

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

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3部分：铋和锡含量的测定

原子荧光光谱法

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3部分：铋和锡含量的测定 原子荧光光谱法》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 2024-010-T/CNIA，由北矿检测技术股份有限公司负责。

(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。

钨钼铋锡多金属矿中关注元素、化合物，如钨、钼、铋、锡、氟化钙、碳酸钙、硫、铁、铜、砷、银、稀散类、稀土类等，准确、快速测定需求更加强烈。目前现有单矿物为主体的标准方法不能够满足铋和锡含量检测需要，迫切需要制定符合钨钼铋锡多金属矿特点的标准方法，建立此标准分析方法，对服务钨钼铋锡多金属矿选冶工艺起到至关重要的作用。标准方法的研究还能够得到国家重点研发项目《战略性矿产选冶分析测试技术和标准体系研究与应用》课题一《战略性矿产选冶关键分析检测技术和标准体系研究》的项目支撑，从而完善构建国家“十四五”项目中有金属矿选冶样品标准方法体系。因此，制定钨钼铋锡多金属矿中铋和锡含量的检测标准方法十分必要。本标准的研究和建立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。

(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、国标（北京）检验认证有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、昆明冶金研究院有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司。

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、国标（北京）检验认证有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司为一验单位，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；昆明冶金研究院有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司为二验单位，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
杜浩、刘春峰	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，并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接到标准制定任务后，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 3 部分：铋和锡含量

的测定 原子荧光光谱法》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3部分：铋和锡含量的测定 原子荧光光谱法》，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2024-010-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3部分：铋和锡含量的测定 原子荧光光谱法》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、国标（北京）检验认证有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司；二验单位：昆明冶金研究院有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司柳州钨制品分公司。

2.2 样品收集及试验研究

北矿检测技术股份有限公司联合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。试验内容主要包括试验酸度、硼氢化钾浓度、硫脲-抗坏血酸用量、元素干扰、仪器最佳工作条件的讨论，以及方法相关精密度和准确度验证。

3 讨论

2024年7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6部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法》讨论稿、研制报告等材料。……

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 20001.4-201《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,适应多金属矿原料产业的发展,对国内钨钼铋锡多金属矿相关行业的技术进步产生积极的促进作用。本标准以满足我国钨钼铋锡多金属矿实际检测需求为原则,宜于应用,能够满足企业需求。标准方法为经典的化学分析方法,具有良好的操作性和适用性。

三、标准主要内容、确定依据及主要试验和验证情况分析

（一）标准的主要内容、确定的依据

1. 测定方法

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。

2. 测定范围

在修订本方法时,根据实际钨钼铋锡多金属矿结合日常检测样品的实际情况,确定了方法测定范围(以铋和锡计):0.010%~0.50%。

（二）主要试验和验证情况分析

1.1 酸度的选择

由于 Sn(IV)可形成氢化物的酸度范围很窄,因此控制酸度成为本实验的关键之处。实验选择 100ng/mL 的锡和 100ng/mL 的铋混合溶液,分别加入不同体积的盐酸,荧光强度变化见表 2。

表 2 酸度对荧光强度的影响

容量瓶编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
加入盐酸体积	1.0	3.0	5.0	8.0	10.0	13.0	15.0	18.0	20.0	23.0

积 /mL										
锡 荧 光 强 度	1944.9	2289.1	2477.5	2119.1	1660.8	1650.5	1588.2	1432.5	1405.1	1236.2
铋 荧 光 强 度	2542.6	2954.8	3852.2	3512.5	3354.2	3255.4	3133.7	2931.2	2845.2	2655.0

由表2可以看出,当盐酸加入量为5mL时,测得的锡和铋的荧光强度最高,故实验采用100mL溶液中加入5mL盐酸。对试样酸度进行了补充试验,当盐酸加入量为13mL~23mL时,测得的锡和铋的荧光强度逐渐降低,故实验采用5%的酸度。

经过三家一验单位验证试验表明与起草单位结果一致。

表3 酸度对荧光强度的影响(国标)

容量瓶编号	1	2	3	4	5
加入盐酸体积/mL	1.0	3.0	5.0	8.0	10.0
100ng/mL锡回收率%	144.7	131.8	100.9	66.7	50.5
100ng/mL铋回收率%	89.5	90.3	97.2	110.6	124.6

表4 酸度对荧光强度的影响(桂林有色)

加入盐酸体积/mL	1	2	3	5	8	10
锡荧光强度	1896.5	2014.4	1741.2	1219.1	564.4	380.4
铋荧光强度	827.1	839.3	887.2	952.9	1013.1	1034.4

表5 酸度对荧光强度的影响(柿竹园)

容量瓶编号	1	2	3	4	5
加入盐酸体积/mL	1.0	3.0	5.0	8.0	10.0
锡荧光强度	1944.9	2289.1	2477.5	2119.1	1660.8
铋荧光强度	2542.6	2954.8	3852.2	3512.5	3354.2

1.2 硼氢化钾质量浓度的选择

足够量的硼氢化钾才能使Sn(IV)和Bi(III)生成 SnH_4 和 BiH_3 ,而过量的硼氢化钾会产生大量 H_2 ,使 SnH_4 和 BiH_3 质量浓度降低。试验选择用不同质量浓度的硼氢化钾对100ng/mL的锡和100ng/mL的铋混合溶液进行测定,测试结果见表6。

表6 不同硼氢化钾质量浓度测得荧光强度

硼氢化钾浓度 荧光强度	15g/L	20g/L	25g/L
100ng/mL铋的荧光强度	2752.5	3506.8	3946.5
100ng/mL锡的荧光强度	1652.1	2359.1	2753.8

当硼氢化钾的质量浓度为15g/L时,荧光强度下降明显,且火焰出现不稳定现象;当硼氢化钾的质量浓度为25g/L时,荧光强度最高,但此时反应剧烈,噪声增大,测试精密度较

差；当硼氢化钾的质量浓度为20g/L时，荧光强度虽不是最大，但火焰稳定，荧光强度波动最小。故本次试验选择硼氢化钾的质量浓度为20g/L。

经过三家一验单位验证试验表明，硼氢化钾质量浓度选择与起草单位结果一致。

表7 不同硼氢化钾质量浓度测得荧光强度（国标）

硼氢化钾浓度 荧光强度	15g/L	20g/L	25g/L
100ng/mL铊的荧光强度	956.3	976.5	1057.1
100ng/mL锡的荧光强度	857.6	896.4	1179.5

表8 不同硼氢化钾质量浓度测得荧光强度（桂林有色）

	10g/L	15g/L	20g/L	25g/L
100ng/mL 铊的荧光强度	952.9	821.1	675	/
100ng/mL 锡的荧光强度	1219.1	1230.1	1212.1	/

表9 不同硼氢化钾质量浓度测得荧光强度（柿竹园）

硼氢化钾浓度 荧光强度	15g/L	20g/L	25g/L
100ng/mL铊的荧光强度	2752.5	3506.8	3946.5
100ng/mL锡的荧光强度	1652.1	2359.1	2753.8

1.3 硫脲-抗坏血酸用量的影响

试验了硫脲-抗坏血酸混合液加入量对铊、锡的影响，结果表明，硫脲-抗坏血酸混合液用量在3mL~10mL范围内结果稳定（表10）。故选择加入5mL硫脲-抗坏血酸。

表10 硫脲-抗坏血酸混合液用量试验

硫脲-抗坏血酸用量（mL）	3mL	5mL	8mL	10mL
100ng/mL铊的荧光强度	3645.2	3601.4	3549.8	3601.5
100ng/mL锡的荧光强度	2282.6	2286.4	2284.9	2284.1

经过三家一验单位验证试验表明，硫脲-抗坏血酸用量选择与起草单位结果一致。

表11 硫脲-抗坏血酸混合液用量试验（国标）

硫脲-抗坏血酸用量（mL）	3mL	5mL	8mL	10mL
100ng/mL铊的荧光强度	955.9	976.5	959.7	987.1
100ng/mL锡的荧光强度	871.9	896.4	886.0	891.8

表12 硫脲-抗坏血酸混合液用量试验（桂林有色）

硫脲-抗坏血酸用量（mL）	0	1	3	5	8	10
100ng/mL 铊的荧光强度	1094.2	1026.5	942.2	913	908.8	901.4
100ng/mL 锡的荧光强度	1134.8	1176.1	1152.1	1150	1129.7	1152.9

表13 硫脲-抗坏血酸混合液用量试验（柿竹园）

硫脲-抗坏血酸用量（mL）	3mL	5mL	8mL	10mL
100ng/mL铊的荧光强度	3645.2	3601.4	3549.8	3601.5
100ng/mL锡的荧光强度	2282.6	2286.4	2284.9	2284.1

1.4 元素干扰的影响

钨钼铋锡多金属矿中，对锡、铋产生干扰的元素主要有钨、钼、铁和钙等，故本试验采用200 $\mu\text{g/L}$ 的锡、200 $\mu\text{g/L}$ 铋混合溶液加入目标干扰元素分别进行测定。结果见表11。

表 14 干扰元素的影响

干扰元素浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测得锡的浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测得铋的浓度 ($\mu\text{g/L}$)
400W	198	201
200Mo	202	200
2000 Fe	201	197
5000 Ca	203	202
400W+200Mo+2000Fe+5000Ca	199	197

由表14可知，钨、钼、铁和钙对锡和铋的测定结果无明显影响，因此本试验可以忽略元素干扰的影响。

经过两家一验单位验证，国标数据可以看出铁、钙对铋的结果有影响，桂林有色与起草单位结果一致。

表 15 干扰元素的影响（国标）

干扰元素浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测得锡的浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测得铋的浓度 ($\mu\text{g/L}$)
400 W	199.1	191.8
200 Mo	205.5	194.7
2000 Fe	205.8	264.4
5000Ca	205.5	286.3
400W+200Mo+2000Fe+5000Ca	207.4	284.1

表 16 干扰元素的影响（桂林有色）

共存元素	加入量	铋的测定值	锡的测定值
W	400 $\mu\text{g/L}$	205 $\mu\text{g/L}$	196 $\mu\text{g/L}$
Mo	200 $\mu\text{g/L}$	197 $\mu\text{g/L}$	204 $\mu\text{g/L}$
Fe	2000 $\mu\text{g/L}$	207 $\mu\text{g/L}$	198 $\mu\text{g/L}$
Ca	5000 $\mu\text{g/L}$	196 $\mu\text{g/L}$	208 $\mu\text{g/L}$
W、Mo、Fe、Ca	400 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、2000 $\mu\text{g/L}$ 、5000 $\mu\text{g/L}$	204 $\mu\text{g/L}$	199 $\mu\text{g/L}$

表 17 干扰元素的影响（柿竹园）

干扰元素浓度	测得锡的浓度	测得铋的浓度
400ng/L W	198ng/L	201ng/L
200ng/L Mo	202ng/L	200ng/L
2000ng/L Fe	201ng/L	197ng/L
5000ng/L Ca	203ng/L	202ng/L
400ng/LW+200ng/LMo+2000ng/LFe+5000ng/LCa	199ng/L	197ng/L

1.5 仪器最佳工作条件的选择

在不同的仪器参数条件下，测定铋和锡溶液的荧光强度，以确定仪器最佳的工作条件。取1mL锡和铋的混合标准溶液（1.10），置于50mL容量瓶中，加入5mL硫脲-抗坏血酸溶液（1.6），2.5mL盐酸（1.3），用水稀释至刻度，混匀。放置30 min，在原子荧光光谱仪上，以氩气为载气和屏蔽气，硼氢化钾溶液为还原剂，按拟定的仪器工作条件，分别测量铋和锡的荧光强度。同时进行空白试验。

1.5.1 负高压的影响

固定锡灯电流98mA、铋灯电流38mA，原子化器高度8mm、载气流量400mL/min、屏蔽气流量1000mL/min，改变仪器的负高压，测量100ng/mL铋、锡标准溶液的荧光值，结果见表14。

表 18 仪器负高压的影响

负高压 (V)	258	262	266
100ng/mL 铋标液荧光强度值	2846.2	3654.5	4518.6
100ng/mL 锡标液荧光强度值	1845.4	2289.5	2748.2

结果表明，铋和锡的荧光强度值随光电管负高压的增加而升高，但噪声也同时增加，且长时间使用较高的负高压，将加速日盲光电倍增管的损耗，考虑到仪器信噪比与灵敏度能满足要求时，应尽可能采用较低的负高压，本实验选择负高压为258V。

1.5.2 灯电流的影响

分别固定负高压258V，原子化器高度8mm、载气流量400mL/min、屏蔽气流量1000mL/min，分别改变铋灯、锡灯电流，测量100ng/mL铋、锡标准溶液的荧光值，结果见表15。

表 19 仪器灯电流的影响

铋灯电流 (mA)	32	38	44	50
100ng/mL 铋标液荧光强度值	1945.6	2846.2	3425.1	4523.1
锡灯电流 (mA)	86	92	98	104
100ng/mL 锡标液荧光强度值	1425.6	2010.5	2624.2	3215.6

实验结果表明，荧光强度随灯电流的增大而增大，但灯电流过大，会产生自吸，而且将大大缩短灯的使用寿命，因此，本实验选择铋灯电流为38mA、锡灯电流为98mA。

1.5.3 载气流量的影响

固定负高压258V、锡灯电流98mA、铋灯电流38mA，原子化器高度8mm、屏蔽气流量1000mL/min，改变载气流量，测量100ng/mL铋、锡标准溶液的荧光值，结果见表16。

表 20 载气流量的影响

载气流量 (mL/min)	200	300	400	500	600
100ng/mL 铋标液荧光强度值	3956.2	4022.8	4253.2	4123.1	3842.5
100ng/mL 锡标液荧光强度值	1952.5	2132.2	2276.2	2142.5	1935.2

通常载气流量小，氩氢火焰不稳定，测量的重现性差；载气流量大，原子蒸汽被稀释，测量的荧光信号降低，过大的载气流量还可能导致氩氢火焰被冲断，无法形成氩氢火焰，使测量没有信号；因此，本实验选择载气流量为400 mL/min。

1.5.4 屏蔽气流量的影响

固定负高压258V、锡灯电流98mA、铋灯电流38mA，原子化器高度8mm、载气流量400mL/min，改变屏蔽气流量，测量100ng/mL铋、锡标准溶液的荧光值，结果见表17。

表 21 屏蔽气流量的影响

载气流量 (mL/min)	800	900	1000	1100
100ng/mL 铋标液荧光强度值	3852.6	4025.6	4265.3	3945.2
100ng/mL 锡标液荧光强度值	2042.5	2145.6	2288.5	1924.6

通常屏蔽气流量小时，氩氢火焰肥大，信号不稳定；屏蔽气流量过大时，氩氢火焰细长，信号不稳定且灵敏度降低；试验表明，屏蔽气流量为800mL/min时，铋标液的荧光值最高，因此，本实验选择屏蔽气流量为1000mL/min。

1.5.5 综合选择

通过上述实验，确定铋和锡的测定的最佳仪器条件，结果见表 18。

表 22 仪器测量参数

参数	Bi	Sn
灯电流, mA	38	98
负高压, V	258	258
原子化器高度, mm	8.0	8.0
载气流量, mL/min	400	400
屏蔽气流量, mL/min	1000	1000
读数时间, s	16	16
延迟时间, s	10	10
测量方式	标准曲线法	标准曲线法
读取方式	峰面积	峰面积
重复次数	2	2

不同厂家、不同型号的原子荧光光度计, 最佳参数设置存在差异; 相同参数时两只空心阴极灯之间测定一份溶液的荧光强度也存在差异。

1.6 加标回收率试验

表 23 Bi 的加标回收试验

样品编号	含量 (μg)	铋加入量 (μg)	测得铋总量 (μg)	回收率 (%)
W ₁	13.2	20	32.9	98.5
W ₁	13.4	20	33.2	99.0
Bi ₄	512.2	500	1014.0	100.4
Bi ₄	514.3	500	1013.5	99.8

由表19可以看出, 该方法对铋加标回收率在98.5%~100.4%之间。

表 24 Sn 的加标回收试验

样品编号	含量 (μg)	锡加入量 (μg)	测得锡总量 (μg)	回收率 (%)
Bi ₂	40.2	40	79.2	97.5
Bi ₂	41.8	40	81.5	99.2
Sn ₂	455.2	500	956.5	100.3
Sn ₂	458.7	500	954.2	99.1

由表20可以看出, 该方法对锡加标回收率在97.5%~100.3%之间。

表 25 Bi 的加标回收试验 (国标)

样品编号	含量 (μg)	铋加入量 (μg)	测得铋总量 (μg)	回收率 (%)
W1	13.3	20	32.3	95.0
W1	13.4	20	32.5	95.5
Bi ₄	575.3	500	1051.9	95.3
Bi ₄	570.3	500	1077.5	101.4

表26 Sn的加标回收试验 (国标)

样品编号	含量 (μg)	锡加入量 (μg)	测得锡总量 (μg)	回收率 (%)
Bi ₂	50.5	40	90.3	99.5
Bi ₂	51.5	40	92.1	101.5
Sn ₂	416.7	500	927.1	102.1
Sn ₂	420.5	500	906.3	97.2

表 27 铋的加标回收实验数据 (桂林有色)

样品编号	Bi 含量 (μg)	铋加入量 (μg)	测得铋总量 (μg)	回收率 (%)
W1	12.4	10	22.8	104
W1	12.4	20	33.1	103.5
Bi4	540	250	794.3	101.72
Bi4	540	500	1031.7	98.34

表 28 锡的加标回收实验数据 (桂林有色)

样品编号	Sn 含量 (μg)	锡加入量 (μg)	测得锡总量 (μg)	回收率 (%)
Bi2	54	25	78.6	98.4
Bi2	54	50	106.4	104.8
Sn2	480	250	724.3	97.72
Sn2	480	500	989.6	101.92

两家一验单位对铋的加标回收率为95.0%~103.5%，对锡的加标回收率为97.2%~104.8%，方法准确可靠，与起草单位结果一致。

(三) 精密度的确定依据

1. 试验元素数据统计

在完成相关条件试验后，各标准研制单位按照 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》中关于精密度的要求，对 5 个水平样品中铋含量和锡含量进行测定。汇总数据，按照 GB/T6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》，对 5 家参与标准研制单位的试验验证数据进行统计计算，并结合线性内插或外延法，得出不同含量梯度的重复性限和再现性限。

表 29 铋精密度试验原始数据

实验室	水 平	$w_{Bi}/\%$										
		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											
	2											
	3											
	4											
	5											
6	1											
	2											
	3											
	4											
	5											

表 30 锡精密度试验原始数据

实验 室	水 平	$w_{Sn}/\%$										
		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											
	2											
	3											
	4											
	5											
6 6	1											
	2											
	3											
	4											
	5											
	6											

表 31 钨钼铋锡多金属矿中铋含量平均值数据结果统计

单位名称	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	国标(北京)检验认证有限公司	中国有色桂林矿产地质研究院有限公司	昆明冶金研究院有限公司	湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分
------	--------------	-----------------	----------------	-------------------	-------------	-----------------------

						公司
	起草	一验	一验	一验	二验	二验
水平1	0.013	0.012	0.013	0.012		0.013
水平2	0.064	0.057	0.064	0.063		0.063
水平3	0.12	0.12	0.12	0.12		0.11
水平4	0.29	0.27	0.28	0.28		0.29
水平5	0.52	0.50	0.57	0.54		0.52

表 32 钨钼铋锡多金属矿中锡含量平均值数据结果统计

单位名称	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	国标(北京)检验认证有限公司	中国有色桂林矿产地质研究院有限公司	昆明冶金研究院有限公司	湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司
	起草	一验	一验	一验	二验	二验
水平1	0.041	0.05	0.046	0.054		0.040
水平2	0.093	0.12	0.096	0.12		0.095
水平3	0.22	0.23	0.19	0.24		0.21
水平4	0.37	0.42	0.37	0.42		0.37
水平5	0.46	0.46	0.40	0.48		0.46

表 33 钨钼铋锡多金属矿中铋含量 RSD 数据结果统计

单位名称	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	国标(北京)检验认证有限公司	中国有色桂林矿产地质研究院有限公司	昆明冶金研究院有限公司	湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司
	起草	一验	一验	一验	二验	二验
水平1	2.5	4.9	1.5	2.5		1.8
水平2	2.8	1.7	0.5	4.8		3.1
水平3	6.8	6.5	3.8	4.6		6.6
水平4	3.3	3.8	1.7	4.0		4.2
水平5	2.3	2.1	3.1	4.1		2.3

表 34 钨钼铋锡多金属矿中锡含量 RSD 数据结果统计

单位名称	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	国标(北京)检验认证有限公司	中国有色桂林矿产地质研究院有限公司	昆明冶金研究院有限公司	湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司
	起草	一验	一验	一验	二验	二验
水平1	6.9	4.1	2.5	3.3		5.8
水平2	5.7	6.2	1.6	4.3		5.7

水平3	6.9	4.3	4.0	3.4		4.7
水平4	2.9	3.5	2.9	3.2		5.7
水平5	4.0	2.2	2.8	3.7		3.3

2. 重复性

重复性是根据参编单位精密度数据计算所得。精密度数据是由验证单位对铋含量和锡含量的不同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含量和锡含量在重复性条件下独立测定 11 次。在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 12 给出的平均值范围内，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) 情况不超过 5%。重复性限 (r) 按表 9、表 10 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 35 重复性限

$w_{Bi}/\%$					
$r/\%$					
$w_{Sn}/\%$					
$r/\%$					

3 再现性限

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 13 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 13 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 36 再现性限

$w_{Bi}/\%$					
$R/\%$					
$w_{Sn}/\%$					
$R/\%$					

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，可进一步填补铋钼铋锡多金属矿化学

分析方法的标准体系，更好的服务于生产企业及市场贸易，为钨钼铋锡多金属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

本标准为方法标准，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