

**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**  
**(审定稿)**

**北矿检测技术股份有限公司**

**2025.03**

# 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,它是冶炼/回收钨、钼、铋、萤石、铁、硫等产品的重要原料之一。研制钨钼铋锡多金属矿系列化学分析方法,在原矿交易、工艺条件控制、金属平衡结算等方面尤显重要。

我国钨钼铋锡多金属矿分布广泛。湖南柿竹园以钨、钼、铋为主矿种,钨、铋、萤石规模之巨大,世界第一;甘肃小柳沟钼铋或钨钼铋相对富集,小柳沟钨、贵山钨钼、祁宝铜钨、世纪铜钨,储量居亚洲第三;广西珊瑚钨锡矿是我国重要的钨锡矿区;广东云浮大金山钨锡8万吨以上储量;云南个旧共生、伴生有18种有用矿产,其中铜、铅、锌、钨、银、萤石、硫、砷均有大型矿床分布;云南都龙矿区除锡、铜、钨、铅、铟外,同时还伴生有银、镓、锗、钼、金、铁、硫、砷等20余种元素。此外在新疆沙琅、陕西镇安、新疆祖鲁洪等地亦有钨锡铋的重要矿床。其他一些多金属矿,如内蒙古白音查干多金属矿,存在相当部分的萤石化和电气石化。

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、稀土类、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：杜浩、刘春峰、祝利红、张晓、陈祝炳、乔小芳、顾松、侯贵琼、李兵。

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

编号	单位	人员	分工
1	北矿检测技术股份有限公司	杜浩、刘春峰	标准起草、资料收集、标准文

	(起草)		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	国标(北京)检验认证有限公司(一验)	祝利红、张晓	参与标准起草、提供相关的验证数据
4	中国有色桂林矿产地质研究院有限公司(一验)	陈祝炳、乔小芳	参与标准起草、提供相关的验证数据
5	昆明冶金研究院有限公司 (二验)	顾松	精密度验证,对标准文本提出修改意见和建议
6	湖南柿竹园有色金属有限责任公司 郴州钨制品分公司(二验)	侯贵琼、李兵	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 预研阶段

2021年10月~2023年10月,北矿检测技术股份有限公司以网络和现场调研等方式,分别对湖南柿竹园、陕西镇安、甘肃小柳沟、新疆沙琅、新疆祖鲁洪、内蒙古白音查干等地调研钨钼铋锡多金属矿当前和预期的检测需求,对铋、锡含量的测定方法进行技术探讨和试验方案设计。

#### 2 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。

#### 3 起草阶段

##### 3.1 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。

### 3.2 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、盐酸载流浓度、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。

### 3.3 讨论和编制说明

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 3 部分：铋和锡含量的测定 原子荧光光谱法》讨论稿、研制报告等材料。

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，对《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》团体标准进行讨论。

2024 年 11 月 20 日~22 日在海南省海口市召开有色金属标准工作会议，对《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》团体标准进行预审。

## 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）扩大酸度试验，证明了 5%酸度是最优条件；（2）增加了不同浓度的载流试验，10%~25%的盐酸载流均可满足试验需求。本试验选择 20%盐酸作为载流浓度。（3）增加了硼氢化钾质量浓度最优点附近的浓度点，实验证明，当硼氢化钾的质量浓度为 19g/L~21g/L 时，荧光强度虽不是最大，且数据较为稳定，而火焰稳定，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 20 g/L。（4）优化补充了干扰试验，钨、钼、铁、钙、铝、锰和镁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。

增加了碱基体对试验的干扰试验，试验证明，碱基体对锡和铋的测定基本无影响。（6）扩大了仪器负高压的条件试验。（7）优化了加标回收率试验。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

11 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）优化条件试验，载流酸度从 20%调整为 5%。（2）增加了附录 B，

原子荧光光谱仪参考工作条件及有关说明。(3)标准文本中锡标准贮存溶液和铋标准贮存溶液增加市售有证标准溶液。2024年12月~2025年1月,按照预审会的建议,对预审稿、编制说明进一步修改和完善,形成审定稿。12月中旬再次收集15家非验证单位意见,形成征求意见汇总表。

#### 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 20001.4-201《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 5%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

在制定本方法时,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) 可形成氯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

加入盐酸体积/mL	1.0	3.0	5.0	8.0	10.0	13.0	15.0	18.0	20.0	23.0
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1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。

各验证单位数据见附件B, 结论与起草单位一致。

### 1.2 盐酸载流浓度选择

在不同浓度盐酸载流 (3%、5%、10%、15%、20%、25%) 情况下, 检测100ng/mL的锡和100ng/mL的铋混合溶液荧光强度。结果表明 (表3), 在以上条件下, 盐酸载流浓度对荧光强度影响很小, 即3%~25%的盐酸载流均可满足试验需求。本试验选择5%盐酸作为载流浓度。

表3 载流酸度的影响

荧光强度	载流酸度	3%	5%	10%	15%	20%	25%
	100 ng/mL铋的荧光强度		3744.6	3785.2	3750.2	3820.1	3765.3
100 ng/mL锡的荧光强度		2520.8	2513.5	2563.2	2488.1	2528.4	2490.3

各验证单位数据见附件B, 结论与起草单位一致。

### 1.3 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<sub>4</sub>和BiH<sub>3</sub>, 而过量的硼氢化钾会产生大量H<sub>2</sub>, 使SnH<sub>4</sub>和BiH<sub>3</sub>质量浓度降低。试验选择用不同质量浓度的硼氢化钾对100 ng/mL的锡和100 ng/mL的铋混合溶液进行测定, 测试结果见表4。

表4 不同硼氢化钾质量浓度测得荧光强度

荧光强度	硼氢化钾浓度	15 g/L	19g/L	20 g/L	21g/L	25 g/L
	100 ng/mL铋的荧光强度		2752.5	3480.2	3506.8	3522.6
100 ng/mL锡的荧光强度		1652.1	2410.6	2359.1	2366.8	2753.8

当硼氢化钾的质量浓度为15 g/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25 g/L时, 荧光强度最高, 但此时反应剧烈, 噪声增大; 当硼氢化钾的质量浓度为19g/L~21g/L时, 荧光强度虽不是最大, 且数据较为稳定, 而火焰稳定, 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20 g/L。

各验证单位数据见附件B, 结论与起草单位一致。

### 1.4 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铋、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5)。故选择加入5mL硫脲-抗坏血酸。

表5 硫脲-抗坏血酸混合液用量试验

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

各验证单位数据见附件B, 结论与起草单位一致。

### 1.5 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、钙、铝、锰和镁等, 故本试验分别采用20 $\mu$ g/L的锡、20 $\mu$ g/L铋混合溶液和200 $\mu$ g/L的锡、200 $\mu$ g/L铋混合溶液于100mL容量瓶中, 分别加入目标干扰元素分别进行测定。结果见表6。

表6 干扰元素的影响

干扰元素/ $\mu$ g	测得锡的浓度	测得铋的浓度	测得锡的浓度	测得铋的浓度
40W	19.3	19.8	198.2	201.1
20Mo	20.1	19.5	202.0	200.8
400 Fe	19.3	19.2	201.3	197.9
600Ca	19.8	20.2	203.2	202.3
200Al	19.9	19.6	199.9	197.8
100Mn	19.8	19.7	199.4	200.3
100Mg	19.9	20.1	198.9	199.5
40W+20Mo+400Fe+600Ca+200Al+100Mn+100Mg	19.8	19.2	198.7	198.6

由表7可知, 钨、钼、铁、钙、铝、锰和镁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。

碱基体对锡和铋的干扰, 本试验分别采用20 $\mu$ g/L的锡、20 $\mu$ g/L铋混合溶液和200 $\mu$ g/L的锡、200 $\mu$ g/L铋混合溶液于100mL容量瓶中, 分别加入0.3g钠, 结果见表7。

各验证单位数据见附件B, 结论与起草单位一致。

表7 碱基体的影响

钠/g	测得锡的浓度	测得铋的浓度	测得锡的浓度	测得铋的浓度
0.3	19.7	20.6	198.2	198.8

由表8可知, 碱基体对锡和铋的测定基本无影响。

各验证单位数据见附件B, 结论与起草单位一致。

### 1.6 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50 mL容量瓶中, 加入5 mL硫脲-抗坏血酸溶液(1.6), 2.5 mL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。

#### 1.6.1 负高压的影响

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

表8 仪器负高压的影响

负高压 (V)	240	258	262	266	280
100ng/mL 铋标液荧光强度值	2846.2	3654.5	3705.2	3755.1	4522.1
100ng/mL 锡标液荧光强度值	1845.4	2289.5	2300.2	2455.2	2755.3



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258 V。

#### 1.6.2 灯电流的影响

分别固定负高压258 V,原子化器高度8 mm、载气流量400 mL/min、屏蔽气流量1000 mL/min,分别改变铋灯、锡灯电流,测量100 ng/mL铋、锡标准溶液的荧光值,结果见表9。

表 9 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38 mA、锡灯电流为98 mA。

#### 1.6.3 载气流量的影响

固定负高压258 V、锡灯电流98 mA、铋灯电流38 mA,原子化器高度8 mm、屏蔽气流量1000 mL/min,改变载气流量,测量100 ng/mL铋、锡标准溶液的荧光值,结果见表10。

表 10 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。

#### 1.6.4 屏蔽气流量的影响

固定负高压258 V、锡灯电流98 mA、铋灯电流38 mA,原子化器高度8 mm、载气流量400 mL/min,改变屏蔽气流量,测量100 ng/mL铋、锡标准溶液的荧光值,结果见表11。

表 11 屏蔽气流量的影响

屏蔽气流量 (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800 mL/min时,铋标液的荧光值最高,因此,本实验选择屏蔽气流量为1000 mL/min。

#### 1.6.5 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12。

各验证单位数据见附件B,结论与起草单位一致。

表 12 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

### 1.7 加标回收率试验

表13 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 <sub>1</sub>	13.2	10	23.4	102.0
W <sub>1</sub>	13.4	20	33.2	99.0
B <sub>14</sub>	512.2	250	766.3	101.6
B <sub>14</sub>	514.3	500	1013.5	99.8

由表13可以看出,该方法对铋加标回收率在99.0%~102.0%之间。

表14 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 (%)
B <sub>12</sub>	40.2	20	59.6	97.0
B <sub>12</sub>	41.8	40	81.5	99.2
Sn <sub>2</sub>	455.2	250	710.3	102.0
Sn <sub>2</sub>	458.7	500	954.2	99.1

由表14可以看出,该方法对锡加标回收率在97.0%~102.0%之间。

### 1.8 精密度试验

#### Bi

样品编号	精密度数据 (%)	平均值/%	RSD/%
W1	0.0129 0.0130 0.0125 0.0132 0.0128 0.0123 0.0131	0.0128	3.84
Bi2	0.064 0.063 0.065 0.066 0.062 0.065 0.061	0.064	2.82
BY	0.12 0.12 0.11 0.13 0.12 0.11 0.13	0.12	6.80
Bi3	0.29 0.29 0.30 0.28 0.29 0.30 0.31	0.29	3.32
Bi4	0.51 0.51 0.53 0.54 0.53 0.52 0.51	0.52	2.33

#### Sn

样品编号	精密度数据 (%)	平均值/%	RSD/%
Bi2	0.036 0.040 0.044 0.042 0.038 0.043 0.042	0.041	7.05
W2	0.092 0.100 0.085 0.089 0.095 0.093 0.094	0.093	5.10
Sn1	0.22 0.21 0.22 0.20 0.23 0.20 0.24	0.22	6.89
BY	0.36 0.38 0.37 0.35 0.37 0.38 0.37	0.37	2.90
Sn2	0.43 0.46 0.47 0.49 0.47 0.46 0.45	0.46	4.04

## 三. 结论

钨钼铋锡多金属矿中的铋和锡含量采用原子荧光光谱法测定操作简便、快捷,方法准确可靠。方法测定范围为0.01%~0.5%;加标回收率铋为99.0%~102.0%,锡为97.0%~102.0%;铋的精密度在2.33%~6.80%,锡的精密度在2.90%~7.05%,此方法可靠。

### (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 30 铋精密度试验原始数据

实验室	水平	w <sub>Bi</sub> /%						
		1	2	3	4	5	6	7
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	0.0124	0.0125	0.0126	0.0128	0.0119	0.0126	0.0122
	2	0.057	0.058	0.056	0.057	0.056	0.058	0.056
	3	0.12	0.13	0.11	0.12	0.13	0.11	0.12
	4	0.26	0.27	0.28	0.29	0.27	0.27	0.28
	5	0.50	0.49	0.48	0.51	0.50	0.49	0.51
3	1	0.0136	0.0133	0.0135	0.0130	0.0134	0.0132	0.0133
	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	0.0121	0.0125	0.0129	0.0123	0.012	0.0124	0.0126
	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	0.0126	0.0128	0.0126	0.0131	0.0131	0.0128	0.0131
	2	0.063	0.062	0.063	0.062	0.064	0.063	0.062

	3	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
	4	0.31	0.30	0.30	0.30	0.31	0.31	0.31
	5	0.52	0.53	0.52	0.52	0.53	0.53	0.52
6	1	0.0126	0.0125	0.013	0.0127	0.0124	0.0126	0.0127
	2	0.063	0.062	0.063	0.061	0.062	0.065	0.061
	3	0.11	0.10	0.11	0.11	0.10	0.10	0.10
	4	0.28	0.31	0.29	0.28	0.28	0.30	0.30
	5	0.52	0.51	0.52	0.51	0.52	0.53	0.52

表 31 锡精密度试验原始数据

实验室	水平	wSn/%						
		1	2	3	4	5	6	7
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	0.052	0.052	0.051	0.052	0.054	0.053
	2	0.12	0.13	0.11	0.12	0.13	0.11	0.12
	3	0.24	0.23	0.22	0.23	0.24	0.22	0.23
	4	0.41	0.43	0.42	0.41	0.44	0.41	0.43
	5	0.46	0.46	0.47	0.48	0.45	0.47	0.46
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	0.038	0.04	0.04	0.039	0.039	0.04	0.040
	2	0.090	0.089	0.089	0.092	0.090	0.089	0.092
	3	0.24	0.23	0.23	0.23	0.24	0.23	0.23
	4	0.39	0.39	0.38	0.39	0.39	0.40	0.39
	5	0.45	0.45	0.46	0.46	0.45	0.44	0.46
6	1	0.037	0.038	0.042	0.04	0.041	0.039	0.039
	2	0.089	0.088	0.094	0.096	0.093	0.092	0.093
	3	0.22	0.22	0.21	0.21	0.22	0.22	0.20
	4	0.36	0.37	0.35	0.35	0.40	0.38	0.35
	5	0.45	0.47	0.47	0.45	0.46	0.45	0.45

表 32 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 (1)	湖南柿竹园有色金属有限责任公司 (2)	国标 (北京) 检验认证有限公司 (3)	中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 (4)	昆明冶金研究院有限公司 (5)	湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司 (6)
	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	0.013
水平2	0.064	0.057	0.064	0.063	0.063	0.063
水平3	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.11
水平4	0.29	0.27	0.28	0.28	0.30	0.29
水平5	0.52	0.50	0.57	0.54	0.52	0.52

表 33 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	0.052	0.046	0.054	0.039	0.040
水平2	0.093	0.122	0.096	0.12	0.090	0.095
水平3	0.22	0.23	0.19	0.24	0.23	0.21
水平4	0.37	0.42	0.37	0.42	0.38	0.37

水平5	0.46	0.46	0.40	0.48	0.45	0.46
-----	------	------	------	------	------	------

表 34 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	1.8
水平2	2.8	1.7	0.5	4.8	1.2	3.1
水平3	6.8	6.5	3.8	4.6	1.5	6.6
水平4	3.3	3.8	1.7	4.0	1.3	4.2
水平5	2.3	2.1	3.1	4.1	0.8	2.3

表 35 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	2.0	5.8
水平2	5.7	6.2	1.6	4.3	1.5	5.7
水平3	6.9	4.3	4.0	3.4	1.3	4.7
水平4	2.9	3.5	2.9	3.2	1.4	5.7
水平5	4.0	2.2	2.8	3.7	1.2	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定 7 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 36 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 36 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 36 重复性限

$w_{Bi}/\%$	0.013	0.062	0.12	0.29	0.53
$r/\%$	0.001	0.003	0.02	0.03	0.04
$w_{Sn}/\%$	0.045	0.10	0.22	0.39	0.45
$r/\%$	0.005	0.01	0.02	0.04	0.04

## 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 37 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 37 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 37 再现性限

$w_{Bi}/\%$	0.013	0.062	0.12	0.29	0.53
$R/\%$	0.001	0.009	0.02	0.04	0.08
$w_{Sn}/\%$	0.045	0.10	0.22	0.39	0.45
$R/\%$	0.019	0.04	0.06	0.08	0.08

#### 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，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

2024.12



## 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3部分：铋和锡含量的测定 原子荧光光谱法》中铋和锡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 (%) (Bi)

实验室编号	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
1	0.0129	0.064	0.12	0.29	0.51
	0.013	0.063	0.12	0.29	0.51
	0.0125	0.065	0.11	0.3	0.53
	0.0132	0.066	0.13	0.28	0.54
	0.0128	0.062	0.12	0.29	0.53
	0.0123	0.065	0.11	0.3	0.52
	0.0131	0.061	0.13	0.31	0.51
平均值	0.0128	0.064	0.12	0.29	0.52
s	0.0003	0.0018	0.0082	0.0098	0.0121
2	0.0124	0.057	0.12	0.26	0.50
	0.0125	0.058	0.13	0.27	0.49
	0.0126	0.056	0.11	0.28	0.48
	0.0128	0.057	0.12	0.29	0.51
	0.0119	0.056	0.13	0.27	0.50
	0.0126	0.058	0.11	0.27	0.49
	0.0122	0.056	0.12	0.28	0.51
平均值	0.0124	0.0569	0.1200	0.2743	0.4971
s	0.0003	0.0009	0.0082	0.0098	0.0111
3	0.014	0.064	0.13	0.28	0.57
	0.013	0.064	0.13	0.27	0.58
	0.014	0.065**	0.12	0.28	0.55
	0.013	0.064	0.12	0.28	0.60
	0.013	0.064	0.13	0.29	0.58
	0.013	0.064	0.12	0.29	0.57
	0.013	0.064	0.12	0.28	0.55
平均值	0.0133	0.0641	0.1243	0.2814	0.5714
s	0.0005	0.0004	0.0053	0.0069	0.0177
4	0.012	0.062	0.11	0.28	0.52
	0.013	0.067	0.12	0.29	0.53
	0.013	0.058	0.12	0.27	0.54
	0.012	0.064	0.11	0.26	0.56

	0.012	0.062	0.12	0.27	0.55
	0.012	0.065	0.11	0.28	0.52
	0.013	0.066	0.12	0.29	0.58
平均值	0.0124	0.0634	0.1157	0.2771	0.5429
s	0.0005	0.0030	0.0053	0.0111	0.0221
5	0.0126	0.063	0.118	0.312	0.519
	0.0128	0.062	0.122	0.3	0.529
	0.0126	0.063	0.121	0.305	0.525
	0.0131	0.062	0.122	0.302	0.525
	0.0131	0.064	0.118	0.306	0.529
	0.0128	0.063	0.119	0.306	0.528
	0.0131	0.062	0.121	0.308	0.519
平均值	0.0129	0.0627	0.1201	0.3056	0.5249
s	0.0002	0.0008	0.0018	0.0039	0.0043
6	0.0126	0.063	0.11	0.28	0.52
	0.0125	0.062	0.10	0.31	0.51
	0.013	0.063	0.11	0.29	0.52
	0.0127	0.061	0.11	0.28	0.51
	0.0124	0.062	0.10	0.28	0.52
	0.0126	0.065	0.10	0.30	0.53
	0.0127	0.061	0.10	0.30	0.52
平均值	0.0126	0.0624	0.1043	0.2914	0.5186
s	0.0002	0.0014	0.0053	0.0121	0.0069

表 A.2 各实验室提供的实验数据 (%) (Sn)

实验室编号	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
1	0.036	0.092	0.22	0.36	0.43
	0.04	0.1	0.21	0.38	0.46
	0.044	0.085	0.22	0.37	0.47
	0.042	0.089	0.2	0.35	0.49
	0.038	0.095	0.23	0.37	0.47
	0.043	0.093	0.2	0.38	0.46
	0.042	0.094	0.24	0.37	0.45
平均值	0.0407	0.093	0.22	0.37	0.46
s	0.0029	0.0047	0.0150	0.0107	0.0186
2	0.051	0.12	0.24	0.41	0.46
	0.052	0.13	0.23	0.43	0.46
	0.052	0.11	0.22	0.42	0.47
	0.051	0.12	0.23	0.41	0.48
	0.052	0.13	0.24	0.44	0.45
	0.054	0.11	0.22	0.41	0.47
	0.053	0.12	0.23	0.43	0.46

平均值	0.0521	0.1200	0.2300	0.4214	0.4643
s	0.0011	0.0082	0.0082	0.0121	0.0098
3	0.045	0.098	0.19	0.39	0.42
	0.047	0.095	0.18	0.37	0.41
	0.048	0.097	0.19	0.38	0.4
	0.046	0.094	0.18	0.37	0.39
	0.045	0.096	0.2	0.36	0.41
	0.046	0.095	0.19	0.37	0.4
	0.045	0.094	0.18	0.36	0.39
平均值	0.0460	0.0956	0.1871	0.3714	0.4029
s	0.0012	0.0015	0.0076	0.0107	0.0111
4	0.056	0.12	0.24	0.4	0.46
	0.057	0.12	0.25	0.41	0.47
	0.052	0.13	0.23	0.42	0.49
	0.055	0.12	0.24	0.43	0.51
	0.053	0.13	0.23	0.42	0.47
	0.055	0.12	0.25	0.41	0.48
	0.053	0.13	0.24	0.44	0.5
平均值	0.0544	0.1243	0.2400	0.4186	0.4829
s	0.0018	0.0053	0.0082	0.0135	0.0180
5	0.038	0.09	0.236	0.388	0.446
	0.04	0.089	0.232	0.389	0.452
	0.04	0.089	0.228	0.382	0.458
	0.039	0.092	0.232	0.39	0.455
	0.039	0.09	0.235	0.39	0.446
	0.04	0.089	0.232	0.4	0.444
	0.04	0.092	0.228	0.39	0.456
平均值	0.0394	0.0901	0.2319	0.3899	0.4510
s	0.0008	0.0013	0.0031	0.0053	0.0056
6	0.037	0.089	0.22	0.36	0.45
	0.038	0.088	0.22	0.37	0.47
	0.042	0.094	0.21	0.35	0.47
	0.04	0.096	0.21	0.35	0.45
	0.041	0.093	0.22	0.4	0.46
	0.039	0.092	0.22	0.38	0.45
	0.039	0.093	0.2	0.35	0.45
平均值	0.0394	0.0921	0.2143	0.3657	0.4571
s	0.0017	0.0028	0.0079	0.0190	0.0095

### 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 (Bi)

实验室编号	G 值	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
1	Gmax	1.142	1.270	1.225	1.610	1.529
	Gmin	1.626	1.508	1.225	1.464	0.941
2	Gmax	1.245	1.270	1.225	1.610	1.155
	Gmin	1.771	0.953	1.225	1.464	1.541
3	Gmax	1.464	2.268	1.069	1.242	1.612
	Gmin	0.586	0.378	0.802	1.656	1.209
4	Gmax	1.069	1.172	0.802	1.155	1.677
	Gmin	0.802	1.781	1.069	1.541	1.032
5	Gmax	0.999	1.701	1.048	1.644	0.955
	Gmin	1.186	0.945	1.209	1.425	1.351
6	Gmax	1.877	1.840	1.069	1.529	1.656
	Gmin	1.277	1.022	0.802	0.941	1.242
$G_{0.01}=2.139; G_{0.05}=2.020(n=7)$						

可以得到:实验室 3 水平 2 最大值出现了离群值,故剔除,不可保留继续参加后续计算。

表 A.2 各实验室内的格拉布斯检验 (Sn)

实验室编号	G 值	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
1	Gmax	1.145	1.574	1.528	1.069	1.532
	Gmin	1.642	1.604	1.146	1.737	1.686
2	Gmax	1.737	1.225	1.225	1.529	1.610
	Gmin	1.069	1.225	1.225	0.941	1.464
3	Gmax	1.732	1.606	1.701	1.737	1.541
	Gmin	0.866	1.039	0.945	1.069	1.155
4	Gmax	1.419	1.069	1.225	1.593	1.508
	Gmin	1.340	0.802	1.225	1.381	1.270
5	Gmax	0.726	1.381	1.346	1.912	1.244
	Gmin	1.816	0.850	1.253	1.481	1.244
6	Gmax	1.497	1.380	0.726	1.802	1.352
	Gmin	1.413	1.482	1.816	0.826	0.751
$G_{0.01}=2.139; G_{0.05}=2.020(n=7)$						

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 (Bi)

	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
Smax	0.0005	0.0030	0.0082	0.0121	0.0221
Smax 来源实验室	4	4	2	6	4
C	0.354	0.586	0.300	0.281	0.429

C 临界值	0.487 (1%)、0.418 (5%) (其中 n=7, p=6)
-------	-------------------------------------

柯克伦检验显示,水平 2 出现离群值,需剔除第 4 家实验室的数据,不可以保留继续参加后续计算;水平 5 出现歧离值,保留继续参加后续计算。

表 A.3 柯克伦检验 (Sn)

	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
Smax	0.0029	0.0082	0.0150	0.0190	0.0186
Smax 来源实验室	1	2	1	6	1
C	0.469	0.515	0.461	0.382	0.343
C 临界值	0.487 (1%)、0.418 (5%) (其中 n=7, p=6)				

柯克伦检验显示,水平 2 出现离群值,需剔除第 2 家实验室的数据,不可以保留继续参加后续计算;水平 1、水平 3 出现歧离值,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 (Bi)

统计量	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
均值的平均值	0.0127	0.064	0.12	0.29	0.53
均值的标准差	0.0005	0.0032	0.0088	0.0149	0.0280
最大均值	0.0133	0.0640	0.1243	0.3056	0.5714
最小均值	0.0124	0.0569	0.1043	0.2743	0.4971
Gmax	1.659	0.705	0.986	1.532	1.665
Gmin	0.984	1.743	1.881	1.100	1.276
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。

表 A.5 格拉布斯检验 (Sn)

统计量	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
均值的平均值	0.0459	0.1044	0.2203	0.3900	0.4543
均值的标准差	0.0064	0.0156	0.0193	0.0258	0.0279
最大均值	0.0544	0.1070	0.2400	0.4214	0.4829
最小均值	0.0394	0.0926	0.1871	0.3657	0.4029
Gmax	1.366	1.375	1.062	1.273	1.099
Gmin	0.893	1.178	1.755	0.932	1.872
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<sub>s</sub>、S<sub>n</sub>、R 与 r 的计算

表 5 精密度计算 (Bi)

总平均值	水平1	水平2	水平3	水平4	水平5
	0.0127	0.062	0.12	0.29	0.53
T1	0.535	2.104	4.931	12.069	22.234

T2	0.007	0.130	0.581	3.473	11.793
T3	42.000	34.000	42.000	42.000	42.000
T4	294.000	232.000	294.000	294.000	294.000
T5	0.0000048	0.0000394	0.0013331	0.0031489	0.0068557
$s_r^2$	0.0000001	0.0000014	0.0000370	0.0000875	0.0001904
$s_L^2$	0.0000001	0.0000084	0.0000434	0.0001288	0.0006107
$s_R^2$	0.0000002	0.0000098	0.0000804	0.0002163	0.0008011
$s_r$	0.0003668	0.0011660	0.0060854	0.0093524	0.0137999
$s_R$	0.0004696	0.0031263	0.0089665	0.0147075	0.0283041
r	0.0010	0.0033	0.0172	0.0265	0.0391
R	0.0013	0.0088	0.0254	0.0416	0.0801

表 5 精密度计算 (Sn)

总平均值	水平1	水平2	水平3	水平4	水平5
	0.0454	0.10	0.22	0.39	0.45
T1	1.905	3.463	9.243	16.349	19.037
T2	0.088	0.348	2.046	6.386	8.654
T3	42.000	35.000	42.000	42.000	42.000
T4	294.000	245.000	294.000	294.000	294.000
T5	0.0001054	0.0003766	0.0029140	0.0056831	0.0060757
$s_r^2$	0.0000029	0.0000126	0.0000809	0.0001579	0.0001688
$s_L^2$	0.0000437	0.0002027	0.0003406	0.0006164	0.0007009
$s_R^2$	0.0000466	0.0002152	0.0004216	0.0007743	0.0008696
$s_r$	0.0017113	0.0035429	0.0089969	0.0125644	0.0129911
$s_R$	0.0068287	0.0146709	0.0205323	0.0278254	0.0294897
r	0.0048	0.0100	0.0255	0.0356	0.0368
R	0.0193	0.0415	0.0581	0.0787	0.0835

## 附件 B 验证单位试验报告

一：湖南柿竹园有色金属有限责任公司

### 一 实验部分

#### 1 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

- 1.1 水，符合 GB/T 6682，二级及以上纯度。
- 1.2 过氧化钠。
- 1.3 盐酸 ( $\rho=1.19\text{ g/mL}$ )，优级纯。
- 1.4 硝酸 ( $\rho=1.42\text{ g/mL}$ )，优级纯。
- 1.5 盐酸溶液 (1+4)。
- 1.6 硫脲-抗坏血酸溶液：称取硫脲和抗坏血酸各 100g 溶于水中，稀释至 1000mL。
- 1.7 硼氢化钾溶液 (20g/L)：现用现配。称取 20g 硼氢化钾溶解于 1000mL 氢氧化钾 (5g/L) 溶液中，搅匀备用。
- 1.8 锡标准贮存溶液：称取 0.1000g 金属锡 ( $w\geq 99.99\%$ ) 于 100mL 烧杯中，加入 40mL 盐酸 (1.3)，放置至完全溶解，移入 200mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 500 $\mu\text{g}$  锡。
- 1.9 铋标准贮存溶液：称取 0.1000g 金属铋 ( $w\geq 99.99\%$ ) 于 100mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸 (1.4)，放置至完全溶解，移入 200mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 500 $\mu\text{g}$  铋。
- 1.10 锡和铋的混合标准溶液：分别移取 1.00mL 锡标准贮存储备溶液 (1.8)、1.00mL 铋标准贮存储备溶液 (1.9) 于 100mL 容量瓶中，加 5ml 盐酸 (1.3)，用水稀释至刻度，混匀，此溶液 1mL 含 5 $\mu\text{g}$  锡、5 $\mu\text{g}$  铋。

#### 2 仪器

- 2.1 原子荧光光度计，附锡空心阴极灯、铋空心阴极灯。

#### 3 样品

- 3.1 试样粒度应不大于 74 $\mu\text{m}$ 。
- 3.2 试样应在 105  $^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$  烘干 2 h 后，置于干燥器中冷却至室温。

#### 4 试验步骤

##### 4.1 试料

称取样品 0.10g，精确至 0.0001 g。

表 1 试样量、分取试液体积及分取后加入盐酸体积

$w_s/\%$	分取试液体积/mL	分取后加入盐酸体积/mL
0.010~0.050	10.00	2.50
>0.050~0.10	5.00	2.50
>0.10~0.50	1.00	2.50

##### 4.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

##### 4.3 空白试验

随同试料做空白试验。

## 4.4 测定

4.4.1 将试料置于高铝坩埚中，加入 1g 过氧化钠（1.2），用细玻璃棒搅匀，再覆盖 2g 过氧化钠（1.2），置于 700℃的高温炉中熔融 15min~20min 至熔融物清彻透亮即可取出，稍冷。

4.4.2 将坩埚置于 250mL 烧杯中，加入 50mL 水提取，盖上表面皿，待剧烈作用停止熔融物脱落后，缓慢加入 10mL 盐酸（1.3），待溶液完全清亮后，吹洗表面皿，用水洗出坩埚，将溶液转移至 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.4.3 按表 1 分取试液于 50mL 容量瓶中，加入 5mL 硫脲-抗坏血酸溶液（1.6），按表 1 补加盐酸（1.3），用水稀释至刻度，混匀。

4.4.4 在原子荧光光谱仪上，硼氢化钾溶液（1.7）作还原剂，以盐酸（1.5）为载流分别测量试料溶液、空白试验溶液中铟和锡的荧光强度，从工作曲线上查出相应的铟量和锡量。

## 4.5 工作曲线的绘制

4.5.1 分取 0.00 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL 锡和铟的混合标准溶液（1.10），置于一组 50 mL 容量瓶中，加入 5mL 硫脲-抗坏血酸溶液（1.6），2.5 mL 盐酸（1.3），用水稀释至刻度，混匀。

4.5.2 在原子荧光光谱仪上，与测试试液相同的条件下测量标准溶液（4.5.1）的荧光强度，减去系列标准溶液“零”浓度溶液的荧光强度，分别以铟和锡的质量浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标，绘制工作曲线。

## 5 试验数据处理

被测元素含量以被测元素的质量分数  $w_x$  计，数值以%表示，按公式（1）计算：

$$w_x = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot V_2 \cdot V_3 \times 10^{-9}}{m \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $x$ ——被测元素，锡或铟；
- $\rho_1$ ——从校准曲线上查得试料溶液的锡量或铟量，单位为纳克每毫升（ng/mL）；
- $\rho_0$ ——从校准曲线上查得空白溶液的锡量或铟量，单位为纳克每毫升（ng/mL）；
- $V_2$ ——试液总体积，单位为毫升（mL）；
- $V_3$ ——试液测定体积，单位为毫升（mL）；
- $m$ ——试料质量，单位为克（g）；
- $V_1$ ——分取试液体积，单位为毫升（mL）。

计算结果表示至小数点后 2 位，小于 0.10%时，结果表示至小数点后 3 位。

## 二、结果与讨论

### 1.1 酸度的选择

由于 Sn（IV）可形成氯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 的铟混合溶液，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
加入盐酸体积/mL	1.0	3.0	5.0	8.0	10.0
锡荧光强度	1945.4	2290.1	2477.8	2118.4	1659.9
铟荧光强度	2543.2	2956.2	3854.3	3513.7	3353.9



由表1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。

### 1.2 盐酸载流浓度选择

在不同浓度盐酸载流(3%、5%、10%、15%、20%、25%)情况下,检测100ng/mL的锡和100ng/mL的铋混合溶液荧光强度。结果表明(表3),在以上条件下,盐酸载流浓度对荧光强度影响很小,即3%~25%的盐酸载流均可满足试验需求。本试验选择5%盐酸作为载流浓度。

表3 载流酸度的影响

载流酸度	3%	5%	10%	15%	20%	25%
100 ng/mL铋的荧光强度	3752.6	3793.2	3762.2	3769.1	3770.3	3686.6
100 ng/mL锡的荧光强度	2525.8	2512.5	2558.2	2479.1	2527.4	2487.3

### 1.3 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<sub>4</sub>和BiH<sub>3</sub>,而过量的硼氢化钾会产生大量H<sub>2</sub>,使SnH<sub>4</sub>和BiH<sub>3</sub>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3。

表3 不同硼氢化钾质量浓度测得荧光强度

硼氢化钾浓度	15 g/L	19g/L	20 g/L	21g/L	25 g/L
100 ng/mL铋的荧光强度	2716.5	3483.2	3515.8	3526.6	3932.5
100 ng/mL锡的荧光强度	1642.1	2416.6	2364.1	2372.8	2748.8

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。

### 1.4 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铋、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6)。故选择加入5mL硫脲-抗坏血酸。

表6 硫脲-抗坏血酸混合液用量试验

硫脲-抗坏血酸用量(mL)	3 mL	5 mL	8 mL	10 mL
100 ng/mL铋的荧光强度	3639.2	3615.4	3556.8	3609.5
100 ng/mL锡的荧光强度	2288.6	2289.4	2286.9	2283.1

### 1.5 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200ng/L的锡、200ng/L铋混合溶液加入目标干扰元素分别进行测定。结果见表7。

表7 干扰元素的影响

干扰元素/ $\mu\text{g}$	测得锡的浓度	测得铋的浓度	测得锡的浓度	测得铋的浓度
40W	19.5	19.7	199.2	201.2
20Mo	19.9	19.6	198.4	200.6

400 Fe	19.4	19.4	201.6	198.4
600Ca	19.8	20.1	202.8	202.7
200Al	20.1	19.7	199.8	198.8
100Mn	19.6	19.7	199.6	200.6
100Mg	19.7	20.2	198.5	199.5
40W+20Mo+400Fe+600Ca+200Al +100Mn+100Mg	19.8	19.4	199.1	199.6

由表4可知，钨、钼、铁和钙对锡和铊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。

碱基体对锡和铊的干扰，本试验分别采用20 $\mu$ g/L的锡、20 $\mu$ g/L铊混合溶液和200 $\mu$ g/L的锡、200 $\mu$ g/L铊混合溶液于100mL容量瓶中，分别加入0.3g钠，结果见表7。

表7 碱基体的影响

钠/g	测得锡的浓度	测得铊的浓度	测得锡的浓度	测得铊的浓度
0.3	19.6	20.4	198.4	198.6

由表8可知，碱基体对锡和铊的测定基本无影响。

## 1.6 仪器最佳工作条件的选择

在不同的仪器参数条件下，测定铊和锡溶液的荧光强度，以确定仪器最佳的工作条件。取1mL锡和铊的混合标准溶液（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，分别测量铊和锡的荧光强度。同时进行空白试验。

### 1.6.1 负高压的影响

固定锡灯电流98mA、铊灯电流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铊、锡标准溶液的荧光值，结果见表8。

表8 仪器负高压的影响

负高压 (V)	240	258	262	266	280
100ng/mL 铊标液荧光强度值	28456.2	3652.4	3703.2	3754.1	4523.1
100ng/mL 锡标液荧光强度值	1846.4	2287.5	2301.4	2456.6	2756.4

结果表明，铊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。

### 1.6.2 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，分别改变铊灯、锡灯电流，测量100ng/mL铊、锡标准溶液的荧光值，结果见表9。

表9 仪器灯电流的影响

铊灯电流 (mA)	32	38	44	50
100ng/mL 铊标液荧光强度值	1944.6	2845.2	3426.1	4524.1
锡灯电流 (mA)	86	92	98	104
100ng/mL 锡标液荧光强度值	1426.6	2012.4	2626.2	3217.6

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，本实验选择铊灯电流为38mA、锡灯电流为98mA。

### 1.6.3 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10。

表10 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	3955.4	4023.8	4248.2	4121.4	3842.6
100ng/mL 锡标液荧光强度值	1948.5	2128.2	2274.2	2141.5	1936.2

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。

#### 1.6.4 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11。

表11 屏蔽气流量的影响

屏蔽气流量 (mL/min)	800	900	1000	1100
100ng/mL 铋标液荧光强度值	3854.1	4022.6	4266.3	3947.2
100ng/mL 锡标液荧光强度值	2043.6	2147.6	2287.5	1923.6

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。

#### 1.6.5 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 12。

表 12 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

### 1.7 加标回收率试验

表13 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 (%)
W1	13.2	20	32.9	98.5
W1	13.4	20	33.2	99.0
Bi4	512.2	500	1014.0	100.4
Bi4	514.3	500	1013.5	99.8

由表13可以看出，该方法对铋加标回收率在98.5%~100.4%之间。

表14 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 (%)
Bi2	40.2	40	79.2	97.5
Bi2	41.8	40	81.5	99.2
Sn2	455.2	500	956.5	100.3
Sn2	458.7	500	954.2	99.1

由表14可以看出,该方法对锡加标回收率在97.5%~100.3%之间。

### 1.8 精密度试验

#### Bi

次数	W1	Bi2	BY	Bi3	Bi4
1	0.0124	0.057	0.12	0.26	0.5
2	0.0125	0.058	0.13	0.27	0.49
3	0.0126	0.056	0.12	0.28	0.48
4	0.0128	0.057	0.12	0.29	0.51
5	0.0126	0.058	0.11	0.27	0.49
6	0.0129	0.057	0.13	0.28	0.51
7	0.0122	0.057	0.13	0.26	0.51
平均值	0.0126	0.0571	0.12	0.27	0.50
标准偏差	0.00024	0.00069	0.00756	0.01113	0.01215
RSD%	1.88	1.21	6.15	4.08	2.44

#### Sn

次数	Bi2	W2	Sn1	BY	Sn2
1	0.051	0.12	0.24	0.41	0.46
2	0.051	0.12	0.23	0.41	0.48
3	0.052	0.13	0.24	0.44	0.45
4	0.054	0.11	0.22	0.41	0.47
5	0.053	0.12	0.23	0.43	0.46
6	0.056	0.13	0.21	0.39	0.46
7	0.049	0.12	0.24	0.42	0.48
平均值	0.052	0.12	0.23	0.42	0.47
标准偏差	0.0023	0.0069	0.0115	0.0162	0.0113
RSD%	4.38	5.68	5.02	3.89	2.43

## 四. 结论

钨钼铋锡多金属矿中的铋和锡含量采用原子荧光光谱法测定操作简便、快捷,方法准确可靠。方法测定范围为0.01%~0.5%;加标回收率铋为97.5%~100.3%~99.0%,锡为97.5%~100.3%~97.0%~102%;铋的RSD在1.21%~6.21%,锡的RSD在2.43%~5.68%,此方法可靠。

## 附件 B 验证单位试验报告

二：国标（北京）检验认证有限公司

### 一 实验部分

#### 1 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

1.1 水，符合 GB/T 6682，二级及以上纯度。

1.2 过氧化钠。

1.3 盐酸（ $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ），优级纯。

1.4 硝酸（ $\rho=1.42\text{ g/mL}$ ），优级纯。

1.5 盐酸溶液（1+4）。

1.6 硫脲-抗坏血酸溶液：现用现配。称取硫脲和抗坏血酸各 50g 溶于水中，稀释至 500mL。

1.7 硼氢化钾溶液（20g/L）：现用现配。称取 20g 硼氢化钾溶解于 1000mL 氢氧化钾（5g/L）溶液中，搅匀备用。

1.8 锡标准贮存溶液：称取 0.1000g 金属锡（ $w\geq 99.99\%$ ）于 100mL 烧杯中，加入 40mL 盐酸（1.3），放置至完全溶解，移入 200mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 500 $\mu\text{g}$  锡。

1.9 铋标准贮存溶液：称取 0.1000g 金属铋（ $w\geq 99.99\%$ ）于 100mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸（1.4），放置至完全溶解，移入 200mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 500 $\mu\text{g}$  铋。

1.10 锡和铋的混合标准溶液：分别移取 1.00mL 锡标准贮存储备溶液（1.8）、1.00mL 铋标准贮存储备溶液（1.9）于 100mL 容量瓶中，加 5ml 盐酸（1.3），用水稀释至刻度，混匀，此溶液 1mL 含 5 $\mu\text{g}$  锡、5 $\mu\text{g}$  铋。

#### 2 仪器

2.1 原子荧光光度计，附锡空心阴极灯、铋空心阴极灯。

#### 3 样品

3.1 试样粒度应不大于 74 $\mu\text{m}$ 。

3.2 试样应在 105  $^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$  烘干 2 h 后，置于干燥器中冷却至室温。

#### 4 试验步骤

##### 4.1 试料

称取样品 0.10g，精确至 0.0001 g。

表 1 试样量、分取试液体积及分取后加入盐酸体积

$w_x/\%$	分取试液体积/mL	分取后加入盐酸体积/mL
0.010~0.050	10.00	2.50
>0.050~0.10	5.00	2.50
>0.10~0.50	1.00	2.50

##### 4.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

### 4.3 空白试验

随同试料做空白试验。

### 4.4 测定

4.4.1 将试料置于高铝坩埚中，加入 1 g 过氧化钠（1.2），用玻璃棒搅匀，再覆盖 2 g 过氧化钠（1.2），置于 700 °C 的高温炉中熔融 15 min~20 min，熔融至内容物呈樱红透明，取出，稍冷。

4.4.2 将坩埚置于 250 mL 烧杯中，加入 50 mL 水提取，盖上表面皿，待剧烈作用停止熔融物脱落后，缓慢加入 10 mL 盐酸（1.3），待溶液完全清亮后，吹洗表面皿，用水洗出坩埚，将溶液转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.4.3 按表 1 分取试液于 50 mL 容量瓶中，加入 5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液（1.6），按表 1 补加盐酸（1.3），用水稀释至刻度，混匀。

4.4.4 在原子荧光光谱仪上，硼氢化钾溶液（1.7）作还原剂，以盐酸（1.5）为载流分别测量试料溶液、空白试验溶液中铋和锡的荧光强度，从工作曲线上查出相应的铋量和锡量。

### 4.5 工作曲线的绘制

4.5.1 分取 0.00 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL 锡和铋的混合标准溶液（1.10），置于一组 50 mL 容量瓶中，加入 5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液（1.6），2.5 mL 盐酸（1.3），用水稀释至刻度，混匀。

4.5.2 在原子荧光光谱仪上，与测试液相同的条件下测量标准溶液（4.5.1）的荧光强度，减去系列标准溶液“零”浓度溶液的荧光强度，分别以铋和锡的质量浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标，绘制工作曲线。

## 5 试验数据处理

被测元素含量以被测元素的质量分数  $w_x$  计，数值以 % 表示，按公式（1）计算：

$$w_x = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot V_2 \cdot V_3 \times 10^{-9}}{m \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $x$ ——被测元素，锡或铋；
- $\rho_1$ ——从校准曲线上查得试料溶液的锡量或铋量，单位为纳克每毫升（ng/mL）；
- $\rho_0$ ——从校准曲线上查得空白溶液的锡量或铋量，单位为纳克每毫升（ng/mL）；
- $V_2$ ——试液总体积，单位为毫升（mL）；
- $V_3$ ——试液测定体积，单位为毫升（mL）；
- $m$ ——试料质量，单位为克（g）；
- $V_1$ ——分取试液体积，单位为毫升（mL）。

计算结果表示至小数点后 2 位，小于 0.10% 时，结果表示至小数点后 3 位，数值修约按 GB/T 8170 规定执行。

## 三、结果与讨论

### 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100 ng/mL的锡和100 ng/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 酸度对锡和铋测试结果的影响

加入盐酸 体积/mL	1	3	5	8	10	13	15	18	20	23
100ng/mL 锡 回收率%	144.7	131.8	100.9	66.7	50.5	45.5	51.5	40.5	56.1	59.6
100ng/mL 铋 回收率%	89.5	90.3	97.2	110.6	124.6	120.6	131.0	135.3	138.9	134.6

由表1可以看出，当盐酸加入量为5mL时，测得的100ng/mL锡和铋的回收率最佳，故实验采用100mL溶液中加入5mL盐酸。

### 1.2 盐酸载流浓度选择

在不同浓度盐酸载流（3%、5%、10%、15%、20%、25%）情况下，检测100ng/mL的锡和100ng/mL的铋混合溶液荧光强度。结果表明（表3），在以上条件下，盐酸载流浓度对荧光强度影响很小，即3%~25%的盐酸载流均可满足试验需求。本试验选择5%盐酸作为载流浓度。

载流酸度	3%	5%	10%	15%	20%	25%
100 ng/mL铋的荧光强度	935.6	986.7	/	/	/	/
100 ng/mL锡的荧光强度	815.2	896.8	/	/	/	/

在盐酸载流（10%、15%、20%、25%）情况下，检测100ng/mL的锡和100ng/mL的铋混合溶液荧光强度不稳定，工作曲线无法拟合。本实验在盐酸载流浓度5%的情况下完成。（使用仪器型号：宝德仪器 BAF-2000）

### 1.3 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 $\text{SnH}_4$ 和 $\text{BiH}_3$ ，而过量的硼氢化钾会产生大量 $\text{H}_2$ ，使 $\text{SnH}_4$ 和 $\text{BiH}_3$ 质量浓度降低。试验选择用不同质量浓度的硼氢化钾对100 ng/mL的锡和100 ng/mL的铋混合溶液进行测定，测试结果见表4。

表3 不同硼氢化钾质量浓度测得荧光强度

硼氢化钾浓度	15 g/L	19g/L	20 g/L	21g/L	25 g/L
100ng/mL铋的荧光强度	956.3	968.3	976.5	984.2	1057.1
100ng/mL锡的荧光强度	857.6	885.3	896.4	907.5	1179.5

当硼氢化钾的质量浓度为15 g/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25 g/L时，荧光强度最高，但此时反应剧烈，噪声增大；当硼氢化钾的质量浓度为19g/L~21g/L时，荧光强度虽不是最大，且数据较为稳定，而火焰稳定，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20 g/L。

#### 1.4 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铋、锡的影响，结果表明，硫脲-抗坏血酸混合液用量在3 mL~10 mL范围内结果稳定（表4）。故选择加入5mL硫脲-抗坏血酸。

表4 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铋的荧光强度	955.9	976.5	959.7	987.1
100ng/mL锡的荧光强度	871.9	896.4	886.0	891.8

#### 1.5 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、钙、铝、锰和镁等，故本试验分别采用20 $\mu$ g/L的锡、20 $\mu$ g/L铋混合溶液和200 $\mu$ g/L的锡、200 $\mu$ g/L铋混合溶液于100mL容量瓶中，分别加入目标干扰元素分别进行测定。结果见表5。

表5 干扰元素的影响

干扰元素/ $\mu$ g	测得锡的浓度	测得铋的浓度	测得锡的浓度	测得铋的浓度
40W	19.8	19.0	195.6	200.9
20Mo	19.5	20.7	196.7	200.7
400 Fe	20.6	19.0	198.3	267.5
600Ca	20.7	20.7	199.1	280.3
200Al	19.6	19.3	196.3	194.6
100Mn	19.3	19.6	200.7	200.8
100Mg	19.0	20.8	202.6	198.6
40W+20Mo+400Fe+600Ca+200Al+100Mn+100Mg	19.7	19.8	201.9	280.1

由表7可知，钨、钼、铁、钙、铝、锰和镁对锡的测定结果无明显影响，铁和钙影响铋的测定结果，有待进一步分析。

碱基体对锡和铋的干扰，本试验分别采用20 $\mu$ g/L的锡、20 $\mu$ g/L铋混合溶液和200 $\mu$ g/L的锡、200 $\mu$ g/L铋混合溶液于100mL容量瓶中，分别加入0.3g钠，结果见表6。结果表明，碱基体对实验结果无明显影响。

表6 碱基体的影响

钠/g	测得锡的浓度	测得铋的浓度	测得锡的浓度	测得铋的浓度
0.3	19.6	19.7	196.8	200.7



## 2 仪器工作条件

表 7 仪器测量参数

参数	Bi	Sn
灯电流, mA	20	20
负高压, V	280	280
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	800	800
读数时间, s	18	18
延迟时间, s	1	1
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

## 3 加标回收率试验

表8 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 (%)
W1	13.3	20	32.3	95.0
W1	13.4	20	32.5	95.5
Bi4	575.3	500	1051.9	95.3
Bi4	570.3	500	1077.5	101.4

由表8可以看出,该方法对铋加标回收率在95.0%~101.4%之间。

表9 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 (%)
Bi2	50.5	40	90.3	99.5
Bi2	51.5	40	92.1	101.5
Sn2	416.7	500	927.1	102.1
Sn2	420.5	500	906.3	97.2

由表9可以看出,该方法对锡加标回收率在99.5%~102.1%之间。

## 4 精密度试验

表10 Bi的精密度数据

样品编号	精密度数据							平均值 %	RSD %
W1	0.0136	0.0133	0.0135	0.0130	0.0134	0.0132	0.0133	0.0133	1.5
Bi2	0.064	0.064	0.065	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064	0.5
BY	0.13	0.13	0.12	0.12	0.13	0.12	0.12	0.12	3.8
Bi3	0.28	0.27	0.28	0.28	0.29	0.29	0.28	0.28	1.7
Bi4	0.57	0.58	0.55	0.60	0.58	0.57	0.55	0.57	3.1

表11 Sn的精密度数据

样品 编号	精密度数据							平均值	RSD
								%	%
Bi2	0.045	0.047	0.048	0.046	0.045	0.046	0.045	0.046	2.5
W2	0.098	0.095	0.097	0.094	0.096	0.095	0.094	0.096	1.6
Sn1	0.19	0.18	0.19	0.18	0.20	0.19	0.18	0.19	4.0
BY	0.39	0.37	0.38	0.37	0.36	0.37	0.36	0.37	2.9
Sn2	0.42	0.41	0.40	0.39	0.41	0.40	0.39	0.40	2.8

#### 四、结论

本试验按照了最佳的试验步骤，对条件实验、精密度和准确度进行了验证，铋加标回收率在95.0%~101.4%之间，锡加标回收率在99.5%~102.1%之间，铋的精密度相对标准偏差为0.5%~3.8%，锡的精密度相对标准偏差为1.6%~4.0%，能够满足相关行业对钨钼铋锡多金属矿化学分析方法锡和铋含量的检测需求。

## 附件 B 验证单位试验报告

### 三：中国有色桂林矿产地质研究院有限公司

根据全国有色金属标准化技术委员会安排,中国有色桂林矿产地质研究院有限公司对北矿检测技术有限公司起草的《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》进行了实验条件逐一验证。验证结果如下:

#### 一 实验部分

##### 1 试剂

- 1.1 水,符合 GB/T 6682,二级及以上纯度。
- 1.2 过氧化钠。
- 1.3 盐酸 ( $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ),优级纯。
- 1.4 硝酸 ( $\rho=1.42\text{ g/mL}$ ),优级纯。
- 1.5 盐酸溶液 (1+4)。
- 1.6 硫脲-抗坏血酸溶液:称取硫脲和抗坏血酸各 100g 溶于水中,稀释至 1000mL。
- 1.7 硼氢化钾溶液 (20g/L):现用现配。称取 20g 硼氢化钾溶解于 1000mL 氢氧化钾 (5g/L) 溶液中,搅匀备用。
- 1.8 锡单元素标准溶液:GSB 04-1753-2004,  $1000\mu\text{g/mL}$ 。
- 1.9 铋单元素标准溶液:GSB 04-1719-2004,  $1000\mu\text{g/mL}$ 。
- 1.10 锡和铋的混合标准溶液:由 (1.8) 和 (1.9) 经逐级稀释、混合后配制而成,锡和铋最终浓度均为  $5\mu\text{g/mL}$ 。

##### 2 仪器

- 2.1 原子荧光光度计 (北京海光 AFS-3000),
- 2.2 锡空心阴极灯 (北京海光)、铋空心阴极灯 (北京海光)。

##### 3 样品

- 3.1 实验报告起草实验室提供。
- 3.2 试样应在  $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$  烘干 2 h 后,置于干燥器中冷却至室温。

##### 4 实验操作步骤

按《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》实验报告的 (4 实验步骤) 进行操作。

##### 5 数据处理

被测元素含量以被测元素的质量分数  $w_x$  计,数值以 % 表示,按公式 (1) 计算:

$$w_x = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot V_2 \cdot V_3 \times 10^{-9}}{m \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- $x$ ——被测元素,锡或铋;
- $\rho_1$ ——从校准曲线上查得试料溶液的锡量或铋量,单位为纳克每毫升 (ng/mL);
- $\rho_0$ ——从校准曲线上查得空白溶液的锡量或铋量,单位为纳克每毫升 (ng/mL);
- $V_2$ ——试液总体积,单位为毫升 (mL);
- $V_1$ ——试液测定体积,单位为毫升 (mL);
- $m$ ——试料质量,单位为克 (g);
- $V_3$ ——分取试液体积,单位为毫升 (mL)。

计算结果表示至小数点后 2 位,小于 0.10% 时,结果表示至小数点后 3 位。

## 二结果与讨论

### 1 酸度实验

表 1 铋和锡测定溶液酸度实验数据

加入盐酸 体积/mL	1	2	3	5	8	10	13	15	18	20	23
锡荧光强 度	1326.9	1466.5	1647.4	1754.2	1633.2	1528.8	1333.8	1146.7	915.2	852.5	622.7
铋荧光强 度	827.1	839.3	887.2	985.3	988.9	975.4	951.3	921.6	891.3	851.1	804.6

由表1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。

## 2 盐酸载流浓度的选择

在不同浓度盐酸载流(3%、5%、10%、15%、20%、25%)情况下,检测100ng/mL的锡和100ng/mL的铋混合溶液荧光强度,结果见表3。

表3 载流酸度的影响

载流酸度 荧光强度	3%	5%	10%	15%	20%	25%
100 ng/mL 铋的荧光 强度	1738.1	1755.5	1762.3	1800.7	1745.6	1728.4
100 ng/mL 锡的荧光 强度	980.7	993.5	974.2	986.4	978.7	990.6

实验结果表明,在实验条件下,盐酸浓度在3%~25%时,测得锡和铋的荧光强度变化不大。与实验报告中的结论一致。

## 3 硼氢化钾质量浓度

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

表 3 硼氢化钾溶液浓度对测定铋、锡的影响

从表3数据看,在同时测定铋和锡时,硼氢化钾浓度在10~20g/L时,铋的荧光强度随硼氢化钾浓度增加而变低,而对锡的荧光强度影响不大。

## 4 硫脲-抗坏血酸用量实验

表 4 硫脲-抗坏血酸加入了对测定铋和锡的影响

硫脲-抗坏血酸用量 (mL)	0	1	3	5	8	10
100ng/mL 铋的荧光强度	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

从表4数据推断,当硫脲-抗坏血酸溶液的加入体积在5~10mL时,铋的荧光强度趋于稳定;硫脲-抗坏血酸溶液加入量在0~10mL时,对锡测定无影响。

## 5 共存元素和碱基体干扰实验

### 5.1 共存元素干扰试验

钨钼铋锡多金属矿中,可能对测定铋和锡造成干扰的共存的元素有钨、钼、铁、钙、铝、锰和镁等,本试验分别采用20μg/L的锡、20μg/L铋混合溶液和200μg/L的锡、200μg/L铋混合溶液于100mL容量瓶中,分别加入目标干扰元素分别进行测定。实验数据见表5。

表 5 共存元素干扰实验

共存元素	铋的测定值 μg/L	锡的测定值 μg/L	铋的测定值 μg/L	锡的测定值 μg/L
40W	19.5	19.8	205	196
20Mo	19.9	19.7	197	204
400Fe	20.0	19.5	207	198
600Ca	19.6	19.2	196	208
200Al	19.3	19.8	199	204
100Mn	19.7	20.1	202	201
100Mg	19.4	20.2	203	207
40W+20Mo+400Fe+600Ca +200Al+100Mn+100Mg	19.7	19.7	204	199

由表 5 数据可知, 钨、钼、铁、钙、铝、锰和镁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。

## 5.2 碱基体对锡和铋的干扰

本试验分别采用 20 μg/L 的锡、20 μg/L 铋混合溶液和 200 μg/L 的锡、200 μg/L 铋混合溶液于 100mL 容量瓶中, 分别加入 0.3g 钠, 结果见表 6。

表6 碱基体的影响

钠/g	测得锡的浓度	测得铋的浓度	测得锡的浓度	测得铋的浓度
0.3	19.3	20.2	196.7	197.4

由表6可知, 碱基体对锡和铋的测定基本无影响。

## 6 加标回收实验

### 6.1 铋的加标回收实验

表 7 铋的加标回收实验数据

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	104.0
W1	12.4	20	33.1	103.5
Bi4	540	250	794.3	101.7
Bi4	540	500	1031.7	98.3

由表7可以看出, 该方法对铋加标回收率在98.3%~104.0%之间。

### 6.2 锡的加标回收实验

表 8 锡的加标回收实验数据

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	97.7
Sn2	480	500	989.6	101.9

由表8可以看出, 该方法对锡加标回收率在98.4%~104.8%之间。

## 7 精密度实验

### 7.1 铋的精密度实验

表 9 铋的精密度实验数据

样品编号	W1	Bi2	BY	Bi3	Bi4
平行 7 次测定	0.0121	0.062	0.11	0.28	0.52
	0.0125	0.067	0.12	0.29	0.53
	0.0129	0.058	0.12	0.27	0.54
	0.0123	0.064	0.11	0.26	0.56
	0.012	0.062	0.12	0.27	0.55
	0.0124	0.065	0.11	0.28	0.52
	0.0126	0.066	0.12	0.29	0.58
平均值	0.0124	0.063	0.12	0.28	0.54
RSD	2.5	4.8	4.6	4.0	4.1

## 7.2 锡的精密度实验

表 10 锡的精密度实验数据

样品编号	Bi2	W2	Sn1	BY	Sn2
平行 7 次测定	0.056	0.12	0.24	0.40	0.46
	0.057	0.12	0.25	0.41	0.47
	0.052	0.13	0.23	0.42	0.49
	0.055	0.12	0.24	0.43	0.51
	0.053	0.13	0.23	0.42	0.47
	0.055	0.12	0.25	0.41	0.48
	0.053	0.13	0.24	0.44	0.5
平均值	0.054	0.12	0.24	0.42	0.48
RSD	3.3	4.3	3.4	3.2	3.7