至橙黄色,继续用乙酸钠溶液调PH至1.5～1.7 (溶液由橙黄刚好变紫红)，再用Na2EDTA标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色终点。

2.9.2 一次调节PH到1.5～1.7 的试验：

选择使用1#样品，按照标准方法处理成100ml的待滴定溶液，然后移取20.00mL铋标液置于500mL三角烧杯中,加水50mL,加0.5g抗坏血酸,摇匀溶解,加0.5g酒石酸, 加1g硫脲,摇匀溶解,加入3滴二甲酚橙指示剂，用乙酸钠溶液调至溶液变为酒红色（此时PH为1.5～1.7左右），用Na2EDTA标准滴定溶液滴定至亮黄色终点，和2.9.1的调节方法相比较，滴定终点不敏锐。

2.9.3 用氨水调节一次调节PH到1.5～1.7 的试验：

选择使用2#样品，按照标准方法处理成100ml的待滴定溶液，然后移取20.00mL铋标液置于500mL三角烧杯中,加水50mL,加0.5g抗坏血酸,摇匀溶解,加0.5g酒石酸, 加1g硫脲,摇匀溶解,加入3滴二甲酚橙指示剂，用氨水溶液调至溶液变为酒红色（此时PH为1.5～1.7左右），用Na2EDTA标准滴定溶液滴定至亮黄色终点，和2.9.1的调节方法相比较，易出现沉淀，并且沉淀难以迅速溶

2.9.4 通过试验，确认如标准文本的调节PH值及滴定适宜铋黄的滴定法。

2.10 精密度试验  
对5个水平的铋黄样品独立进行8次测定，测定结果见表11。

表11 方法重复性数据

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 测定次数 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 铋含量 | 1 | 64.60 | 59.38 | 54.61 | 49.31 | 43.46 |
| 2 | 64.54 | 59.12 | 54.32 | 49.28 | 43.48 |
| 3 | 64.38 | 59.11 | 54.64 | 49.53 | 43.57 |
| 4 | 64.33 | 59.33 | 54.55 | 49.28 | 43.39 |
| 5 | 64.51 | 59.35 | 54.63 | 49.52 | 43.66 |
| 6 | 64.63 | 59.33 | 54.46 | 49.43 | 43.61 |
| 7 | 64.40 | 59.42 | 54.63 | 49.44 | 43.41 |
| 8 | 64.49 | 59.38 | 54.56 | 49.46 | 43.48 |
| 平均值/% | | 64.48 | 59.30 | 54.55 | 49.40 | 43.51 |
| 标准偏差 | | 0.107 | 0.119 | 0.111 | 0.103 | 0.096 |
| 相对标准偏差/% | | 0.17 | 0.20 | 0.21 | 0.21 | 0.22 |

2.10 方法准确性试验

2.10.1铋黄为三氧化二铋和钒酸钠（或钼酸钠）反应后得到钒酸铋，然后加入其他的相关试剂混匀获得。现称取5个三氧化二铋(5N)于和相应量的钒酸钠于250烧杯中模仿铋黄的主要化学成分及一般的铋量范围进行方法准确性的加标回收试验,加入的试剂质量如下表，在样品中加入15毫升盐酸，加热溶解样品，以下步骤和规程一致，记录滴定体积，得到铋含量；检测结果和验证情况如下表12：

表12 氧化铋和钒酸钠混合样品的回收试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 称取的Bi2O3（g） | 称取的钒酸钠量（g） | 加入的铋量（g） | Na2EDTA标准溶液浓度（mol/L） | 消耗的Na2EDTA标准溶液体积（ml） | 滴定得到的铋含量（回收率）% |
| 1 | 0.5898 | 0.6237 | 0.5290 | 0.02014 | 25.10 | 99.85 |
| 2 | 0.5911 | 0.6028 | 0.5302 | 25.10 | 99.61 |
| 3 | 0.5965 | 0.6034 | 0.5351 | 25.50 | 100.28 |
| 4 | 0.6023 | 0.5561 | 0.5403 | 25.60 | 99.71 |
| 5 | 0.6214 | 0.4622 | 0.5574 | 26.50 | 100.05 |
| 6 | 0.6529 | 0.4366 | 0.5856 | 27.75 | 99.72 |

2.10.2 市场上还有铋含量更低的钒（钼）酸铋存在，其生产方式均为由钒（钼）酸铋加上其他试剂混合而成，因为本标准方法使用酸溶解后锌置换出铋单质的方法、再用滴定法得到铋的含量，锌置换本身只能置换极少数几种金属元素，然后加上滴定时PH值的限制，所以本方法可以视为是铋盐测试的专有反应，可以适应各种范围的铋盐的检测方法。

**（三） 结论**

3.1、该方法是一个创新方法，有一定的创新技术水平

3.2、 该方法适应于铋黄生产的过程生产控制及销售，方法简单易掌握。

3.3、该标准方法使用试剂都是廉价常用试剂，相比较有相关生产企业（如法国某公司）使用的XRF检测铋黄量或使用ICP-OES，使用该方法明显比使用XRF经济适应，并且一般情况下准确度更高。

3.4、该方法可以作为行业标准推荐使用。

**附件2：**

**铋黄化学分析方法 铋量的测定 Na2EDTA容量法**

精密度试验数据处理

1、验证实验室验证情况

有9实验室参加了验证试验，广东先导稀材股份有限公司是起草单位，一验单位4家，二验单位为4家，详见表1。

表1 验证实验室及其编号

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实验室 |
| 1 | 广东先导稀材股份有限公司 |
| 2 | 先导颜料（天津）有限公司 |
| 3 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂 |
| 4 | 深圳清华大学研究院 |
| 5 | 湖南有色金属研究院 |
| 6 | 紫金矿业 |
| 7 | 湖南柿竹园有色金属有限责任公司 |
| 8 | 佛山力合通 |
| 9 | 长沙矿冶研究院有限责任公司 |

2、原始数据

根据各实验室提交的验证报告，将其原始数据列于表2。

表2 验证实验室原始数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 64.60 | 59.38 | 54.61 | 49.31 | 43.46 |
| 64.54 | 59.12 | 54.32 | 49.28 | 43.48 |
| 64.38 | 59.11 | 54.64 | 49.53 | 43.57 |
| 64.33 | 59.33 | 54.55 | 49.28 | 43.39 |
| 64.51 | 59.35 | 54.63 | 49.52 | 43.66 |
| 64.63 | 59.33 | 54.46 | 49.43 | 43.61 |
| 64.40 | 59.42 | 54.63 | 49.44 | 43.41 |
| 2 | 64.44 | 59.30 | 54.50 | 49.50 | 43.40 |
| 64.52 | 59.25 | 54.39 | 49.41 | 43.51 |
| 64.39 | 59.20 | 54.48 | 49.47 | 43.61 |
| 64.49 | 59.18 | 54.29 | 49.52 | 43.34 |
| 64.60 | 59.39 | 54.59 | 49.64 | 43.47 |
| 64.42 | 59.21 | 54.44 | 49.51 | 43.40 |
| 64.55 | 59.40 | 54.66 | 49.34 | 43.58 |
| 3 | 64.48 | 59.36 | 54.63 | 49.48 | 43.65 |
| 64.35 | 59.38 | 54.64 | 49.54 | 43.64 |
| 64.57 | 59.64 | 54.56 | 49.56 | 43.75 |
| 64.46 | 59.37 | 54.39 | 49.55 | 43.79 |
| 64.39 | 59.46 | 54.67 | 49.38 | 43.68 |
| 64.48 | 59.36 | 54.37 | 49.49 | 43.44 |
| 64.51 | 59.51 | 54.46 | 49.53 | 43.75 |
| 4 | 64.42 | 59.36 | 54.53 | 49.43 | 43.55 |
| 64.37 | 59.48 | 54.44 | 49.55 | 43.34 |
| 64.59 | 59.54 | 54.46 | 49.50 | 43.65 |
| 64.26 | 59.47 | 54.59 | 49.51 | 43.70 |
| 64.49 | 59.36 | 54.37 | 49.35 | 43.48 |
| 64.38 | 59.38 | 54.47 | 49.42 | 43.42 |
| 64.41 | 59.41 | 54.46 | 49.33 | 43.45 |
| 5 | 64.60 | 59.05 | 54.66 | 49.28 | 43.62 |
| 64.65 | 59.26 | 54.71 | 49.38 | 43.50 |
| 64.38 | 59.28 | 54.64 | 49.10 | 43.31 |
| 64.54 | 59.01 | 54.65 | 49.20 | 43.41 |
| 64.47 | 59.06 | 54.65 | 49.40 | 43.38 |
| 64.36 | 59.40 | 54.71 | 49.50 | 43.28 |
| 64.50 | 59.36 | 54.40 | 49.55 | 43.64 |
| 6 | 64.49 | 59.35 | 54.48 | 49.30 | 43.62 |
| 64.56 | 59.42 | 54.61 | 49.41 | 43.45 |
| 64.51 | 59.36 | 54.57 | 49.28 | 43.50 |
| 64.49 | 59.33 | 54.38 | 49.40 | 43.60 |
| 64.42 | 59.17 | 54.50 | 49.51 | 43.46 |
| 64.57 | 59.12 | 54.62 | 49.50 | 43.59 |
| 64.38 | 59.29 | 54.52 | 49.40 | 43.47 |
| 7 | 64.52 | 59.54 | 54.45 | 49.17 | 43.37 |
| 64.1 | 59.52 | 54.35 | 49.28 | 43.15 |
| 64.21 | 59.44 | 54.24 | 49.3 | 43.24 |
| 64.32 | 59.36 | 54.22 | 49.48 | 43.46 |
| 64.4 | 59.31 | 54.3 | 49.27 | 43.37 |
| 64.38 | 59.42 | 54.25 | 49.42 | 43.4 |
| 64.44 | 59.39 | 54.37 | 49.23 | 43.3 |
| 8 | 64.48 | 59.57 | 54.47 | 49.27 | 43.36 |
| 64.23 | 59.48 | 54.36 | 49.29 | 43.25 |
| 64.29 | 59.40 | 54.25 | 49.35 | 43.26 |
| 64.38 | 59.32 | 54.29 | 49.44 | 43.46 |
| 64.44 | 59.39 | 54.33 | 49.23 | 43.38 |
| 64.32 | 59.40 | 54.28 | 49.40 | 43.41 |
| 64.43 | 59.38 | 54.32 | 49.26 | 43.32 |
| 9 | 64.39 | 59.43 | 54.38 | 49.26 | 43.48 |
| 64.46 | 59.18 | 54.49 | 49.29 | 43.58 |
| 64.48 | 59.32 | 54.67 | 49.54 | 43.69 |
| 64.56 | 59.17 | 54.62 | 49.39 | 43.71 |
| 64.38 | 59.38 | 54.58 | 49.46 | 43.54 |
| 64.35 | 59.35 | 54.40 | 49.42 | 43.39 |
| 64.43 | 59.40 | 54.44 | 49.47 | 43.47 |

按照GB/T 4883-2008对表中单元值进行格拉布斯检验， n=7时，显著性水平为1%时的临界值为2.097；显著性水平为5%时的临界值为1.938。

实验室1的A5样品的11.037、实验室4的A2样品的2.022、实验室7的A3样品的4.844、实验室9的A2样品的2.025为岐离值，保留这些岐离值。所有数据参加统计分析。

3、单元平均值

按式（1）计算表2中各单元平均值，列于表3.

…………………………………………………（1）

表3 单元平均值（n=7）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 测试结果 | 测试结果 | 测试结果 | 测试结果 | 测试结果 |
| 1 | 64.48 | 59.29 | 54.55 | 49.40 | 43.51 |
| 2 | 64.49 | 59.28 | 54.48 | 49.48 | 43.47 |
| 3 | 64.46 | 59.43 | 54.54 | 49.50 | 43.66 |
| 4 | 64.43 | 59.44 | 54.47 | 49.47 | 43.56 |
| 5 | 64.49 | 59.21 | 54.64 | 49.31 | 43.42 |
| 6 | 64.51 | 59.30 | 54.51 | 49.42 | 43.55 |
| 7 | 64.33 | 59.41 | 54.33 | 49.33 | 43.35 |
| 8 | 64.37 | 59.42 | 54.34 | 49.32 | 43.35 |
| 9 | 64.44 | 59.32 | 54.49 | 49.37 | 43.53 |
|  | 64.44 | 59.34 | 54.48 | 49.40 | 43.49 |

4、单元标准差和单元方差

4.1 单元标准差

计算表2中的单元标准差，列于表4。

表4 单元标准差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.1070 | 0.1153 | 0.1105 | 0.1005 | 0.0955 |
| 2 | 0.0696 | 0.0836 | 0.1138 | 0.0870 | 0.0925 |
| 3 | 0.0680 | 0.0975 | 0.1151 | 0.0578 | 0.1079 |
| 4 | 0.0953 | 0.0642 | 0.0643 | 0.0768 | 0.1188 |
| 5 | 0.0993 | 0.1482 | 0.0982 | 0.1491 | 0.1323 |
| 6 | 0.0640 | 0.1002 | 0.0774 | 0.0816 | 0.0680 |
| 7 | 0.1323 | 0.0767 | 0.0770 | 0.0997 | 0.0974 |
| 8 | 0.0838 | 0.0750 | 0.0666 | 0.0725 | 0.0714 |
| 9 | 0.0661 | 0.0964 | 0.1048 | 0.0927 | 0.1089 |

4.2 单元方差

计算表2中的单元方差，列于表5。

表5 单元方差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.011453 | 0.013298 | 0.012212 | 0.010098 | 0.009127 |
| 2 | 0.004849 | 0.006996 | 0.012955 | 0.007567 | 0.008563 |
| 3 | 0.004620 | 0.009514 | 0.013241 | 0.003339 | 0.011641 |
| 4 | 0.009078 | 0.004127 | 0.004139 | 0.005898 | 0.014106 |
| 5 | 0.009857 | 0.021963 | 0.009641 | 0.022224 | 0.017498 |
| 6 | 0.004098 | 0.010041 | 0.005996 | 0.006657 | 0.004620 |
| 7 | 0.017498 | 0.005882 | 0.005927 | 0.009935 | 0.009478 |
| 8 | 0.007020 | 0.005629 | 0.004441 | 0.005257 | 0.005098 |
| 9 | 0.004367 | 0.009298 | 0.010984 | 0.008596 | 0.011869 |

5 检验

5.1 曼德尔一致性检查

5.1.1 按照式（3）计算出曼德尔统计量h，结果列于表6，并绘制出图1。

…………………………………………（3）

式中

—曼德尔统计量；

*pj*—j水平下的实验室数；

—j水平下的总平均值；

—单元平均值。

表6 曼德尔统计量h计算结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.69944 | -0.63474 | 0.65502 | -0.03266 | 0.22245 |
| 2 | 0.74759 | -0.82354 | -0.05530 | 1.14308 | -0.15512 |
| 3 | 0.20595 | 1.01011 | 0.60187 | 1.35863 | 1.66048 |
| 4 | -0.19124 | 1.18461 | -0.09879 | 0.94712 | 0.65596 |
| 5 | 0.74759 | -1.61306 | 1.58279 | -1.20840 | -0.65855 |
| 6 | 1.06053 | -0.51459 | 0.24912 | 0.28087 | 0.61400 |
| 7 | -1.90040 | 0.80701 | -1.53393 | -0.95365 | -1.34377 |
| 8 | -1.25044 | 0.92715 | -1.50494 | -1.16920 | -1.39970 |
| 9 | -0.11903 | -0.34295 | 0.10416 | -0.36578 | 0.40424 |

当p=9时，显著性水平为1%时的曼德尔h统计量的临界值h=2.13，显著性水平为5%时的曼德尔h统计量的临界值h=1.78。实验室10的A3的数值为岐离值；实验室7的A1样品和实验室11的A2样品的数值为离群值（剔除离群值）。

5.1.2 按照式（4）计算出曼德尔统计量k，结果列于表7，并绘制出图2。

…………………………………………………（4）

式中

—曼德尔统计量；

*Pj*—j水平下的实验室数；

*Sij*—单元标准偏差。

表7 曼德尔统计量k计算结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.5010 | 0.5398 | 0.5173 | 0.4704 | 0.4472 |
| 2 | 0.3260 | 0.3915 | 0.5328 | 0.4072 | 0.4332 |
| 3 | 0.3182 | 0.4566 | 0.5387 | 0.2705 | 0.5051 |
| 4 | 0.4460 | 0.3007 | 0.3012 | 0.3595 | 0.5560 |
| 5 | 0.4648 | 0.6938 | 0.4596 | 0.6979 | 0.6192 |
| 6 | 0.2997 | 0.4691 | 0.3625 | 0.3819 | 0.3182 |
| 7 | 0.6192 | 0.3590 | 0.3604 | 0.4666 | 0.4557 |
| 8 | 0.3922 | 0.3512 | 0.3120 | 0.3394 | 0.3342 |
| 9 | 0.3094 | 0.4514 | 0.4906 | 0.4340 | 0.5100 |

当p=9、n=7时，显著性水平为1%时的曼德尔k统计量的临界值k=1.60；显著性水平为5%时的曼德尔k统计量的临界值k=1.42；

实验室2的A1、A4、A5样品、实验室12的A2样品的数值为岐离值；实验室2的A2、A3样品，实验室7的A1和A5的数值，实验室8的A4的数值为离群值（剔除离群值）。

5.2 离群值检查

5.2.1科科伦检验

按照式（5）计算科科伦检验统计量C值，列入单元方差的科科伦检验表8。

……………………………………………………………（5）

式中—j水平科克伦检验的统计量值；s—标准偏差。

表8 科科伦检验统计量C值计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量C | 水平j | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| C值 | 0.240222 | 0.253188 | 0.166478 | 0.279302 | 0.190195 |

查科克伦检验的临界值表得：当*p*=9、n=6，显著性水平为5%时的临界值C0.05为0.329，显著性水平为1%时的临界值C0.01为0.387。实验室2的A1、A2、A3和A5样品的数值，实验室7的A1和A5样品的数值，实验室12的A2样品的统计量C值大于临界值C0.01 ,为离群值。

5.2.2 格拉布斯检验

按照式（6）、式（7）和式（8）计算格拉布斯检验统计量G值，G值取Gmax和Gmin中最大值，列入单元平均值的格拉布斯检验表9。

………………………………………………（6）

………………………………………………（7）

…………………………………………（8）

式中 Gj—j水平格拉布斯检验的统计量值；—j水平下的总平均值；—单元平均值；—j水平下单元平均值的标准偏差。

表9 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 最大值 | 64.51 | 59.44 | 54.64 | 49.50 | 43.66 |
| 最小值 | 64.33 | 59.21 | 54.33 | 49.31 | 43.35 |
| 平均值 | 64.44 | 59.34 | 54.48 | 49.40 | 43.49 |
| 标准偏差 | 0.0560 | 0.0785 | 0.0929 | 0.0687 | 0.0963 |
| Gmax | 1.1249 | 1.2565 | 1.6788 | 1.4410 | 1.7612 |
| Gmin | -2.0157 | -1.7109 | -1.6270 | -1.2817 | -1.4846 |

查格拉布斯检验的临界值表得：当p=9，显著性水平为5%时的临界值G0.05为2.215,显著性水平为1%时的临界值G0.01为2.387。实验室11的A2样品的数值为岐离值，实验室7的A1样品的数值为离群值。

5.2.3 结论

经讨论，剔除实验室2的全部（A1~A5）数值、实验室7的A1和A5样品的数值、实验室8的A4的数值、实验室11的A2样品的数值、实验室12的A2样品的数值。精密度试验有效数据见表10。

表10 精密度试验有效数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 64.60 | 59.38 | 54.61 | 49.31 | 43.46 |
| 64.54 | 59.12 | 54.32 | 49.28 | 43.48 |
| 64.38 | 59.11 | 54.64 | 49.53 | 43.57 |
| 64.33 | 59.33 | 54.55 | 49.28 | 43.39 |
| 64.51 | 59.35 | 54.63 | 49.52 | 43.66 |
| 64.63 | 59.33 | 54.46 | 49.43 | 43.61 |
| 64.40 | 59.42 | 54.63 | 49.44 | 43.41 |
| 3 | 64.44 | 59.30 | 54.50 | 49.50 | 43.40 |
| 64.52 | 59.25 | 54.39 | 49.41 | 43.51 |
| 64.39 | 59.20 | 54.48 | 49.47 | 43.61 |
| 64.49 | 59.18 | 54.29 | 49.52 | 43.34 |
| 64.60 | 59.39 | 54.59 | 49.64 | 43.47 |
| 64.42 | 59.21 | 54.44 | 49.51 | 43.40 |
| 4 | 64.55 | 59.40 | 54.66 | 49.34 | 43.58 |
| 64.48 | 59.36 | 54.63 | 49.48 | 43.65 |
| 64.35 | 59.38 | 54.64 | 49.54 | 43.64 |
| 64.57 | 59.64 | 54.56 | 49.56 | 43.75 |
| 64.46 | 59.37 | 54.39 | 49.55 | 43.79 |
| 64.39 | 59.46 | 54.67 | 49.38 | 43.68 |
| 5 | 64.48 | 59.36 | 54.37 | 49.49 | 43.44 |
| 64.51 | 59.51 | 54.46 | 49.53 | 43.75 |
| 64.42 | 59.36 | 54.53 | 49.43 | 43.55 |
| 64.37 | 59.48 | 54.44 | 49.55 | 43.34 |
| 64.59 | 59.54 | 54.46 | 49.50 | 43.65 |
| 64.26 | 59.47 | 54.59 | 49.51 | 43.70 |
| 6 | 64.49 | 59.36 | 54.37 | 49.35 | 43.48 |
| 64.38 | 59.38 | 54.47 | 49.42 | 43.42 |
| 64.41 | 59.41 | 54.46 | 49.33 | 43.45 |
| 64.60 | 59.05 | 54.66 | 49.28 | 43.62 |
| 64.65 | 59.26 | 54.71 | 49.38 | 43.50 |
| 64.38 | 59.28 | 54.64 | 49.10 | 43.31 |
| 7 | 64.54 | 59.01 | 54.65 | 49.20 | 43.41 |
| 64.47 | 59.06 | 54.65 | 49.40 | 43.38 |
| 64.36 | 59.40 | 54.71 | 49.50 | 43.28 |
| 64.50 | 59.36 | 54.40 | 49.55 | 43.64 |
| 64.49 | 59.35 | 54.48 | 49.30 | 43.62 |
| 64.56 | 59.42 | 54.61 | 49.41 | 43.45 |
| 8 | 64.51 | 59.36 | 54.57 | 49.28 | 43.50 |
| 64.49 | 59.33 | 54.38 | 49.40 | 43.60 |
| 64.42 | 59.17 | 54.50 | 49.51 | 43.46 |
| 64.57 | 59.12 | 54.62 | 49.50 | 43.59 |
| 64.38 | 59.29 | 54.52 | 49.40 | 43.47 |
| 64.52 | 59.54 | 54.45 | 49.17 | 43.37 |
| 9 | 64.1 | 59.52 | 54.35 | 49.28 | 43.15 |
| 64.21 | 59.44 | 54.24 | 49.3 | 43.24 |
| 64.32 | 59.36 | 54.22 | 49.48 | 43.46 |
| 64.4 | 59.31 | 54.3 | 49.27 | 43.37 |
| 64.38 | 59.42 | 54.25 | 49.42 | 43.4 |
| 64.44 | 59.39 | 54.37 | 49.23 | 43.3 |

6 精密度计算及分析

6.1 重复性、再现性及其标准差计算

按式（9）~式（12）计算表10中数据的总平均值和方差（、、、）。

总平均值****的计算

=…………………………………………（9）

重复性方差的计算

……………………………………………（10）

实验室间方差的计算

…………………………………………………（11）

其中

再现性方差的计算

…………………………………………………………（12）

再计算、Sr、r、SR、R，结果列于表11。

表11 重复性标准偏差、再现性标准差、重复性限、再现性限计算结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
|  | 64.44 | 59.34 | 54.48 | 49.40 | 43.49 |
|  | 0.02465 | 0.04849 | 0.06798 | 0.03720 | 0.07305 |
|  | 0.00809 | 0.00964 | 0.00884 | 0.00884 | 0.01022 |
|  | 0.08996 | 0.09818 | 0.09401 | 0.09403 | 0.10111 |
|  | 0.25190 | 0.27489 | 0.26322 | 0.26328 | 0.28309 |
|  | 0.01656 | 0.03885 | 0.05914 | 0.02836 | 0.06283 |
|  | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
|  | 0.00237 | 0.00555 | 0.00845 | 0.00405 | 0.00898 |
|  | 0.01046 | 0.01519 | 0.01729 | 0.01289 | 0.01920 |
|  | 0.10227 | 0.12324 | 0.13148 | 0.11355 | 0.13856 |
|  | 0.28635 | 0.34509 | 0.36814 | 0.31793 | 0.38796 |
|  | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |

6.2 精密度分析

绘制精密度对水平样品锑含量的散点图，见图3。

图3 精密度对铋黄中铋含量的最小方差拟合曲线

图3显示，重复性限r、再现性限R与m关联，R2大于分别为0.4682、0.4889，方法的精密度可用线性回归方程表示。

6.3 精密度表示

重复性限：r =- 0.001m+0.3216

再现性限：R = -0.0034m+0.5271

**附件3**

**标准征求意见稿意见汇总处理表**

标准项目名称：铋黄化学分析方法 铋量的测定 Na2EDTA容量法 承办人：朱赞芳

标准项目负责起草单位：广东先导稀材股份有限公司

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 2 | 方法提要中要加上滤液中的铋量 | 广西冶金质量监督检验站、 | 采纳 |  |
| 2 | 3.10 | 要加上称取两字 | 广东工业分析检测中心 | 采纳 |  |
| 3 | 5.1 | 称样表范围需要扩大范围 | 广东工业分析检测中心 | 不采纳 | 该范围可以符合测定要求 |
| 4 | 5.4.2 | 可以考虑用滤纸过滤 | 阳谷祥光铜业公司 | 不采纳 | 滤纸过滤有穿滤现象 |
| 5 | 5.4.3.1 | 使用ICP检测滤液中的铋量 | 北矿检测技术有限公司 | 不采纳 | 原子吸收可以适合这个方法的要求。 |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |

说明：（1）发送《征求意见稿》的单位数：11个；

（2）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数为4个，这4个单位为广西冶金质量监督检验站、北矿检测技术有限公司、阳谷祥光铜业公司、广东省工业分析测试中心

(3)无意见或建议单位7个，这家单位是：株洲冶炼集团股份公司、大冶有色金属集团公司、克林特克有限公司、上海硅酸盐研究所、中国广州分析测试中心、湖南金旺有色金属公司、中条山有色金属公司。