

团体标准

T/CNIA XXXX. 5-202X

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

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

Part 5: Determination of carbonate content-
Titrimetric method

(预审稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

中国有色金属工业协会
中国有色金属学会

发布

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5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：北矿检测技术股份有限公司

本文件主要起草人：蒯丽君、汤淑芳、冯振华、皮小梅

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、多元素等含量的测定方法。

碳酸盐含量在钨钼铋锡多金属矿生产环节和贸易环节备受关注。本文件描述了采用 Na_2EDTA 滴定法测定钨钼铋锡多金属矿中碳酸盐含量的方法。本标准填补了钨钼铋锡多金属矿中碳酸盐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 5 部分 碳酸盐含量的测定

滴定法

1 范围

本文件描述了钨钼铋锡多金属矿中碳酸盐种类的碳酸盐含量的测定方法。

本文件适用于钨钼铋锡多金属矿中碳酸盐含量的测定，测定范围（以碳酸钙计）：2.00%~25.00%。

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

试料用稀乙酸在室温下浸取，过滤，滤液在 pH 大于 12.5 的条件下、用 Na_2EDTA 标准滴定溶液滴定钙量，计算碳酸盐（用碳酸钙表示）的质量分数。

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 盐酸（ $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ）。

5.3 冰乙酸（ $\rho=1.05\text{ g/mL}$ ）。

5.4 乙酸（1+9）。

5.5 三乙醇胺（1+2）。

5.6 硫酸镁溶液（5 g/L）。

5.7 氢氧化钾溶液（200 g/L）。

5.8 钙标准溶液

5.8.1 钙标准溶液 A（0.01000 mol/L）：称取 1.0008 g 预先在 105 °C~110 °C 干燥 2 h 并在干燥器中冷却至室温的碳酸钙（ $w\geq 99.99\%$ ）于 400 mL 烧杯中，盖上表面皿，缓慢加入 15 mL 盐酸（1+1），待

碳酸钙溶解后，加 100 mL 水，加热至沸，冷却至室温。将溶液移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.8.2 钙标准溶液 B (0.02500 mol/L)：称取 2.5020 g 预先在 105 °C~110 °C 干燥 2 h 并在干燥器中冷却至室温的碳酸钙 ($w \geq 99.99\%$) 于 400 mL 烧杯中，以下步骤同 5.8.1。

5.9 Na₂EDTA 标准滴定溶液

5.9.1 Na₂EDTA 标准滴定溶液 I ($c \approx 0.010$ mol/L)，配制和标定按以下步骤进行：

- a) 配制：称取 3.72 g 乙二胺四乙酸二钠 (C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂ · 2H₂O，简称 Na₂EDTA) 于 400 mL 烧杯中，加 200 mL 水，加热溶解，冷却至室温。将溶液移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。
- b) 标定：移取 25.00 mL 钙标准溶液 A (5.8.1) 三份，分别置于 250 mL 锥形瓶中，用水稀释至 100 mL。加 5 mL 三乙醇胺 (5.5)，5 滴硫酸镁溶液 (5.6)，20 mL 氢氧化钾溶液 (5.7)，少许钙指示剂 (5.10)，使用 Na₂EDTA 标准滴定溶液 (5.9.1) 滴定至试液由红色变为纯蓝色为终点。

按式 (1) 计算 Na₂EDTA 标准滴定溶液 (5.9.1) 的实际浓度：

$$c = \frac{c_1 \times 25.00}{V - V_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

c ——Na₂EDTA 标准滴定溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

c_1 ——钙标准溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

V ——滴定钙标准溶液消耗 Na₂EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

V_0 ——空白试验消耗 Na₂EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)。

取三次标定结果的平均值为标准滴定溶液的浓度，保留四位有效数字。三份标定结果的极差应不大于 2.0×10^{-5} mol/L，否则重新标定。

5.9.2 Na₂EDTA 标准滴定溶液 II ($c \approx 0.025$ mol/L)，配制和标定按以下步骤进行：

- a) 配制：称取 9.30 g 乙二胺四乙酸二钠 (C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂ · 2H₂O，简称 Na₂EDTA) 于 400 mL 烧杯中，以下步骤同 5.9.1 配制步骤。
- b) 标定：移取 25.00 mL 钙标准溶液 B (5.8.2) 三份，分别置于 250 mL 锥形瓶中，以下步骤同 5.9.1 标定步骤。使用 Na₂EDTA 标准滴定溶液 (5.9.2) 滴定至试液由红色变为纯蓝色为终点。

按式 (1) 计算 Na₂EDTA 标准滴定溶液 (5.9.2) 的实际浓度。取三次标定结果的平均值为标准滴定溶液的浓度，保留四位有效数字。三份标定结果的极差应不大于 5.0×10^{-5} mol/L，否则重新标定。

5.10 钙指示剂：0.5 g 钙-羧酸钠盐 (C₂₁H₁₃N₂O₇SNa) 与 50 g 干燥的氯化钾研细混匀，贮于磨口瓶中备用。

6 样品

6.1 试样粒度应不大于 74 μm。

6.2 试样应在 105 °C ± 5 °C 烘干 2 h，置于干燥器中冷却至室温，备用。

7 试验步骤

7.1 试料

称取 0.50 g 样品，精确至 0.0001 g。

7.2 平行试验

平行进行两份试验，取其平均值。

7.3 空白实验

随同试料做空白试验。

7.4 试料分解

将试料(7.1)置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 乙酸(5.4)，盖上表面皿，在室温放置 30 min ~ 40 min，每隔 5 min 摇动或搅拌一次。浸取液用慢速滤纸加纸浆过滤于 250 mL 锥形瓶内，用水洗净烧杯 3 次~5 次，用水洗涤残渣 7 次~8 次。

注：如室温低于 20 °C，可将烧杯置于 25 °C~30 °C 的温水上浸取。

7.5 测定

将滤液(7.4)加入 5 mL 三乙醇胺(5.5)、5 滴硫酸镁溶液(5.6)、20 mL 氢氧化钾溶液(5.7)、少许钙指示剂(5.10)，每加一种试剂均需摇匀，按表 1 选用合适的 Na₂EDTA 标准滴定溶液(5.9)，滴定至试液由红色变为纯蓝色为终点。

表 1 Na₂EDTA 标准滴定溶液的选择

碳酸盐含量(质量分数)/%	Na ₂ EDTA 标准滴定溶液
2.00~10.00	Na ₂ EDTA 标准滴定溶液 I (5.9.1)
>10.00~25.00	Na ₂ EDTA 标准滴定溶液 II (5.9.2)

8 试验数据处理

碳酸盐含量以碳酸钙的质量分数 w 计，按公式(2)计算：

$$w = \frac{c \cdot (V_2 - V_1) \times 100.08}{m \times 1000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

w ——碳酸钙的质量分数，数值以%表示；

c ——Na₂EDTA 标准滴定溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

V_2 ——滴定试料溶液消耗 Na₂EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

V_1 ——滴定空白试验溶液消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

m ——滴定试料量，单位为克 (g)；

100.08——碳酸钙的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

计算结果表示至小数点后两位。

9 精密度

9.1 重复性限

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/%	2.xx	6.xx	10.xx	18.xx	22.xx
r/%					

9.2 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 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/%	2.xx	6.xx	10.xx	18.xx	22.xx
R/%					

10 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 家实验室对碳酸盐含量的 5 个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碳酸盐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。

表 A.1 碳酸盐精密度试验原始数据

实验室	水平	w/%						
		1	2	3	4	5	6	7
1	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
2	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
3	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
4	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
5	1							

	2							
	3							
	4							
	5							
6	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
