

行业标准

《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第4部分：氟化钙含量的测定 滴定法》

编制说明

湖南柿竹园有色金属有限责任公司

二〇二四年十一月

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法

第4部分 氟化钙含量的测定 滴定法

一、工作简况

1.1 任务来源

根据国家标准化管理委员会、工业和信息化部及中国有色金属工业协会下达的有关标准制修订计划的文件精神，2024年4月25日全国有色金属标准化技术委员会在湖南长沙召开《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第1部分：钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》等26项国家及行业标准任务落实会，会议上确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工（有色协科字【2024】17号）。《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第4部分 氟化钙含量的测定 滴定法》由湖南柿竹园有色金属有限责任公司负责起草。项目计划编号：2024-012-T/CNIA，项目周期18个月，项目计划完成时间为2025年。

1.2 立项目的和意义

钨、钼、铋、锡金属矿产属于国家战略性矿产，目前钨、钼、铋、锡金属的高品位矿源越来越少，低品位复杂共伴生矿的综合利用越来越受到国家的重视。《“十四五”原材料工业发展规划》明确指出“高效集约利用低品位矿，鼓励综合利用复杂共伴生矿”，有色金属行业要“推动低品位复杂矿石高效分选及预选”。我国钨钼铋锡共伴生矿有较多分布。湖南柿竹园钨钼铋锡矿床以钨、钼、铋为主矿种，钨、铋、萤石规模巨大；甘肃小柳沟钨钼矿区钼铋或钨钼铋相对富集；广西珊瑚钨锡矿属石英脉钨锡多金属矿床；广东云浮大金山矿区有16个以上钨锡工业矿体；云南个旧共伴生矿有18种有用矿产；云南都龙锡矿区除锡、铜、钨、铅、铟外，同时还伴生有20余种有用元素；在新疆沙琅、陕西镇安、新疆祖鲁洪等地亦有钨锡铋的重要矿床。目前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、湖南省黄沙坪铅锌矿等企业已对钨钼铋锡多金属伴生矿展开大规模综合利用。

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。目前钨钼铋锡多金属矿的分析标准方法尚处于空白，也没有其他适用的标准方法，因此建立符合钨钼铋锡多金属矿特点的标准方法，在规范生产方、使用方和第三方检测机构的分析行为，促进技术进步，完善我国有色金属标准体系方面具有重大意义。相关标准的制定也符合《“十四五”原材料工业发展规划》的要求，其明确指出“推动钢铁、有色金属、建材等行业开展质量分级评价，加强与产品标准、计量、检测技术的有效衔接”。相关标准的制定还可配套国家重点研发项目《战略性矿产选冶分析测试技术和标准体系研究与应用》，符合《2023年全国标准化工作要点》中“建立重大科技计划项目与标准化工作联动机制”的要求。

钨钼铋锡多金属矿综合利用可用来生产钨精矿、钼精矿、铁精矿、硫精矿、铋精矿、萤石精矿等。氟化钙含量是反映多金属矿价值较重要的技术指标之一，在生产环节和贸易环节备受关注。目前氟化钙的检测方法主要有EDTA滴定法、X射线荧光法、ICP-AES法和离子色谱法，结合多金属矿中萤石矿物的矿物特点、氟化钙的含量水平、共存元素等因素，钨钼铋锡多金属矿氟化钙含量的测定采用滴定法。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。

1.3 主要参加单位和工作组成员及其所做的工作

1.3.1 主要参加单位情况

本文件起草单位：湖南柿竹园有色金属有限责任公司、北矿检测技术股份有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、郴州市产商品质量监督检验所、中国有色桂林矿产地质研

究院有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司。

湖南柿竹园有色金属有限责任公司是一个具有悠久历史的矿山企业,于1986年由原冶金部直管的东波有色金属与柿竹园有色多金属矿合并组建,是一家集采矿、选矿、资源综合利用、冶炼加工、铋系新型材料研发于一体的大型国有矿山企业。为世界五百强企业中国五矿集团股份有限公司核心骨干子企业,是中钨高新材料股份有限公司直管企业。公司大力开展科技创新,取得了一大批国内外领先的采矿、选矿技术成果。以“崩落法”采矿工艺和独创的“柿竹园选矿法”,极大地提升了采矿和选矿回收率及资源综合利用率。公司获得中国有色金属工业科学技术进步奖一等奖3次,国家科技进步奖二等奖2次,省部级科技成果43项。公司现有专利67项,其中发明专利32项,参与制定国家标准10项和行业标准21项。近年来,公司荣获了“全国五一劳动奖状”“全国有色金属行业先进集体”“国家级绿色矿山”“湖南省文明单位”等荣誉称号,被认定为“高新技术企业”“国家企业技术中心”“院士工作站”。

湖南柿竹园有色金属有限责任公司在标准制定过程中,负责提出标准制定试验方案、试验报告,负责统一样品的制备与发放,汇总精密度数据,并进行数据处理,随后与其他标准参加单位共同形成标准征求意见稿,进行广泛的意见征集,并负责在标准讨论会、预审会、审定会上进行项目介绍与答辩,最终形成报批稿,协助有色标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

北矿检测技术股份有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、郴州市产商品质量监督检验所为一验单位。

中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、中国检验认证集团广东有限公司为二验单位。

1.3.2 主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 本标准主要起草人及工作职责

起草人	工作职责
张碧兰、	负责标准起草的组织协调、试验方案的确定和开展试验,以及各类报告、文本、材料的撰写工作。
	参与标准试验一验的验证工作,对该方法的试验条件、加标回收、验证样品精密度等内容提供实验数据。
	参与标准试验二验的验证工作,提供该方法验证样品的精密度数据。

1.4 主要工作过程

1.4.1 立项阶段

2024年4月,湖南柿竹园有色金属有限责任公司向全国有色金属标准化技术委员会重金属分标委(SAC/TC243/SC1)提交了行业标准2024-012-T/CNIA《钨钼锡多金属矿化学分析方法》标准修订的项目建议书、标准草案和立项报告等材料,经全体委员论证同意立项。随后由秘书处组织全体委员投票,投票通过后转报给工业和信息化部科技司,并挂网向社会公开征求意见。

1.4.2 起草阶段

全国有色标准化技术委员会于2024年4月25日在全国有色金属标准化技术委员会在湖南长沙召开《钨钼锡多金属矿化学分析方法 第1部分:钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度

法》等 26 项国家及行业标准任务落实会，会议确定了一验单位和二验单位。

接到标准制定任务后，湖南柿竹园有色金属有限责任公司组织成立了有色金属协会标准起草小组。明确了标准的进度安排、任务分工、确定了编制标准的工作计划及技术路线。

2024年5月，由主起草单位将样品和试验报告发给一验和二验单位，随即开展验证工作。

2024年7月，各验证单位陆续完成验证实验并返回验证报告及反馈意见。在验证过程中，各验证单位提出意见如下：

长沙矿冶院检测技术有限责任公司

1. 实验中YSBC28731-2014标样及4#样品有高群值结果，且偏差较大，YSBC28731-2014最低为45.27%，4#样品最低为38.88%。

2. 浸出过程较为不易，是否可补充一个35%以上的样品，是否需要补充一些浸出条件，以防止结果出现偏差。

3. 标样与钨钼铋锡多金属矿实际样品有较大的差异性，同方法下样品检测平行较好，但是没有验证该方法下检测结果为氟化钙真值，故无法确认没有其他含钙物相的影响。

郴州市产品质量监督检验所

1. 标样YSBC28731-2014测定的结果为44.72%±0.3%，与标准值46.59%相差较大，建议对样品处理方式进一步优化。建议参考《GB/T 5195.1-2017萤石 氟化钙含量的测定 EDTA滴定法和蒸馏-电位滴定法》和《JC/T 1021.6-2007 非金属矿物和岩石化学分析方法 第6部分萤石矿化学分析方法》的样品处理方法。

2. 建议对钨钼铋锡多金属矿实际样品及标样YSBC28731-2014，进行物相分析，同样的试验条件，标样结果与标准值对不上，是不是标样与样品不匹配所致。

中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司

1. 引言中“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”建议改为“建立钨钼铋锡多金属化学成分测定方法标准完善我国有色金属标准体系”。

2. 乙二胺四乙酸二钠的配置建议用煮沸冷却的水配置。

中国有色桂林矿产地质研究院有限公司无意见。

3. 征求意见阶段

4. 审查阶段

5. 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》等文件的要求编写，并按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测试方法重复性与再现性的基本方法》的要求进行试验数据的统计及重复性线和再现性限的计算。

(二) 适用性和先进性

三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

(一) 主要试验和验证情况分析

1 实验条件

1.1 样品处理方式的选择

1.1.1 样品前处理方式的选择

前处理一般选用乙酸溶解法，因氟化钙在乙酸中有一定的溶解度，所以需严格控制乙酸浓度、体积和洗涤次数，对操作要求较高。用含钙乙酸溶液可通过同离子效应降低氟化钙的溶解度，减少溶解损失。试验对两种溶解方式进行对比，选取钨钼铋锡多金属矿 2#进行试验，结果见表 2。

表 2 不同前处理方式对氟化钙测定结果的影响

项目	溶液类型	钨钼铋锡多金属矿 2#			
测定值 %	乙酸	19.29	19.35	19.33	19.25
	含钙乙酸	19.36	19.35	19.28	19.33
平均值 %	乙酸	19.31			
	含钙乙酸	19.33			
RSD %	乙酸	0.20			
	含钙乙酸	0.16			

对于 2#样品，两种溶解方式在溶解效果和后续分析的准确性上相差不大。鉴于乙酸溶解法在操作上的便捷性和成本效益，我们采用稀乙酸进行样品的前处理。

1.1.2 样品一次滤渣处理方式的选择

方式一：采取本文所述方式处理。

方式二：第二次过滤用盐酸-硼酸-硫酸混合酸代替三氧化铝溶液，其余步骤同本文。

两种处理方式得到的结果见表 3，由于钨钼铋锡多金属矿中钙化合物形式复杂，硅酸钙含量较高，方式二使得硅酸钙等其他形式的钙被溶解，使得氟化钙结果偏高。因此采用方式

一处理样品。

表 3 滤渣不同处理方式的测定结果

处理方式	钨钼铋锡多金属矿 2#样品测定值
方式一	19.31 19.35
方式二	23.56 23.19

1.2 称样量的确定

分别称取钨钼铋锡多金属矿 2#样品 0.20g, 0.25g, 0.50g, 0.75g, 1.00g, 按照试验方案处理, 得到的结果见表 4, 由表可知, 当称样量太小时, 结果精密度低, 当称样量到 0.5g 及以上时, 结果精密度较高, 综合氟化钙含量及滴定体积考虑, 因此称样量选择 0.50g。

表 4 不同称样量的测定结果

称样量(g)	测定值(%)			
0.20	19.69	19.22	19.60	19.43
0.25	19.43	19.08	19.00	19.50
0.50	19.22	19.30	19.35	19.37
0.75	19.22	19.34	19.38	19.33
1.00	19.23	19.30	19.25	19.37

1.3 乙酸用量

各称取 5 份钨钼铋锡多金属矿 2#试样 0.5000g 分别于 100mL 烧杯中, 加入不同体积的乙酸, 盖上表面皿, 其余步骤按试验方法进行, 结果见表 5。

表 5 不同乙酸用量的测定结果

乙酸用量(mL)	5	8	10	12	15
2#测定值(%)	19.62	19.54	19.50	19.30	19.35

乙酸主要除去的物质为碳酸钙等溶于乙酸的含钙杂质, 因此乙酸用量不足会使得杂质溶解不完全, 夹杂在沉淀中, 致使氟化钙含量偏高, 由表 5 可知, 当乙酸用量达到 12mL 时测得结果趋于稳定, 为保证反应完全, 选择 15mL 乙酸用量。

1.4 试样溶解时间

称取 5 份钨钼铋锡多金属矿 2#试样 0.5000g 分别于 100mL 烧杯中，加入乙酸，盖上表面皿，室温放置不同时间，其余步骤按试验方法进行，结果见表 6。

表 6 不同溶解时间的测定结果

溶解时间(min)	5	15	25	30	40
2#测定值(%)	20.38	19.58	19.28	19.35	19.33

反应时间不够，乙酸和杂质反应不完全，使得结果偏高，由表 3 可知，25min 以后氟化钙含量基本不变，为保证反应完全我们选择 30min。

1.5 三氯化铝用量

各称取 5 份钨钼铋锡多金属矿 2#和 3#试样 0.5000g，加入三氯化铝溶液体积分别为 5mL，10mL，15mL，20mL，30mL，其余步骤按试验方法进行，结果见表 7。

表 7 不同三氯化铝用量测定结果

三氯化铝用量(mL)	5	10	15	20	25
2#测定值(%)	18.25	18.56	19.21	19.35	19.28
3#测定值(%)	39.52	39.59	39.79	39.95	40.03

由表 7 可知，三氯化铝用量不足使得氟化钙提取不完全，测定结果偏低，当三氯化铝溶液用量在 20mL 以上时，反应基本完全，因此选择三氯化铝溶液体积为 20mL。

1.6 三氯化铝浸取时间

称取 6 份钨钼铋锡多金属矿 2#试样 0.5000g，加入三氯化铝溶液后控制沸水浴时间分别为 0.5h，1h，1.5h，2.0h，3.0h，5.0h 其余步骤按试验方法进行，结果见表 8。

表 8 不同三氯化铝浸取时间测定结果

三氯化铝浸取时间(h)	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0
2#测定值(%)	18.02	18.41	19.28	19.35	19.25	19.22

由表 8 可知，三氯化铝浸取时间不够使得氟化钙提取不完全，测定结果偏低，当浸取时间在 1.5h 以上时，结果基本不变，为保证反映完全，选择三氯化铝浸取时间为 2h。

2 干扰试验

钨钼铋锡多金属矿成分复杂，共存元素主要有钨、钼、铋、锡、铁、硅、硫、锰、镁、铝等，样品经过乙酸溶解，滤渣经三氯化铝浸取后，溶液中的元素经测定最大值为

Al 450.00mg, Fe 10.00mg, Cu 1.00mg, Pb 0.50mg, Zn 0.50mg, Bi 0.50mg, Mg 0.15mg, 移取 4.50mL 和 10.00mL 钙标准溶液 (2.13), 加入上述元素最大量, 按试验方法滴定, 测定结果见表 9。

表 9 混合元素干扰实验测定结果

共存元素含量(mg)	加入钙量(mg)	测得钙量(mg)
Al 450.00, Fe 10.00, Cu 1.00, Pb 0.50, Zn 0.50, Bi 0.50, Mg 0.15	4.50	4.51
	10.00	9.96

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。

3 回收率试验

分别称取钨钼铋锡多金属矿 2# 和 3# 试样 0.5000 g 各两组, 按下表依次加入一定量氟化钙, 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	样品氟化钙含量/mg	氟化钙加入量/mg	测得量/mg	回收率/%
钨钼铋锡多金属矿 2#	94.60	47.41	143.26	102.64
		94.81	189.92	100.54
钨钼铋锡多金属矿 3#	132.00	71.11	203.83	101.01
		94.81	225.23	98.33

由上表可见, 加标回收率在 98.33 %~102.64 % 之间, 表明该方法的回收效果较好, 准确度较高, 能够满足分析要求。

(二) 精密度的确定依据

1. 起草单位精密度实验

分别对四个不同氟化钙含量的钨钼铋锡多金属矿样品进行了 11 次独立实验, 结果见表 11。

表 11 精密度试验

编号	氟化钙的质量分数/%			
	1#	2#	3#	4#
1	10.08	19.52	26.31	39.92
2	9.92	19.19	26.24	40.02
3	9.97	19.24	26.17	39.86
4	10.00	19.24	26.28	39.88
5	10.03	19.28	26.26	40.08
6	9.91	19.23	26.16	39.87
7	9.96	19.05	26.29	39.94

8	9.98	19.37	26.11	39.82
9	9.93	19.18	26.22	40.10
10	9.88	19.19	26.24	39.84
11	9.85	19.35	26.23	39.86
平均值/%	9.96	19.26	26.23	39.93
标准偏差/%	0.067	0.123	0.061	0.098
RSD/%	0.67	0.64	0.23	0.25

从表 11 结果可知, 4 种试验样品精密度试验结果的 RSD 在 0.23%~0.67%之间, 说明该方法精密度良好, 能够满足分析要求。

采用格拉布斯 (Grubbs) 检验法对上述样品的精密度试验结果数据进行异常值检验, 结果见表 12 所示。

表 12 格拉布斯检验

样品编号	可疑值 x_i /%	平均值 \bar{x} /%	s /%	$G = \frac{ x_i - \bar{x} }{s}$	$\lambda (0.05, n)$	检验结果
1#	10.08	9.96	0.067	1.791	2.355	无离群值
2#	19.52	19.26	0.123	2.114		无离群值
3#	26.11	26.23	0.061	1.967		无离群值
4#	40.10	39.93	0.098	1.735		无离群值

从上表结果可以看出, 在 95%置信概率下, 4 种钨钼铋锡多金属矿样品的精密度试验结果中可疑值的 Grubbs 统计量均小于临界值 $\lambda (0.05, n)$, 表明组内无异常值。

2. 各验证单位精密度试验

6 家验证单位按照既定的试验步骤开展精密度试验, 即每家验证单位分别对每种样品在重复性条件下独立测定 7~11 次, 结果见下表所示。

表 13 北矿检测技术股份有限公司的精密度试验结果

编号	氟化钙的质量分数/%			
	1#	2#	3#	4#
1	9.93	18.89	26.44	40.11
2	10.03	18.97	26.49	40.17
3	9.98	19.02	26.38	39.87
4	10.13	18.78	26.35	39.93
5	10.11	19.04	26.29	39.88
6	10.03	18.9	26.52	40.06
7	10	18.87	26.34	40.08
平均值%	10.03	18.92	26.40	40.01
标准偏差%	0.0705	0.0914	0.0843	0.1196
G_n	1.419	1.265	1.406	1.302

G_1	1.419	1.578	1.321	1.207
$\lambda(0.05,n)$	2.020	2.020	2.020	2.020
$\lambda(0.01,n)$	2.139	2.139	2.139	2.139
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值

表 14 中国检验认证集团广东有限公司的精密密度试验结果

编号	氟化钙的质量分数/%			
	1#	2#	3#	4#
1	9.98	18.79	26.34	39.93
2	9.96	18.71	26.35	40.01
3	9.98	18.73	26.38	39.91
4	9.92	18.79	26.25	39.98
5	9.96	18.82	26.29	39.98
6	9.93	18.81	26.35	39.97
7	9.98	18.85	26.27	39.90
8	10.01	18.88	26.28	40.01
9	9.98	18.79	26.32	39.97
10	9.94	18.81	26.29	39.96
11	9.97	18.87	26.40	39.99
平均值%	9.96	18.80	26.32	39.96
标准偏差%	0.0262	0.0524	0.0480	0.0370
G_n	1.734	1.440	1.668	1.229
G_1	1.699	1.804	1.460	1.746
$\lambda(0.05,n)$	2.355	2.355	2.355	2.355
$\lambda(0.01,n)$	2.564	2.564	2.564	2.564
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值

3. 方法的重复性和再现性

3.1 组间离群值检验

在每个样品水平中将各实验室精密密度测试结果的平均值重新组成一组新的数据组，视为单次测定值，计算新数据组的总平均值 \bar{x} 和单次测量标准偏差 s ；采用格拉布斯（*Grubbs*）法对每个样品水平进行离群值检验，结果见下表所示。

3.2 等精度检验

采用柯克伦（*Cochran*）法对每个样品水平的测试数据进行等精度检验。将一个数据组中的最大方差与该数据组的方差和进行比较，按照下式计算统计量 C_{\max} ：

$$C_{\max} = s_{\max}^2 / \sum s_i^2$$

根据所取显著性水平 α 、数据组数 m 和重复测定次数 n ,查得 *Cochran* 临界值 $C(\alpha, m, n)$ 。当统计量 C_{\max} 小于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值,则判定为非异常值;当 C_{\max} 大于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值,且小于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时,则判定为岐离值,此时该测量值若非技术错误导致,则仍可计入后续统计;当 C_{\max} 大于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时,则判定为离群值,应当剔除。

3.3 重复性限和再现性限的计算

四、标准中涉及的专利情况

本标准不涉及专利问题。

五、标准预期达到的社会效益等情况

本标准在制定过程中,调研了国内多家选冶企业,标准技术先进,具有充分的可操作性、适用性,完全能够满足国内外用户、市场的需求。本标准颁布执行后,将在国内形成钨钼铋锡多金属矿中氟化钙含量化学成分的统一的分析测试标准,提高钨钼铋锡多金属矿分析方法的标准水平,有利于企业提高钨钼铋锡多金属矿生产工艺指导,也增加各实验室测数据之间的可靠性和可比性,助力我国钨钼铋锡多金属矿产业的发展发挥着十分重要的作用。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

无。

七、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

本标准的技术内容与现行相关法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

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

根据标准化法和有关文件规定，建议本标准性质为推荐性行业标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

本标准对原标准进行了修改，适用性更强，本文件发布执行后，建议尽快推广使用。

十一、废止现行有关标准的建议

在本标准发布实施之日起建议废止原标准。

十二、其他应予说明的事项

无。