

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

编制说明
(预审稿)

北矿检测技术股份有限公司

2024.11

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

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5部分：碳酸盐含量的测定 滴定法》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 2024-012-T/CNIA，由北矿检测技术股份有限公司负责起草。

(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，低品位复杂共伴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。

目前国内有色行业中钨、钼、铋、锡单矿石矿物中无碳酸盐分析方法，其他矿物中碳酸盐量的测定多采用滴定法，如《萤石 碳酸盐含量的测定》。其他矿物的已有滴定法未能充分考虑到相关共存元素的干扰情况。国外标准暂未查到同一多金属矿的相关信息。

(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、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、中国检验认证集团广东有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司、昆明冶金研究院有限公司。

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、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、中国检验认证集团广东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；赣州冶研所检测技术服务有限公司、昆明冶金研究院有限公司为二验单位，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：……。

各起草单位和人员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

编号	单位	人员	分工
1	北矿检测技术股份有限公司 (起草)		标准起草、资料收集、标准文件和编制说明编写等
2	湖南柿竹园有色金属有限责任公司 (一验)		提供样品、参与标准起草、提供相关的验证数据
3	中国检验认证集团广东有限公司 (一验)		参与标准起草、提供相关的验证数据
4	长沙矿冶院检测技术有限责任公司 (一验)	彭小燕 李文哲	参与标准起草、提供相关的验证数据
5	赣州冶研所检测技术服务有限公司 (二验)		精密度验证，对标准文本提出修改意见和建议
6	昆明冶金研究院有限公司 (二验)		精密度验证，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5部分：碳酸盐含量的测定 滴定法》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5部分：碳酸盐含量的测定 滴定法》，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2024-012-T/CNIA，项目周期18个月，项目计划完成年限2025年。2024年7月讨论稿、2024年11月预审稿、2025年X月审定稿、2025年6月报批稿

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5部分：碳酸盐含量的测定 滴定法》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、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、中国检验认证集团广东有限公司；二验单位：赣州冶研所检测技术服务有限公司、昆明冶金研究院有限公司。

2.2 样品收集及试验研究

北矿检测技术股份有限公司委托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。试验内容主要包括样品消解条件主要探讨试料的取样量、稀乙酸用量、乙酸浓度、浸取温度对碳酸钙测定的影响，以及方法相关精密度和准确度验证。

2.3 讨论

2024年7月24日~27日在山西省大同市召开有色金属标准工作会议，入会专家对团体标准《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》讨论稿。

3 征求意见阶段

3.1 讨论会

8月~10月编制组结合讨论会各位专家的意见和建议，展开试验条件补充与标准文本格式修改的工作，主要有（1）测定上限修改为25.00%；（2）增加钨钼铋锡多金属矿主伴生矿物的描述；（3）补充并优化浸取条件中乙酸用量、不同浓度乙酸浸取、试样的浸取温度的试验数据；（4）增加铁、锰、镁共存元素进入到浸取液的实验数据，并更新干扰试验数据；（5）修改正文中标准滴定溶液的表述。在10月中旬将试验报告发送至单位再次验

证工作。10月~11月收集验证信息、意见和建议,汇总实验数据。

3.2 预审会

.....

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》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

试料用稀乙酸在室温浸取,过滤,滤液在 pH 大于 12.5 的条件下、用 Na₂EDTA 标准溶液滴定钙量,计算碳酸盐(用碳酸钙表示)的质量分数。

2. 测定范围

根据钨钼铋锡多金属矿碳酸盐含量分布情况结合方法实际应用,确定了测定范围(以碳酸钙计): 2.00%~25.00%。

(二) 主要试验和验证情况分析

1 浸取条件

试料同时含碳酸钙和氟化钙时,通常采用稀乙酸浸取碳酸钙,测定浸取液中钙含量得到试料中碳酸钙含量;浸取渣采用三氯化铝或混合酸浸取氟化钙,测定浸取液中钙含量得到试料中氟化钙含量。试料中碳酸钙含量较低且氟化钙含量极高时,为提高

测定氟化钙含量的准确性，通常第一次浸取步骤使用含钙乙酸；而此类试料中测定碳酸钙含量的前处理步骤通常是采用稀乙酸浸取。

当试料中碳酸钙含量 $X\% \sim 2X\%$ 、氟化钙含量 $X\% \sim 4X\%$ ，选用稀乙酸浸取。

消解条件主要探讨试料的取样量、稀乙酸用量、乙酸浓度、浸取温度对碳酸钙测定的影响。

钨钼铋锡多金属矿主要是白钨矿、黑钨矿、辉钼矿、辉铋矿、锡石，伴生萤石、方解石、石英、磁/赤铁矿等主要矿物，及少量钙铁榴石、钙铝榴石等次要矿物。其中碳酸盐矿物只有方解石。

此类试料中碳酸钙含量范围 $2\% \sim 25\%$ 、氟化钙含量范围 $9\% \sim 40\%$ ，选用稀乙酸浸取，测定浸取液中钙含量得到试料中碳酸钙含量。

消解条件主要探讨试料的取样量、乙酸用量、乙酸浓度、浸取温度对碳酸钙测定的影响。

1.1 乙酸用量

使用基准碳酸钙（ $w_{CaCO_3} \geq 99.99\%$ ）和萤石标准样品GBW(E)070104（其中 CaF_2 : 94.81%、 $CaCO_3$: 0.99%）合成试样。

以钨钼铋锡多金属矿3#中 $CaCO_3$ 和 CaF_2 含量比为例，设计相当于称样量：0.25 g、0.50 g、1.00 g的模拟样品。按下表称取基准碳酸钙和萤石标准样品GBW(E)070104，分别加入不同量乙酸（1+9）。按照试验操作，测定浸取液中 $CaCO_3$ 含量，计算其回收率。实验数据见表2。

表2 不同用量乙酸浸取合成试样中 $CaCO_3$ 实验数据

序号	相当于称样量/g	基准 $CaCO_3$ 量/g	GBW(E)070104量 /g	乙酸量 /mL	理论 $CaCO_3$ /mg	测定 $CaCO_3$ /mg	回收率 /%
1	0.25	0.0252	0.0508	2	25.70	25.60	99.61
2		0.0254	0.0502	5	25.89	25.94	100.2
3		0.0255	0.0501	10	25.99	26.88	103.4
4		0.0251	0.0506	15	25.60	26.17	102.2
5		0.0255	0.0505	20	26.00	27.05	104.0
6	0.50	0.0505	0.1007	2	51.49	51.90	100.8
7		0.0507	0.1003	5	51.69	52.11	100.8
8		0.0504	0.1003	10	51.39	51.83	100.9
9		0.0506	0.1002	15	51.59	51.83	100.5
10		0.0501	0.1001	20	51.09	52.00	101.8
11	1.00	0.1004	0.2000	2	102.37	101.84	99.48
12		0.1006	0.2007	5	102.58	102.24	99.67
13		0.1003	0.2000	10	102.27	102.19	99.92
14		0.1009	0.2004	15	102.87	102.91	100.0
15		0.1006	0.2003	20	102.57	102.69	100.1

由上表可以看出：（1）相当于称样量“0.25 g”，随着乙酸（1+9）量增加，碳酸钙回收率有明显增长。（2）当相当于称样量与乙酸量比例为0.25 g:5 mL、0.50 g:10

mL、1.00 g:20 mL时，其回收率均明显优于其他比例。（3）若乙酸量不足时，碳酸钙测定值会明显低于理论值。

由上表可以得到：（1）相当于称样量“0.25 g”，不同量乙酸（1+9）对碳酸钙测定值影响明显；（2）“0.50 g”和“1.00 g”乙酸量为10 mL~15 mL，实验数据最佳。

钨钼铋锡多金属矿 3#加入不同量乙酸（1+9），按照试验操作，测定CaCO₃含量。实验结果见表3。

表3 样品 3#不同乙酸量浸取实验数据

序号	称样量/g	乙酸量/mL	测得 CaCO ₃ /%
1	0.5050	5	10.68
2	0.5012	10	10.96
3	0.5021	15	10.83
4	1.0005	5	10.80
5	1.0020	10	10.85
6	1.0030	15	10.88

由上表可以得到：（1）当乙酸用量为10 mL时，测得实验数据稳定。（2）当取样量0.50 g和1.00 g时，乙酸在10 mL及其以上加入量，碳酸钙含量变化不显著，当乙酸用量在10 mL~15 mL时实验数据稳定性好。

综合表2和表3得到乙酸（1+9）最佳用量是10 mL。

1.2 不同浓度乙酸浸取

称取钨钼铋锡多金属矿 3#0.25 g、0.50 g、1.00 g，加入不同浓度的乙酸10 mL。按照试验操作，测得CaCO₃含量，实验数据见表4。

表4 不同浓度乙酸浸取钨钼铋锡多金属矿 3#实验数据

序号	称样量/g (均精确至 0.0001)	乙酸浓度/v ₁ +v ₂	测得 CaCO ₃ /%
1	0.25	2+98	10.42
2		5+95	10.64
3		1+9	10.75
4		15+85	10.83
5		2+8	10.83
6	0.50	2+98	10.62
7		5+95	10.74
8		8+92	10.84
9		1+9	11.03
10		15+85	11.02
11	2+8	10.97	
12	1.00	2+98	8.38
13		5+95	10.79
14		1+9	10.74

15		15+85	10.77
16		2+8	10.77

由上表可以得到：（1）钨钼铋锡多金属矿 3#使用不同浓度乙酸浸取，当乙酸（2+98）时样品中碳酸钙浸取不完全；（2）当乙酸（1+9）时，测得碳酸钙含量的数据趋于稳定；（3）当乙酸（1+9）和乙酸（2+8）时，碳酸钙含量的变化不明显。故浓度选择为乙酸（1+9）。

综上，根据10 mL乙酸（1+9），选择取样量为0.50 g。

1.3 试样的浸取温度

在周期性搅拌或摇动下，无论是室温或是加热，乙酸溶液均能够很好地溶解基准物质碳酸钙。当与氟化钙同时存在时，主要讨论室温、90℃、150℃浸取温度对碳酸钙的浸取情况。

按下表合成12份碳酸钙和氟化钙样品，加入10 mL乙酸（1+9），按下表的浸取温度进行操作，实验数据见表5。

表5 不同浸取温度测定合成样品中碳酸钙含量

测定碳酸钙含量/mg	浸取温度		
	室温 (25℃±5℃)	90℃	150℃
50 mg碳酸钙+20 mg氟化钙	50.88	50.11	50.19
50 mg碳酸钙+50 mg氟化钙	50.06	50.36	54.71
50 mg碳酸钙+60 mg氟化钙	50.01	50.19	51.72
50 mg碳酸钙+100 mg氟化钙	50.06	50.26	52.36

由上表可以得到，室温下稀乙酸能够很好浸取合成样品中碳酸钙；随着浸取温度的升高，氟化钙中少量的钙溶出量随之增加。

称取钨钼铋锡多金属矿 2#和3#试料各6份，加入10 mL乙酸（1+9），按下表的浸取温度进行操作；滴定浸取后的试液，以随同空白做基体试液配制标准曲线，分别采用氟离子选择选择电极仪测氟含量、电感耦合等离子体原子吸收光谱仪测定硅含量，实验数据见表6。

表6 不同浸取温度测定合成样品中碳酸钙含量

样品名称	项目/%	浸取温度		
		室温 (25℃±5℃)	90℃	150℃
钨钼铋锡多金属矿 2#	CaCO ₃	6.08	6.10	6.11
	F	0.009	0.014	0.017
	Si	0.030	0.044	0.094
钨钼铋锡多金属矿 3#	CaCO ₃	10.71	10.79	10.83
	F	0.063	0.092	0.12
	Si	0.084	0.13	0.19

由上表可以得到，两类钨钼铋锡多金属矿试料中的碳酸盐、氟和硅随着浸取温度的增加，进入到浸取液的量也随之增加。

故本实验浸取温度选择室温。

2 干扰试验

钨钼铋锡多金属矿样品基体复杂，共存元素主要有钨、钼、铋、硫、铁、锰、镁等，另外还含有少量砷、铜、锌等元素。根据矿石矿物溶出特性，主要考察铁、锰、镁等元素对碳酸钙含量测定的影响。

分别测定五类钨钼铋锡多金属矿中铁、锰、镁总含量与经乙酸浸取过滤液中铁、锰、镁含量，实验数据见表7。

表7 钨钼铋锡多金属矿中铁、锰、镁的分项含量

样品名称	各分项含量	Fe/%	Mn/%	Mg/%
钨钼铋锡多金属矿1#	总含量	6.36	0.76	0.69
	浸取液含量	0.10	0.16	0.042
钨钼铋锡多金属矿2#	总含量	5.90	0.76	0.66
	浸取液含量	0.10	0.24	0.044
钨钼铋锡多金属矿3#	总含量	7.45	0.68	0.63
	浸取液含量	0.077	0.068	0.026
钨钼铋锡多金属矿4#	总含量	0.18	0.0090	0.013
	浸取液含量	0.088	<0.005	0.0090
钨钼铋锡多金属矿5#	总含量	0.18	0.010	0.027
	浸取液含量	0.076	<0.005	0.013

由上表数据可以看到，经本实验步骤处理后，待测试液的铁、锰、镁含量均较低，试料中铁、锰、镁的溶出率极低。

结合铁、锰、镁元素的含量范围上限及其最大溶出量，根据本方法取样量计算待测液中铁、锰、镁元素，确定最大干扰量数据见表8。

表8 干扰元素上限及测定液中最大干扰量

干扰元素	最大溶出量/%	测定液中元素量/mg	最大干扰值
Fe	0.18	0.90	1.35
Mn	0.24	1.20	1.80
Mg	0.044	0.22	0.33

2.1 单元素干扰

移取碳酸钙10.01 mg、50.04 mg和125.10 mg各三组，按下表分别加入单元素的最大量，测定结果见表9。

表9 单元素干扰实验测定结果

碳酸钙加入量/mg	元素及浓度/mg	碳酸钙测定量/mg	回收率/%
10.01	Fe 1.35	10.04	100.3

	Mn 1.80	10.02	100.1
	Mg 0.33	10.02	100.1
50.04	Fe 1.35	50.07	100.1
	Mn 1.80	50.04	100.0
	Mg 0.33	50.02	99.96
125.10	Fe 1.35	125.03	99.94
	Mn 1.80	125.12	100.0
	Mg 0.33	125.03	99.94

实验结果表明：上述单元素最大量对碳酸钙的测定基本没有干扰。

2.2 混合元素干扰

移取碳酸钙10.01 mg、50.04 mg和125.10 mg各一组，按下表分别加入混合元素的最大量，测定结果见表10。

表 10 混合元素干扰实验测定结果

碳酸钙加入量/mg	共存元素及浓度/mg	碳酸钙测定量/mg	回收率/%
10.01	Fe 1.35、Mn 1.80、Mg 0.33	9.99	99.80
50.04	Fe 1.35、Mn 1.80、Mg 0.33	50.07	100.1
125.10	Fe 1.35、Mn 1.80、Mg 0.33	125.12	100.0

实验结果表明：上述混合共存元素最大量对碳酸钙的测定基本没有干扰。

(三) 准确度试验

分别称取钨钼铋锡多金属矿2#试样0.5000 g各四组，按下表依次加入一定量碳酸钙，按照上述实验步骤操作，分析结果见表11。

表 11 加标回收试验分析结果

样品名称	试样量/g	碳酸钙加入量/mg	测得量/mg	回收率/%
钨钼铋锡多金属矿2#	0.5000	--	30.40	--
	0.5000	16.00	46.21	98.81
	0.5000	31.60	63.65	105.2
	0.5000	60.80	91.56	100.6

由上表可见，加标回收率在98.81%~105.2%之间，表明该方法的回收效果较好。

(四) 精密度试验

1. 试验元素数据统计

3 精密度试验

选取五个钨钼铋锡多金属矿样品，进行7次独立测定，测定结果见表12。

表 12 试样分析结果

样品编号	测定数据/%							平均值 %	RSD %
	2.35	2.34	2.40	2.31	2.32	2.35	2.40		
钨钼铋锡多金属矿 1#	2.35	2.34	2.40	2.31	2.32	2.35	2.40	2.35	1.51

钨钼铋锡多金属矿 2#	6.14	6.02	6.08	6.11	6.14	6.02	6.08	6.08	0.83
钨钼铋锡多金属矿 3#	10.84	10.71	10.86	10.71	10.66	10.76	10.73	10.75	0.68
钨钼铋锡多金属矿 4#	18.56	18.49	18.65	18.56	18.68	18.66	18.62	18.60	0.37
钨钼铋锡多金属矿 5#	22.94	23.01	23.05	22.95	23.04	22.89	22.83	22.96	0.35

该方法重复性较好，RSD在0.35%~1.51%之间，精密度较好。

验证单位的精密度试验结果如下：湖南柿竹园有色金属有限责任公司（表 13）、长沙矿冶院检测技术有限责任公司（表 14）、中国检验认证集团广东有限公司（表 15）、赣州冶研所检测技术服务有限公司（表 16）、昆明冶金研究院有限公司（表 17）。

验证单位钨钼铋锡多金属矿中碳酸盐含量的相对标准偏差为 0.11%~2.07%，方法精密度良好，与起草单位结果一致。

表 13 湖南柿竹园有色金属有限责任公司精密度试验数据（一验）

样品编号	钨钼铋锡多金属矿 1#	钨钼铋锡多金属矿 2#	钨钼铋锡多金属矿 3#	钨钼铋锡多金属矿 4#	钨钼铋锡多金属矿 5#
测定数据 /%	2.50	6.05	10.48	18.36	22.91
	2.43	6.02	10.52	18.36	23.14
	2.36	6.10	10.36	18.34	23.14
	2.39	5.87	10.54	18.45	23.01
	2.42	5.94	10.46	18.46	23.05
	2.46	5.90	10.55	18.59	23.06
	2.32	5.88	10.67	18.65	23.16
平均值/%	2.41	5.97	10.51	18.46	23.07
RSD/%	2.52	1.52	0.90	0.65	0.39

表 14 长沙矿冶院检测技术有限责任公司精密度试验数据（一验）

样品编号	钨钼铋锡多金属矿 1#	钨钼铋锡多金属矿 2#	钨钼铋锡多金属矿 3#	钨钼铋锡多金属矿 4#	钨钼铋锡多金属矿 5#
测定数据 /%	2.42	6.14	10.64	18.62	23.22
	2.38	6.14	10.75	18.59	23.42
	2.44	6.18	10.69	18.68	23.33
	2.44	6.16	10.67	18.66	23.36
	2.38	6.13	10.53	18.63	23.28
	2.43	6.07	10.68	18.56	23.17
	2.38	6.10	10.75	18.60	23.09
平均值/%	2.41	6.13	10.67	18.62	23.27
RSD/%	1.20	0.60	0.70	0.22	0.49

表 15 中国检验认证集团广东有限公司精密度试验数据（一验）

样品编号	钨钼铋锡多金属矿 1#	钨钼铋锡多金属矿 2#	钨钼铋锡多金属矿 3#	钨钼铋锡多金属矿 4#	钨钼铋锡多金属矿 5#
测定数据 /%	2.32	6.14	10.85	18.50	23.10
	2.31	6.13	10.83	18.56	23.12
	2.34	6.11	10.90	18.52	23.08
	2.32	6.13	10.88	18.62	23.11

	2.31	6.17	10.85	18.64	23.14
	2.31	6.14	10.80	18.58	23.13
	2.33	6.12	10.87	18.50	23.15
平均值/%	2.32	6.13	10.85	18.56	23.12
RSD/%	0.50	0.31	0.30	0.30	0.10

表 16 赣州冶研所检测技术有限公司精密度试验数据（二验）

样品编号	钨钼铋锡多金属矿1#	钨钼铋锡多金属矿2#	钨钼铋锡多金属矿3#	钨钼铋锡多金属矿4#	钨钼铋锡多金属矿5#
测定数据 /%	2.25	6.08	11.02	18.64	23.17
	2.32	6.08	10.89	18.76	23.15
	2.31	5.97	10.79	18.77	23.17
	2.29	6.03	10.84	18.86	23.19
	2.31	6.11	10.88	18.61	23.31
	2.32	6.13	10.97	18.88	23.25
	2.28	6.09	10.92	18.74	23.36
平均值/%	2.30	6.07	10.90	18.75	23.23
RSD/%	1.12	0.89	0.71	0.54	0.35

表 17 昆明冶金研究院有限公司精密度试验数据（二验）

样品编号	钨钼铋锡多金属矿1#	钨钼铋锡多金属矿2#	钨钼铋锡多金属矿3#	钨钼铋锡多金属矿4#	钨钼铋锡多金属矿5#
测定数据 /%	2.28	6.05	10.85	18.65	22.94
	2.30	5.99	10.75	18.55	23.10
	2.27	5.98	10.88	18.70	23.05
	2.35	6.00	10.85	18.60	22.95
	2.35	6.08	10.70	18.65	23.08
	2.33	6.01	10.77	18.50	23.01
	2.30	6.10	10.89	18.69	22.90
平均值/%	2.31	6.03	10.81	18.62	23.00
RSD/%	1.40	0.78	0.67	0.40	0.33

（五）重复性及再现性

钨钼铋锡多金属矿中碳酸盐含量测定的原始数据及原始数据统计检验过程见《实验数据及处理》第 1 部分至第 3 部分。共有 12 个实验室（见表 18）对 5 个水平的钨钼铋锡多金属矿样品中碳酸盐含量的测定进行了精密度试验，依据 GB/T6379.2-2004 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，得出重复性和再现性见表 19。

表 18 参加协同试验的实验室

编号	实验室名称
1	北矿检测技术股份有限公司（起草）
2	湖南柿竹园有色金属有限责任公司（一验）
3	中国检验认证集团广东有限公司（一验）

4	长沙矿冶院检测技术有限公司（一验）
5	赣州冶研所检测技术服务有限公司（二验）
6	昆明冶金研究院有限公司（二验）

表 19 重复性和再现性

w/ %	2.35	6.07	10.75	18.60	23.11
r/ %	0.10	0.15	0.21	0.23	0.23
R/ %	0.17	0.23	0.44	0.34	0.41

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，可进一步填补钨钼铋锡多金属矿化学分析方法的标准体系，促进钨行业发展，更好的服务于生产企业及市场贸易，为钨精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

2024.11

附件 A 精密度试验数据处理

A.1 背景

为了确定《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》中碳酸盐含量测定方法的重复性与再现性,6 个实验室对 5 个水平的钨钼铋锡多金属矿样品进行了协同试验。根据国家标准 GB/T 6379.2-2004 确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法 (ISO 5725-2: 1994, IDT) 的规定,对收到的全部数据进行了统计分析。

A.2 各实验室实验数据

表 A.1 各实验室提供的实验数据 (%)

实验室编号	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
1	2.35	6.14	10.84	18.56	22.94
	2.34	6.02	10.71	18.49	23.01
	2.40	6.08	10.86	18.65	23.05
	2.31	6.11	10.71	18.56	22.95
	2.32	6.14	10.66	18.68	23.04
	2.35	6.02	10.76	18.66	22.89
	2.40	6.08	10.73	18.62	22.83
平均值	2.35	6.08	10.75	18.60	22.96
s	0.035	0.050	0.073	0.068	0.081
2	2.50	6.05	10.48	18.36	22.91
	2.43	6.02	10.52	18.36	23.14
	2.36	6.10	10.36	18.34	23.14
	2.39	5.87	10.54	18.45	23.01
	2.42	5.94	10.46	18.46	23.05
	2.46	5.90	10.55	18.59	23.06
	2.32	5.88	10.67	18.65	23.16
平均值	2.41	5.97	10.51	18.46	23.07
s	0.061	0.091	0.095	0.12	0.089
3	2.42	6.14	10.64	18.62	23.22
	2.38	6.14	10.75	18.59	23.42
	2.44	6.18	10.69	18.68	23.33
	2.44	6.16	10.67	18.66	23.36
	2.38	6.13	10.53	18.63	23.28
	2.43	6.07	10.68	18.56	23.17
	2.38	6.10	10.75	18.60	23.09
平均值	2.41	6.13	10.67	18.62	23.27
s	0.029	0.037	0.075	0.041	0.11
4	2.32	6.14	10.85	18.50	23.10
	2.31	6.13	10.83	18.56	23.12
	2.34	6.11	10.90	18.52	23.08
	2.32	6.13	10.88	18.62	23.11

	2.31	6.17	10.85	18.64	23.14
	2.31	6.14	10.80	18.58	23.13
	2.33	6.12	10.87	18.50	23.15
平均值	2.32	6.13	10.85	18.56	23.12
s	0.012	0.019	0.033	0.057	0.024
5	2.25	6.08	11.02	18.64	23.17
	2.32	6.08	10.89	18.76	23.15
	2.31	5.97	10.79	18.77	23.17
	2.29	6.03	10.84	18.86	23.19
	2.31	6.11	10.88	18.61	23.31
	2.32	6.13	10.97	18.88	23.25
	2.28	6.09	10.92	18.74	23.36
平均值	2.30	6.07	10.90	18.75	23.23
s	0.026	0.054	0.077	0.101	0.081
6	2.28	6.05	10.85	18.65	22.94
	2.30	5.99	10.75	18.55	23.10
	2.27	5.98	10.88	18.70	23.05
	2.35	6.00	10.85	18.60	22.95
	2.35	6.08	10.70	18.65	23.08
	2.33	6.01	10.77	18.50	23.01
	2.30	6.10	10.89	18.69	22.90
平均值	2.31	6.03	10.81	18.62	23.00
s	0.032	0.047	0.073	0.074	0.076

A.3 一致性和离群值的检查

A.3.1 试验室内数据的格拉布斯检验

在柯克伦检验之前,为防止一个试验室内较高的变异来自某个测试结果,对各试验室内每个水平的数据分别进行格拉布斯检验。

表 A.1 各实验室内的格拉布斯检验

实验室编号	G 值	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
1	G _{max}	1.330	1.108	1.468	1.126	1.130
	G _{min}	1.209	1.278	1.273	1.648	1.589
2	G _{max}	1.896	1.792	1.501	1.547	1.406
	G _{min}	1.713	1.565	2.004	1.421	1.395
3	G _{max}	1.039	1.323	1.029	1.455	1.331
	G _{min}	1.039	1.673	1.905	1.455	1.542
4	G _{max}	1.732	1.877	1.381	1.414	1.304
	G _{min}	0.866	1.277	1.640	1.061	1.600
5	G _{max}	0.892	1.114	1.533	1.272	1.633
	G _{min}	1.839	1.857	1.441	1.399	0.976
6	G _{max}	1.192	1.492	1.061	1.082	1.254
	G _{min}	1.280	1.066	1.552	1.623	1.366

$$G_{n,m}=2.139; G_{n,m}=2.020(n=7)$$

可以得到：各家实验室内每个水平的数据均通过格拉布斯检验，未发现异常值。

A.3.2 柯克伦检验

表 A.3 柯克伦检验

	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
S _{max}	0.061	0.091	0.095	0.12	0.12
S _{max} 来源实验室	2	2	2	2	3
C	0.4837	0.4694	0.2788	0.3659	0.3253
C 临界值	0.4866 (1%)、0.4184 (5%) (其中 n=7, p=6)				

柯克伦检验显示，水平 1 和水平 2 出现歧离值，可以保留继续参加后续计算。

A.3.3 格拉布斯检验

对实验室间的平均值进行格拉布斯检验，实验数据见表 A.4。

表 A.4 格拉布斯检验

统计量	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
均值的平均值	2.35	6.07	10.75	18.60	23.11
均值的标准差	0.050	0.064	0.14	0.095	0.12
最大均值	2.41	6.13	10.90	18.75	23.27
最小均值	2.30	5.97	10.51	18.46	22.96
G _{max}	1.216	1.013	1.061	1.568	1.307
G _{min}	1.064	1.614	1.688	1.508	1.217
G 临界值	实验室数 p=6 时，G 临界值：上 1%点，1.973；上 5%点，1.887				

格拉布斯检验显示，无离群值。

A.4 S_s、S_R、R 与 r 的计算

表 5 精密度计算

总平均值	水平1	水平2	水平3	水平4	水平5
	2.35	6.07	10.75	18.60	23.11
T1	98.72	254.91	451.54	781.29	970.51
T2	232.13	1547.27	4855.19	14533.99	22426.47
T3	42.00	42.00	42.00	42.00	42.00
T4	294.00	294.00	294.00	294.00	294.00
T5	0.05	0.11	0.19	0.24	0.24
s _s ²	0.00127	0.00293	0.00539	0.00664	0.00676
s _L ²	0.00233	0.00370	0.0194	0.0081	0.0140
s _R ²	0.00360	0.00663	0.02474	0.01476	0.02074
s _r	0.0356	0.0542	0.0734	0.0815	0.0822
s _R	0.0600	0.0814	0.157	0.121	0.144
r	0.101	0.153	0.208	0.231	0.233
R	0.170	0.230	0.445	0.344	0.408

附件 B 验证报告

附件 B.1 湖南柿竹园有色金属有限责任公司

根据全国有色金属标准化技术委员会任务落实会上的安排,湖南柿竹园有色金属有限责任公司负责验证由北矿检测技术股份有限公司起草的标准《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》,主要干基体干扰、精密度条件试验均做了验证实验,。验证情况报告如下:

B.1.1 干扰试验

钨钼铋锡多金属矿样品基体复杂,共存元素主要有钨、钼、铋、硫、铁、锰、镁等,另外还含有少量砷、铜、锌等元素。根据矿石矿物溶出特性,主要考察铁、锰、镁等元素对碳酸钙含量测定的影响。

分别测定五类钨钼铋锡多金属矿中铁、锰、镁总含量与经乙酸浸取过滤液中铁、锰、镁含量,实验数据见下表。

表 B.1.1 钨钼铋锡多金属矿中铁、锰、镁的分项含量

样品名称	各分项含量	Fe/%	Mn/%	Mg/%
钨钼铋锡多金属矿 1#	总含量	6.36	0.76	0.69
	浸取液含量	0.10	0.16	0.042
钨钼铋锡多金属矿 2#	总含量	5.90	0.76	0.66
	浸取液含量	0.10	0.24	0.044
钨钼铋锡多金属矿 3#	总含量	7.45	0.68	0.63
	浸取液含量	0.077	0.068	0.026
钨钼铋锡多金属矿 4#	总含量	0.18	0.0090	0.013
	浸取液含量	0.088	<0.005	0.0090
钨钼铋锡多金属矿 5#	总含量	0.18	0.010	0.027
	浸取液含量	0.076	<0.005	0.013

由上表数据可以看到,经本实验步骤处理后,待测试液的铁、锰、镁含量均较低,试料中铁、锰、镁的溶出率极低。

结合铁、锰、镁元素的含量范围上限及其最大溶出量,根据本方法取样量计算待测液中铁、锰、镁元素,确定最大干扰量数据见下表。

表 B.1.2 干扰元素上限及测定液中最大干扰量

干扰元素	最大溶出量/%	测定液中元素量/mg	最大干扰值
Fe	0.18	0.90	1.35
Mn	0.24	1.20	1.80
Mg	0.044	0.22	0.33

B.1.2.1 单元素干扰

移取碳酸钙 10.01 mg、50.04 mg 和 125.10 mg 各三组,按下表分别加入单元素的最大量,测定结果见下表。

表 B. 1. 3 单元素干扰实验测定结果

碳酸钙加入量/mg	元素及浓度/mg	碳酸钙测定量/mg	回收率/%
10.01	Fe 1.35	9.94	99.4
	Mn 1.80	10.04	100.2
	Mg 0.33	10.02	100.1
50.04	Fe 1.35	50.87	101.66
	Mn 1.80	49.94	99.80
	Mg 0.33	50.06	100.00
125.10	Fe 1.35	124.58	99.58
	Mn 1.80	125.43	100.26
	Mg 0.33	126.01	100.72

实验结果表明：上述单元素最大量对碳酸钙的测定基本没有干扰。

B. 1. 2. 2 混合元素干扰

移取碳酸钙10.01 mg、50.04 mg和125.10 mg各一组，按下表分别加入混合元素的最大量，测定结果见表B.1.4。

表 B. 1. 4 混合元素干扰实验测定结果

碳酸钙加入量/mg	共存元素及浓度/mg	碳酸钙测定量/mg	回收率/%
10.01	Fe 1.35、Mn 1.80、Mg 0.33	9.94	99.30
50.04	Fe 1.35、Mn 1.80、Mg 0.33	51.02	102.3
125.10	Fe 1.35、Mn 1.80、Mg 0.33	126.12	100.8

实验结果表明：上述混合共存元素最大量对碳酸钙的测定基本没有干扰。

B. 1. 3 精密度试验

选取五个钨钼铋锡多金属矿样品，进行7次独立测定，测定结果见表B.1.5。

表 B. 1. 5 试样分析结果

	1#	2#	3#	4#	5#
1	2.50	5.79	10.48	18.21	22.91
2	2.43	5.85	10.52	18.33	23.14
3	2.36	5.92	10.36	18.27	23.14
4	2.39	5.96	10.54	18.36	23.01
5	2.42	6.05	10.46	18.36	23.05
6	2.46	6.02	10.55	18.34	23.06
7	2.32	6.10	10.67	18.45	23.16
8	2.36	5.87	10.55	18.46	22.91
9	2.39	5.94	10.52	18.59	22.96

10	2.41	5.90	10.66	18.65	22.98
11	2.42	5.88	10.60	18.66	23.06
平均值	2.41	5.93	10.54	18.43	23.03
标准偏差	0.04987	0.09234	0.08844	0.15161	0.08925
RSD/%	2.07	1.56	0.84	0.82	0.39

该方法重复性较好，RSD在2.07%~0.39%之间，精密度较好。

B.1.4 回收率试验

分别称取钨钼铋锡多金属矿2#试样0.5000 g各四组，按下表依次加入一定量碳酸钙，按照上述实验步骤操作，分析结果见表B.1.6。

表 B.1.6 加标回收试验分析结果

样品名称	试样量/g	碳酸钙加入量/mg	测得量/mg	回收率/%
钨钼铋锡多金属矿2#	0.5000	--	30.40	--
	0.5000	16.00	45.78	97.89
	0.5000	31.60	63.43	104.8
	0.5000	60.80	91.84	100.9

由上表可见，加标回收率在97.89 %~104.8 %之间，表明该方法的回收效果较好。

结论

由以上实验结果可以看出，采用稀乙酸浸取，Na₂EDTA滴定法分段测定钨钼铋锡多金属矿中碳酸钙含量的方法，方法精密度在2.07%~0.39%之间，方法加标回收率在98.81 %~105.2 %之间，操作方法简便，数据准确度较高，重现性好，能满足钨钼铋锡多金属矿中以碳酸钙计碳酸盐含量的测定需求。

附件 B.2 长沙矿冶院检测技术有限公司

根据全国有色金属标准化技术委员会任务落实会上的安排,长沙矿冶院检测技术有限公司负责验证由北矿检测技术股份有限公司起草的标准《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》,我司针对浸取条件、乙酸用量、浸取温度、干基体干扰等条件试验均做了验证实验,并开展了加标回收、精密度等试验,对方法全过程进行了验证。验证情况报告如下:

B.2 结果与讨论

B.2.1 浸取条件

钨钼铋锡多金属矿主要是白钨矿、黑钨矿、辉钼矿、辉铋矿、锡石,伴生萤石、方解石、石英、磁/赤铁矿等主要矿物,及少量钙铁榴石、钙铝榴石等次要矿物。其中碳酸盐矿物只有方解石。

此类试料中碳酸钙含量范围 2%~25%、氟化钙含量范围 9%~40%,选用稀乙酸浸取,测定浸取液中钙含量得到试料中碳酸钙含量。

消解条件主要探讨试料的取样量、乙酸用量、乙酸浓度、浸取温度对碳酸钙测定的影响。

B.2.1.1 乙酸用量

使用基准碳酸钙 ($w_{\text{CaCO}_3} \geq 99.99\%$) 和萤石标准样品 GBW(E)070104 (其中 CaF_2 : 94.81%、 CaCO_3 : 0.99%) 合成试样。

以钨钼铋锡多金属矿 3# 中 CaCO_3 和 CaF_2 含量比为例,设计相当于称样量: 0.25 g、0.50 g、1.00 g 的模拟样品。按下表称取基准碳酸钙和萤石标准样品 GBW(E)070104,分别加入不同量乙酸 (1+9)。按照试验操作,测定浸取液中 CaCO_3 含量,计算其回收率。实验数据见表 B.2.1。

表 B.2.1 不同用量乙酸浸取合成试样中 CaCO_3 实验数据

序号	相当于称样量/g	基准 CaCO_3 量/g	GBW(E)070104 量/g	乙酸量/mL	理论 CaCO_3 /mg	测定 CaCO_3 /mg	回收率/%
1	0.25	0.0258	0.0502	2	26.29	26.02	98.96
2		0.0255	0.0503	5	26.00	25.98	99.94
3		0.0256	0.0501	10	26.09	26.01	99.68
4		0.0259	0.0502	15	26.39	26.78	101.46
5		0.0250	0.0508	20	25.50	26	101.96
6	0.50	0.0503	0.1003	2	51.29	51.08	99.59
7		0.0500	0.1005	5	50.99	50.78	99.59
8		0.0501	0.1003	10	51.09	51.26	100.34
9		0.0503	0.1006	15	51.29	51.41	100.23
10		0.0508	0.1001	20	51.79	52.66	101.69
11	1.00	0.1006	0.2000	2	102.57	102.04	99.48

12		0.1008	0.2009	5	102.78	102.12	99.36
13		0.1004	0.2008	10	102.38	102.36	99.98
14		0.1002	0.2008	15	102.18	102.1	99.92
15		0.1009	0.2003	20	102.87	103.15	100.27

由上表可以看出：（1）相当于称样量“0.25 g”，随着乙酸（1+9）量增加，碳酸钙回收率有明显增长。（2）当相当于称样量与乙酸量比例为0.25 g:5 mL、0.50 g:10 mL、1.00 g:20 mL时，其回收率均明显优于其他比例。（3）若乙酸量不足时，碳酸钙测定值会明显低于理论值。

由上表可以得到：（1）相当于称样量“0.25 g”，不同量乙酸（1+9）对碳酸钙测定值影响明显；（2）“0.50 g”和“1.00 g”乙酸量为10 mL~15 mL，实验数据最佳。

钨钼铋锡多金属矿 3#加入不同量乙酸（1+9），按照试验操作，测定CaCO₃含量。实验结果见表B.2.2。

表 B. 2. 2 样品 3#不同乙酸量浸取实验数据

序号	称样量/g	乙酸量/mL	测得 CaCO ₃ /%
1	0.0510	5	9.79
2	0.5031	10	10.80
3	0.5008	15	10.86
4	1.0012	5	9.68
5	1.0026	10	10.78
6	1.0028	15	10.64

由上表可以得到：（1）当乙酸用量为10 mL时，测得实验数据稳定。（2）当取样量0.50 g和1.00 g时，乙酸在10 mL及其以上加入量，碳酸钙含量变化不显著，当乙酸用量在10 mL~15 mL时实验数据稳定性好。

综合表2和表3得到乙酸（1+9）最佳用量是10 mL。

B. 2. 1. 2 不同浓度乙酸浸取

称取钨钼铋锡多金属矿 3#0.25 g、0.50 g、1.00 g，加入不同浓度的乙酸10 mL。按照试验操作，测得CaCO₃含量，实验数据见表B.2.3。

表 B. 2. 3 不同浓度乙酸浸取钨钼铋锡多金属矿 3#实验数据

序号	称样量/g (均精确至 0.0001)	乙酸浓度/v ₁ +v ₂	测得 CaCO ₃ /%
1	0.25	2+98	10.72
2		5+95	11.07
3		1+9	10.62
4		15+85	11.35
5		2+8	10.98
6	0.50	2+98	9.78
7		5+95	10.49
8		8+92	10.48

9	1.00	1+9	10.76
10		15+85	10.51
11		2+8	10.70
12		2+98	7.94
13		5+95	10.07
14		1+9	10.75
15		15+85	11.27
16		2+8	10.88

由上表可以得到：（1）钨钼铋锡多金属矿3#使用不同浓度乙酸浸取，当乙酸（2+98）时样品中碳酸钙浸取不完全；（2）当乙酸（1+9）时，测得碳酸钙含量的数据趋于稳定；（3）当乙酸（1+9）和乙酸（2+8）时，碳酸钙含量的变化不明显。故浓度选择为乙酸（1+9）。

综上，根据10 mL乙酸（1+9），选择取样量为0.50 g。

B.2.1.3 试样的浸取温度

在周期性搅拌或摇动下，无论是室温或是加热，乙酸溶液均能够很好地溶解基准物质碳酸钙。当与氟化钙同时存在时，主要讨论室温、90 °C、150 °C浸取温度对碳酸钙的浸取情况。

按下表合成12份碳酸钙和氟化钙样品，加入10 mL乙酸（1+9），按下表的浸取温度进行操作，实验数据见表B.2.4。

表 B.2.4 不同浸取温度测定合成样品中碳酸钙含量

测定碳酸钙含量/mg	浸取温度		
	室温 (25 °C ± 5 °C)	90 °C	150 °C
50 mg 碳酸钙+20 mg 氟化钙	50.22	50.26	50.69
50 mg 碳酸钙+50 mg 氟化钙	50.08	50.28	53.98
50 mg 碳酸钙+60 mg 氟化钙	50.13	50.15	52.66
50 mg 碳酸钙+100 mg 氟化钙	50.01	50.56	53.88

由上表可以得到，室温下稀乙酸能够很好浸取合成样品中碳酸钙；随着浸取温度的升高，氟化钙中少量的钙溶出量随之增加。

称取钨钼铋锡多金属矿2#和3#试料各6份，加入10 mL乙酸（1+9），按下表的浸取温度进行操作；滴定浸取后的试液，以随同空白做基体试液配制标准曲线，分别采用氟离子选择电极仪测氟含量、电感耦合等离子体原子吸收光谱仪测定硅含量，实验数据见表B.2.5。

表 B.2.5 不同浸取温度测定合成样品中碳酸钙含量

样品名称	项目/%	浸取温度		
		室温 (25 °C ± 5 °C)	90 °C	150 °C
钨钼铋锡多金属矿2#	CaCO ₃	6.07	6.12	6.16
	F	0.006	0.012	0.016

	Si	0.028	0.056	0.102
钨钼铋锡多金属矿3#	CaCO ₃	10.69	10.73	10.86
	F	0.060	0.083	0.96
	Si	0.099	0.19	0.24

由上表可以得到，两类钨钼铋锡多金属矿试料中的碳酸盐、氟和硅随着浸取温度的增加，进入到浸取液量也随之增加。

故本实验浸取温度选择室温。

B.2.2 干扰试验

钨钼铋锡多金属矿样品基体复杂，共存元素主要有钨、钼、铋、硫、铁、锰、镁等，另外还含有少量砷、铜、锌等元素。根据矿石矿物溶出特性，主要考察铁、锰、镁等元素对碳酸钙含量测定的影响。

分别测定五类钨钼铋锡多金属矿中铁、锰、镁总含量与经乙酸浸取过滤液中铁、锰、镁含量，实验数据见表B.2.6。

表 B.2.6 钨钼铋锡多金属矿中铁、锰、镁的分项含量

样品名称	各分项含量	Fe/%	Mn/%	Mg/%
钨钼铋锡多金属矿1#	总含量	6.36	0.76	0.69
	浸取液含量	0.11	0.10	0.022
钨钼铋锡多金属矿2#	总含量	5.90	0.76	0.66
	浸取液含量	0.09	0.059	0.036
钨钼铋锡多金属矿3#	总含量	7.45	0.68	0.63
	浸取液含量	0.089	0.042	0.018
钨钼铋锡多金属矿4#	总含量	0.18	0.0090	0.013
	浸取液含量	0.025	<0.005	0.0059
钨钼铋锡多金属矿5#	总含量	0.18	0.010	0.027
	浸取液含量	0.063	<0.005	0.012

由上表数据可以看到，经本实验步骤处理后，待测试液的铁、锰、镁含量均较低，试料中铁、锰、镁的溶出率极低。

结合铁、锰、镁元素的含量范围上限及其最大溶出量，根据本方法取样量计算待测液中铁、锰、镁元素，确定最大干扰量数据见表B.2.7。

表 B.2.7 干扰元素上限及测定液中最大干扰量

干扰元素	最大溶出量/%	测定液中元素量/mg	最大干扰值
Fe	0.11	0.90	1.35
Mn	0.10	1.20	1.80
Mg	0.036	0.22	0.33

B.2.2.1 单元素干扰

移取碳酸钙10.01 mg、50.04 mg和125.10 mg各三组，按下表分别加入单元素的最大量，测定结果见表B.2.8。

表 B. 2. 8 单元素干扰实验测定结果

碳酸钙加入量/mg	元素及浓度/mg	碳酸钙测定量/mg	回收率/%
10.01	Fe 1.35	9.99	99.80
	Mn 1.80	10.06	100.50
	Mg 0.33	10.11	101.00
50.04	Fe 1.35	50.01	99.94
	Mn 1.80	50.08	100.08
	Mg 0.33	50.03	99.98
125.10	Fe 1.35	125.16	100.05
	Mn 1.80	125.05	99.96
	Mg 0.33	125	99.92

实验结果表明：上述单元素最大量对碳酸钙的测定基本没有干扰。

B. 2. 2. 2 混合元素干扰

移取碳酸钙10.01 mg、50.04 mg和125.10 mg各一组，按下表分别加入混合元素的最大量，测定结果见表B.2.9。

表 B. 2. 9 混合元素干扰实验测定结果

碳酸钙加入量/mg	共存元素及浓度/mg	碳酸钙测定量/mg	回收率/%
10.01	Fe 1.35、Mn 1.80、Mg 0.33	10.08	100.70
50.04	Fe 1.35、Mn 1.80、Mg 0.33	50.11	100.14
125.10	Fe 1.35、Mn 1.80、Mg 0.33	125.09	99.99

实验结果表明：上述混合共存元素最大量对碳酸钙的测定基本没有干扰。

B. 2. 3 精密度试验

选取五个钨钼铋锡多金属矿样品，进行7次独立测定，测定结果见表B.2.10。

表 B. 2. 10 试样分析结果

样品编号	测定数据/%							平均值/%	RSD/%
	1	2	3	4	5	6	7		
钨钼铋锡多金属矿 1#	2.42	2.38	2.44	2.44	2.38	2.43	2.38	2.41	1.20
钨钼铋锡多金属矿 2#	6.14	6.14	6.18	6.16	6.13	6.07	6.10	6.13	0.60
钨钼铋锡多金属矿 3#	10.64	10.75	10.69	10.67	10.53	10.68	10.75	10.67	0.70
钨钼铋锡多金属矿 4#	18.62	18.59	18.68	18.66	18.63	18.56	18.60	18.62	0.22
钨钼铋锡多金属矿 5#	23.22	23.42	23.33	23.36	23.28	23.17	23.09	23.27	0.49

该方法重复性较好，RSD在0.22%~1.20%之间，精密度较好。

B. 2. 4 回收率试验

分别称取钨钼铋锡多金属矿2#试样0.5000 g各四组，按下表依次加入一定量碳酸钙，按照上述实验步骤操作，分析结果见表B.2.11。

表 B. 2. 11 加标回收试验分析结果

样品名称	试样量/g	碳酸钙加入量/mg	测得量/mg	回收率/%
钨钼铋锡多金属矿2#	0.5000	--	30.40	--
	0.5000	16.00	46.28	99.25
	0.5000	31.60	63.35	104.27
	0.5000	60.80	91.51	100.51

由上表可见，加标回收率在99.25 %~104.27%之间，表明该方法的回收效果较好。

实验结论

由以上实验结果可以看出，采用稀乙酸浸取， Na_2EDTA 滴定法分段测定钨钼铋锡多金属矿中碳酸钙含量的方法，方法精密度在0.22%~1.20%之间，方法加标回收率在99.25%~104.27%之间，操作方法简便，数据准确度较高，重现性好，能满足钨钼铋锡多金属矿中以碳酸钙计碳酸盐含量的测定需求。

附件 B.3 中国检验认证集团广东有限公司

根据全国有色金属标准化技术委员会任务落实会上的安排,中国检验认证集团广东有限公司负责验证由北矿检测技术股份有限公司起草的标准《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》,对浸取条件、乙酸用量、浸取温度、干基体干扰等条件试验均做了验证实验,并开展了加标回收、精密度等试验,对方法全过程进行了验证。验证情况报告如下:

B.3.1 浸取条件

钨钼铋锡多金属矿主要是白钨矿、黑钨矿、辉钼矿、辉铋矿、锡石,伴生萤石、方解石、石英、磁/赤铁矿等主要矿物,及少量钙铁榴石、钙铝榴石等次要矿物。其中碳酸盐矿物只有方解石。

此类试料中碳酸钙含量范围2%~25%、氟化钙含量范围9%~40%,选用稀乙酸浸取,测定浸取液中钙含量得到试料中碳酸钙含量。

消解条件主要探讨试料的取样量、乙酸用量、乙酸浓度、浸取温度对碳酸钙测定的影响。

B.3.1.1 乙酸用量及称样量的选择

使用基准碳酸钙($w_{\text{CaCO}_3} \geq 99.99\%$)和萤石标准样品GBW(E)07063(其中 CaF_2 : 96.31%、 CaCO_3 : 0.17%)合成试样。

以钨钼铋锡多金属矿3#中 CaCO_3 (约10.85%)和 CaF_2 (约19.30%)含量为例,设计相当于称样量:0.25 g、0.50 g、1.00 g的模拟样品。按下表称取基准碳酸钙和萤石标准样品GBW(E)07063,分别加入不同量乙酸(1+9)。按照试验操作,测定浸取液中 CaCO_3 含量,计算其回收率。实验数据见表B.3.1。

表 B.3.1 不同用量乙酸浸取合成试样中 CaCO_3 实验数据

序号	相当于称样量/g	基准 CaCO_3 量/g	GBW(E)0701 04 量/g	乙酸量 /mL	理论 CaCO_3 /mg	测定 CaCO_3 /mg	回收率/%
1	0.25	0.0270	0.0501	2	27.09	26.89	99.28
2		0.0270	0.0501	5	27.09	27.05	99.87
3		0.0270	0.0501	10	27.09	27.15	100.24
4		0.0270	0.0501	15	27.09	26.89	99.28
5		0.0270	0.0501	20	27.09	27.43	101.27
6	0.50	0.0540	0.1002	2	54.17	54.01	99.70
7		0.0540	0.1002	5	54.17	53.96	99.61
8		0.0540	0.1002	10	54.17	53.85	99.41
9		0.0540	0.1002	15	54.17	53.45	98.67
10		0.0540	0.1002	20	54.17	54.78	101.13
11	1.00	0.1080	0.2004	2	108.34	108.34	100.00
12		0.1080	0.2004	5	108.34	109.54	101.11
13		0.1080	0.2004	10	108.34	108.13	99.81

14		0.1080	0.2004	15	108.34	108.85	100.47
15		0.1080	0.2004	20	108.34	109.12	100.72

由上表可以看出当乙酸的用量通过理论计算能够跟合成样品中的碳酸钙完全发生反应时碳酸钙的回收率介于 98.46%~100.89% 之间，氟化钙的回收率介于 98.76%~102.03%，当称样量为 0.25g，0.5g 和 1.0g 时乙酸用量 5ml，10ml，20ml 碳酸钙和氟化钙的回收率没有明显差异，考虑到实验的可操作性以及标准滴定液的浓度，取称样量为 0.5g，乙酸的用量为 10ml，此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

按照上述实验结论，对实际样品 3# 中的碳酸钙含量进行测定，并进行加标回收实验，称样量为 0.5g，乙酸用量为 10ml（10% 乙酸含量），每份样品中加入 55mg 碳酸钙基准物质，实验数据，见表 B.3.2。

表 B.3.2 样品 3# 不同乙酸量浸取实验数据

序号	称样量/g	乙酸量/mL	测得 CaCO ₃ /%	回收率%
1	0.5001	10	10.78	101.65
2	0.5003	10	10.82	102.00
3	0.5004	10	10.85	99.43
4	0.5006	10	10.76	99.44
5	0.5007	10	10.80	103.92
6	0.5008	10	10.83	103.17
7	0.5009	10	10.88	99.93

由表 3 可以得到 3# 样品中碳酸钙的平均含量为 10.82%，标准偏差为 0.041，相对标准偏差为 0.38%。

综上，样品的称样量为 0.5g，乙酸的用量为 10ml（10% 乙酸溶液），此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.1.2 不同浓度乙酸浸取

由前述实验得到样品的称样量为 0.5g，乙酸的用量为 10ml（10% 乙酸溶液）。以此为条件，固定称样量为 0.5g，乙酸用量为 10ml，验证不同浓度的乙酸对碳酸钙分析结果的影响。实验设计及结果如表 B.3.3。

表 B.3.3 不同浓度乙酸浸取钨钼铋锡多金属矿 3# 实验数据

序号	称样量/g (均精确至 0.0001)	乙酸浓度/V ₁ +V ₂	测得 CaCO ₃ /%	浸出液中 F /%
2	0.5000	5+95	10.74	0.067
3		8+92	10.84	0.052
4		10+90	10.83	0.042
5		15+85	10.88	0.045
6		20+80	11.02	0.046

由上表可知在乙酸的浓度为（8+92）、（10+90）、（15+85）时碳酸钙的测定结果趋于稳定，浸出液中氟离子的浓度在乙酸浓度为（10+90）时含量最低，又鉴于实

验的可操作性，最终选定乙酸的浓度为（10+90）即采用密度为 $\rho=1.05\text{ g/mL}$ 的乙酸配置成体积比为10:90的溶液使用。

综上，选取乙酸的浓度为（10+90），此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.1.3 试样的浸取温度

绝大部分的物质的溶解量会随之温度的升高而增加，因此在选定称样量为0.5g，乙酸用量为10ml（10+90）的条件下，验证实验温度对碳酸钙测定结果的影响。实验采用3#样品为验证样品进行3平行实验，实验设计及结果见表B.3.4。

表 B.3.4 不同浸取温度对 3#中碳酸钙测定值的影响

浸取温度					
室温 (25 °C ± 5 °C)		90 °C		150 °C	
碳酸钙%	F %	碳酸钙%	F %	碳酸钙%	F %
10.83	0.042	11.05	0.125	11.45	0.283
10.81	0.043	10.98	0.122	11.39	0.278
10.85	0.043	10.97	0.120	11.42	0.277

由上表可以得到，随着温度的升高碳酸钙的结果升高，同时浸出液中氟的含量也会升高，由此可以得出随着温度的升高部分氟化钙溶解，因此导致碳酸钙的含量升高，由此得出实验温度为室温，），此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.2 干扰试验

钨钼铋锡多金属矿样品基体复杂，共存元素主要有钨、钼、铋、硫、铁、锰、镁等，另外还含有少量砷、铜、锌等元素。根据矿石矿物溶出特性，主要考察铁、锰、镁等元素对碳酸钙含量测定的影响。

分别测定五类钨钼铋锡多金属矿中铁、锰、镁总含量与经乙酸浸取过滤液中铁、锰、镁含量，实验数据见表B.3.5。

表 B.3.5 钨钼铋锡多金属矿中铁、锰、镁的分项含量

样品名称	各分项含量	Fe/%	Mn/%	Mg/%
钨钼铋锡多金属矿 1#	总含量	6.36	0.76	0.69
	浸取液含量	0.10	0.16	0.042
钨钼铋锡多金属矿 2#	总含量	5.90	0.76	0.66
	浸取液含量	0.10	0.24	0.044
钨钼铋锡多金属矿 3#	总含量	7.45	0.68	0.63
	浸取液含量	0.077	0.068	0.026
钨钼铋锡多金属矿 4#	总含量	0.18	0.0090	0.013
	浸取液含量	0.088	<0.005	0.0090
钨钼铋锡多金属矿 5#	总含量	0.18	0.010	0.027
	浸取液含量	0.076	<0.005	0.013

根据北矿检测技术股份有限公司对钨钼铋锡矿中各元素含量的统计0.1%~0.5%钨、0.03%~0.2%钼、0.05%~0.2%铋、0.8%~5%硫、1.2%~8.5%铁、0.5%~1.2%锰、0.1%~0.8%镁，以及各元素的溶解度，并由表7实验数据可以得出钨钼铋锡矿中的杂质元素在溶解量达到一定数值后不会因为其含量的增加而增加浸出液中杂质元素的含量。

1#~5#样品中杂质元素的溶出量按照起草方测定的浸出液中铁、锰、镁的数据以及各杂质元素的统计含量进行干扰试验设计。

表 B. 3. 6 干扰元素上限及测定液中最大干扰量

干扰元素	统计样品中杂质最大含量/%	1#~5#样品中最大溶出量/mg	1#~5#样品中最大溶出量时样品中杂质元素的含量/%	按0.5g称样量,最大干扰设定值/mg
Fe	8.5	0.10	6.36/5.90	1.35
Mn	1.2	0.24	0.76	1.80
Mg	0.8	0.044	0.66	0.33
W	0.5	-	-	2.5
Mo	0.2	-	-	1.0
Bi	0.2	-	-	1.0

B. 3. 2. 1 单元素干扰

称取碳酸钙0.0100g、0.0500g和0.1251g各三组，按下表分别加入单元素的最大量，测定结果见表B.3.7。

表 B. 3. 7 单元素干扰实验测定结果

碳酸钙加入量/g	元素及浓度/mg	碳酸钙测定量/mg	回收率/%
0.1000	Fe 1.35	0.0998	99.8
	Mn 1.80	0.1000	100.0
	Mg 0.33	0.1002	100.2
	W 2.5	0.0996	99.60
	Mo 1.0	0.0992	99.20
	Bi 1.0	0.0999	99.9
0.0500	Fe 1.35	0.0506	101.2
	Mn 1.80	0.0503	100.6
	Mg 0.33	0.0499	99.8
	W 2.5	0.0496	99.20
	Mo 1.0	0.0495	99.0
	Bi 1.0	0.0506	101.2
1.251	Fe 1.35	1.249	99.92
	Mn 1.80	1.257	100.5
	Mg 0.33	1.292	103.3
	W 2.5	1.244	99.44
	Mo 1.0	1.253	100.16
	Bi 1.0	1.265	101.12

实验结果表明：单一元素对钨钼铋锡矿中碳酸钙的测定的影响不显著。

B.3.2.2 混合元素干扰

移取碳酸钙10.01 mg、50.04 mg和125.10 mg各一组，按下表分别加入混合元素的最大量，测定结果见表B.3.8。

表 B.3.8 混合元素干扰实验测定结果

碳酸钙加入量/g	共存元素及浓度/mg	碳酸钙测定量/mg	回收率/%
0.0100	Fe 1.35、Mn 1.80、Mg 0.33、W 2.5、Mo 1.0 、Bi 1.0	0.1023	102.3
0.0500		0.0516	103.2
1.251		1.275	101.92

实验结果表明：多杂质元素共存对钨钼铋锡矿中碳酸钙的测定影响不显著。

由2.1及2.2实验可以得出，Fe、Mn、Mg、W、Mo、Bi以目前统计的最大量来看对钨钼铋锡矿中碳酸钙的测定的影响不显著，影响可以忽略不计，此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.3 精密度试验

选取五个钨钼铋锡多金属矿样品，进行7次独立测定，测定结果见表B.3.9。

表 B.3.9 试样分析结果

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#
测定结果 (%)	2.32	6.14	10.85	18.50	23.10
	2.31	6.13	10.83	18.56	23.12
	2.34	6.11	10.90	18.52	23.08
	2.32	6.13	10.88	18.62	23.11
	2.31	6.17	10.85	18.64	23.14
	2.31	6.14	10.80	18.58	23.13
	2.33	6.12	10.87	18.50	23.15
平均值 (%)	2.32	6.13	10.851	18.56	23.12
标准偏差	0.012	0.019	0.033	0.057	0.024
RSD (%)	0.51	0.31	0.31	0.31	0.11

试验结果表明：结果精密度好，此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

B.3.4 回收率试验

分别称取钨钼铋锡多金属矿2#试样0.5000 g各四组，按下表依次加入一定量碳酸钙，按照上述实验步骤操作，分析结果见表B.3.10。

表 B. 3. 10 加标回收试验分析结果

样品名称	试样量/g	碳酸钙加入量/g	测得量/mg	回收率/%
钨钼铋锡多金属矿2#	0.5000	--	30.65	--
	0.5000	0.0150	46.12	103.13
	0.5000	0.0300	61.00	101.17
	0.5000	0.0600	93.01	103.93

由上表可见，加标回收率在101.13%~103.93%之间，表明该方法回收率良好，干扰小，此结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

三 实验结论

由以上实验结果可以看出，采用稀乙酸浸取， Na_2EDTA 滴定法分段测定钨钼铋锡多金属矿中碳酸钙含量的方法，方法精密度在0.11%~0.51%之间，方法加标回收率在101.13%~103.93%之间，操作方法简便，数据准确度较高，重现性好，能满足钨钼铋锡多金属矿中以碳酸钙计碳酸盐含量的测定需求，总体实验结论与北矿检测技术股份有限公司结论一致。

