

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
(送审稿)

湖南柿竹园有色金属有限责任公司

2025.2

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

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 4 部分 氟化钙含量的测定 滴定法》制定项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，计划编号：2024-011-T/CNIA，项目周期为 18 个月，完成年限 2025 年 8 月。技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。团体标准项目《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》计划主要起草单位由：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、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负责起草。

在调研、预研等前期工作参与程度评估的基础上，为更高效的开展标准研制工作，在有色金属标准化技术委员会的组织下，标准编制过程中确立以湖南柿竹园有色金属有限责任公司为主起草单位。

根据提供调研数据情况及开展试验工作情况，变更后的编制组成员单位为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。

(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含钨、钼、铋、锡、萤石中两种或以上的多金属的矿石原料，可以用来生产钨精矿、钼精矿、铁精矿、硫精矿、铋精矿、萤石精矿等。

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、钼外，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。其他某些多金属矿，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。萤石化是中低温矿床中含矿热液沿裂隙上升过程中，气水溶液中的氟离子与周围岩石中的钙离子结合。电气石化是一种常见的高温热液变质或蚀变的产物，常伴生钨锡铋钼等高温元素产出。

我国钨矿床大部分伴生萤石、方解石和白云石等矿物。将钨矿中萤石分离技术难点是萤

石与其它含钙脉矿石的分离技术。在白钨矿或混合钨矿浮选中，一般采用“先浮选硫化矿，再浮钨，最后浮选回收萤石”的技术路线。对于白钨矿-萤石-方解石型钨矿床或多金属矿床，由于含钙矿物可浮性相近，前段作业通常会加入大量抑制剂防止萤石、方解石上浮，在白钨矿浮选完成后，尾矿中还含有大量方解石、石英、石榴石等钙脉矿物，这就使得尾矿中萤石的回收较为困难。某些矿山通过对钨尾矿采用“强磁-浮选-脱硅”新工艺或添加特效抑制剂和捕收剂等药剂，提高氟化钙的回收率。但需提前得到原矿或尾矿中碳酸盐含量，以此选择合适工艺进行萤石的浮选。

实际上，不同矿区和不同工艺白钨尾矿中碳酸盐和氟化钙的含量确实存在着一定的差异。根据已有的研究报告显示，湖南柿竹园有色金属、湖南省黄沙坪铅锌矿的某些混合钨原矿和尾矿中氟化钙含量主要集中在9%~38%。故此标准方法的测定范围选择定为：9%~40%。

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。氟化钙是钨钼铋锡多金属矿在生产和贸易中较为关注的检测项目，目前没有钨钼铋锡萤石矿石、钨钼铋锡矿石、钨钼铋矿石、钨锡铋矿石、钼铋矿石、钨锡矿石、钨铋矿石、白钨萤石矿石等钨钼铋锡多金属矿中此项目检测的标准方法。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。目前氟化钙的检测方法主要有滴定法、分光光度法、X射线荧光光谱法、ICP-MS法等，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》所适用样品与钨钼铋锡多金属矿差异较大，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。团体标准《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》旨在建立钨钼铋锡多金属矿中9%~40%含量范围的氟化钙检测的标准方法。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。

（三）主要参加单位和工作组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：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。

其中，湖南柿竹园有色金属有限责任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、实验报告和编制说明撰写等工作，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，主要责任对试验方案的条件实验、加标回收等进行验证，提供精密度和准确度测试数据，以及对方法提出意见；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，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。

标准牵头单位湖南柿竹园有色金属有限责任公司是一家集采矿、选矿、资源综合利用、冶炼加工、新材料研发于一体的国有大型工业企业。矿区内资源储量大，其中钨资源储量占全国32%，工业可开采储量全球第一；矿物品种多达143种，其中钨、钼、锡、萤石等矿物被列入国家战略性矿产目录。公司主要产品包括钨、钼、铋、萤石、磁铁、硫铁等矿产品，仲钨酸铵、蓝色氧化钨、黄色氧化钨、紫色氧化钨等冶炼加工产品，钨粉、碳化钨粉等特种钨基新材料，萤石球团及无水氢氟酸等氟化工产品，硝酸铋、钼酸铋等铋系新材料。其中钨精矿、铋精矿、萤石精矿和钨制品产量位居全球第一。公司大力开展科技创新，拥有2个国

国家级科技创新平台，研发人员近300名，曾获得国家科技进步奖二等奖4次，国家技术发明二等奖1次，中国有色金属工业科学技术进步奖一等奖4次，省部级科技成果43项。累计有效专利超过60件。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”。

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 主要起草人及工作职责

起草人	工作职责
张碧兰、邵智铃、喻芳	负责试验方案的制定和实施、样品收集和分发,方法验证的开展、试验进度的组织协调以及标准条款和编制说明的撰写工作。
皮晓梅、周婷、李星逸、谢磊、周姣连	方法验证、对标准文本和编制说明提出修改意见和建议。
田松、武玉艳	提供精密度测试数据,并对标准文本提出修改意见和建议。

(四) 主要工作过程

1. 预研阶段

2024年2月至4月,由以湖南柿竹园有色金属有限责任公司为主的标准编制小组对钨钼铋锡多金属矿氟化钙的测定方法、样品含量范围等进行调研,同时收集相关样品并做对比,在样品对比和标准现状分析的基础上,起草《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第4部分:氟化钙的测定 滴定法》标准草案等材料。

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(SAC/TC243/SC3)提交了团体标准《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第4部分:氟化钙的测定 滴定法》标准制定的项目建议书、标准草案和立项报告等材料,经全体委员会议论证同意立项。

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4部分:氟化钙的测定 滴定法》。2024年4月,经任务落实会商议,将团体标准《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第4部分:氟化钙的测定 滴定法》的制定任务变更为由湖南柿竹园有色金属有限责任公司负责起草,技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC243)。项目计划编号为2024-011-T/CNIA,项目周期18个月,完成年限2025年8月。

3. 起草阶段

2024年4月24日~27日,全国有色金属标准化技术委员会在湖南省长沙市召开有色金属标准项目论证会暨标准制修订工作会议,稀有金属分标委组织会议对《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法》系列团体标准进行了任务落实。因湖南柿竹园有色金属有限责任公司在团体标准《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第4部分:氟化钙的测定 滴定法》中深度参与,做了大量的调研、预研工作,且在软硬件配置、技术能力、标准起草经历、日常检测方面都满足该标准所需,经北矿检测技术股份有限公司同意变更湖南柿竹园有色金属有限责任公司为

该标准的牵头起草单位。会议确定了标准制定的起草单位和验证单位，明确了所采用的分析方法，落实了标准计划项目的进度安排。

《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第4部分：氟化钙的测定 滴定法》起草单位：湖南柿竹园有色金属有限责任公司；一验单位：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；二验单位：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。

湖南柿竹园有色金属有限责任公司联合洛阳栾川钼业集团、江西钨业控股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，充分考虑试验样品的代表性，制备4个水平梯度的样品。

2024年4月~5月，湖南柿竹园有色金属有限责任公司和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提交变更申请后，由湖南柿竹园有色金属有限责任公司组织成立了标准编制组。编制组开展大量试验研究工作，形成试验报告和标准文本讨论稿。试验内容主要包括样品处理方法主要探讨样品前处理方式、样品一次滤渣处理方式、称样量、含钙乙酸用量、溶解时间、三氧化铝用量、三氧化铝浸取时间对氟化钙测定的影响，以及方法相关精密度和准确度验证，并将样品和试验报告以及标准文本讨论稿发给一验和二验单位，随即开展验证工作。

2024年7月24日~27日，全国有色金属标准化技术委员会在山西省大同市召开有色金属标准工作会议，对团体标准《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第4部分：氟化钙的测定 滴定法》进行讨论。会上金堆城钼业股份有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、北矿检测技术股份有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司等单位的20余位专家代表对本标准讨论稿、编制说明等进行了细致的讨论，并提出修改意见。8月~9月编制组结合讨论会各专家的意见和建议，开展新增条件实验与标准文本编辑性改动等工作，主要是：(1)考虑到与《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第5部分：碳酸钙的测定 滴定法》的样品前处理方式的一致性以及操作上的便捷性和成本效益，且不影响测定结果的情况下，将样品前处理方式由“含钙乙酸溶解”改为“乙酸溶解”；(2)方法测定范围为9.00%~40.00%，故去除条件实验中所用46.59%标样YSBC28731-2014；重新进行条件试验、干扰实验、加标回收实验，更新精密度数据，并于10月上旬将试验报告发送至验证单位再次进行验证。10月~11月收集验证报告、意见和建议，撰写编制说明，汇总试验数据，形成征求意见稿及编制说明。

4. 征求意见阶段

4.1 标准征求意见会议

2024年11月20日~23日，全国有色金属标准化技术委员会在海南省海口市召开有色金属标准工作会议，对团体标准《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第4部分：氟化钙的测定 滴定法》进行预审。会上新疆湘润新材料科技有限公司、攀钢集团研究院有限公司、昆明冶金研究院有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宁夏东方钽业股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、北矿检测技术股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、中国检验认证集团广东有限公司长沙矿冶院检测技术有限公司等多家单位代表参加了会议。与会专家及企业代表对《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第4部分：氟化钙的测定 滴定法》征求意见稿及编制说明进行了认真研究和讨论，提出了修改建议。12月编制组结合预审会各专家的意见和建议，展开标准文本编辑性改动和编制说明的补充撰写等工作，主要有：1) 标准文本的原理部分进行补充阐述；2) 标准文本中“5.1 水，符合GB/T 6682，二级及以上纯度”改为“5.1 水，GB/T 6682，二级”；3) 标准文本中“5.12

Na₂EDTA 标准滴定溶液”的配制和标定编辑格式修改，以及计算结果极差的描述修改；4) 标准文本中“7.4 测定”部分进行修改。12 月汇总试验数据，并对标准文本及编制说明修改完成后，形成送审稿及其编制说明。

4.2 标准在线征求意见

通过在中国有色金属标准质量信息网上挂网、发送标准邮件，对《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》标准进行广泛征求意见，共发送单位 9 个。回函的单位数 9 个，回函并有建议或意见及采纳情况，编写了《标准征求意见稿意见汇总处理表》。于 2025 年 2 月 24 日形成《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》标准送审稿及其编制说明。

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 20001.4-2015《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限和再现性限的计算。

(二) 适用性和先进性

本标准为首次制定，起草时调研了最新钨钼铋锡多金属矿相关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，采用稀乙酸进行样品的前处理。

一验单位北矿检测技术有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司和郴州市产商品质量监督检验所对该实验条件进行了验证，得到的实验现象和结论与起草单位一致。

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。

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

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。

一验单位北矿检测技术有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司和郴州市产商品质量监督检验所对该实验条件进行了验证，得到的实验现象和结论与起草单位一致。

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。

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
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

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。

一验单位北矿检测技术有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司和郴州市产商品质量监督检验所对该实验条件进行了验证,得到的实验现象和结论与起草单位一致。

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。

一验单位北矿检测技术有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司和郴州市产商品质量监督检验所对该实验条件进行了验证,得到的实验现象和结论与起草单位一致。

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,为保证反应完全此方法选择30min。

一验单位北矿检测技术有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司和郴州市产商品质量监督检验所对该实验条件进行了验证,得到的实验现象和结论与起草单位一致。

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。

一验单位北矿检测技术有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司和郴州市产商品质量监督检验所对该实验条件进行了验证, 得到的实验现象和结论与起草单位一致。

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。

一验单位北矿检测技术有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司和郴州市产商品质量监督检验所对该实验条件进行了验证, 得到的实验现象和结论与起草单位一致。

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。

一验单位北矿检测技术有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司和郴州市产商品质量监督检验所对该实验条件进行了验证, 得到的实验现象和结论与起草单位一致。

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。

一验单位北矿检测技术有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司和郴州市产商品质量监督检验所对该实验条件进行了验证，加标回收率分别在“98.35%~102.68%”、“99.62%~101.34%”和“98.67%~101.83 %”之间，得到的实验现象和结论与起草单位一致。

(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 长沙矿冶院检测技术有限责任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	10.00	18.95	26.26	39.87
2	10.00	19.06	26.31	40.01
3	10.02	18.79	26.26	40.42
4	10.03	18.90	26.37	39.98
5	9.98	18.97	26.40	40.07
6	10.06	19.06	26.34	39.92
7	10.02	18.92	26.30	40.11
平均值%	10.02	18.95	26.32	40.05
标准偏差%	0.0257	0.0945	0.0532	0.1810
G_n	1.721	1.164	1.503	2.020
G_1	1.388	1.693	1.127	1.018
$\lambda(0.05,n)$	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 15 郴州市产商品质量监督检验所的精密度试验结果

编号	氟化钙的质量分数/%			
	1#	2#	3#	4#
1	9.94	19.32	26.32	39.88
2	9.96	19.28	26.30	39.98
3	9.90	19.30	26.24	40.02
4	9.98	19.25	26.25	39.86
5	10.02	19.21	26.18	40.08
6	9.98	19.24	26.28	39.72
7	9.92	19.35	26.23	39.90
平均值%	9.96	19.28	26.26	39.92
标准偏差%	0.0407	0.0488	0.0472	0.1189
Gn	1.544	1.464	1.333	1.346
G1	1.404	1.405	1.636	1.682
$\lambda(0.05,n)$	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 16 中国有色桂林矿产地质研究院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	9.91	18.86	26.26	39.88
2	9.98	18.88	26.29	39.91
3	9.94	18.92	26.24	39.93
4	9.95	18.86	26.21	39.92
5	9.89	19.04	26.21	39.96
6	9.96	18.86	26.26	39.98
7	9.98	19.02	26.24	39.89
平均值%	9.94	18.92	26.24	39.92
标准偏差%	0.0341	0.0783	0.0288	0.0360
Gn	1.048	1.532	1.588	1.548
G1	1.593	0.766	1.191	1.231
$\lambda(0.05,n)$	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 17 中国检验认证集团广东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	9.98	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
λ (0.05,n)	2.355	2.355	2.355	2.355
λ (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。

表 18 组间格拉布斯（Grubbs）离群值检验结果

编号	氟化钙的质量分数/%			
	1#	2#	3#	4#
柿竹园	9.96	19.26	26.23	39.93
北矿检测	10.03	18.92	26.40	40.01
长沙矿冶	10.02	18.95	26.32	40.05
质检郴州	9.96	19.28	26.26	39.92
有色桂林	9.94	18.92	26.24	39.92
中检广西	9.96	18.8	26.32	39.96
总平均值/%	9.98	19.02	26.30	39.97
标准偏差/%	0.0371	0.1988	0.0644	0.0539
RSD/%	0.372	1.045	0.245	0.135
G _n	1.393	1.301	1.630	1.576
G ₁	1.033	1.113	1.009	0.834
λ (0.05,n)	1.887	1.887	1.887	1.887
λ (0.01,n)	1.973	1.973	1.973	1.973
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值

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} ：

$$C_{\max} = s_{\max}^2 / \sum_{i=1}^m s_i^2$$

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，则判定为歧离值，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。

表 19 柯克伦检验

	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
S_{\max}	0.0668	0.1225	0.0843	0.181
$\sum S^2$	0.013602	0.043573	0.018956	0.073418
$C=S_{\max}^2/\sum S^2$	0.3281	0.3444	0.3749	0.4462
$C(0.05, 6, 7)$	0.445			
$C(0.01, 6, 7)$	0.520			

柯克伦检验显示，水平4出现歧离值，可计入后续统计。

3.3 重复性限和再现性限的计算

表 20 重复性限和再现性限计算结果

实验室	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
柿竹园	9.96	19.26	26.23	39.93
北矿检测	10.03	18.92	26.40	40.01
长沙矿冶	10.02	18.95	26.32	40.05
质检郴州	9.96	19.28	26.26	39.92
有色桂林	9.94	18.92	26.24	39.92
中检广西	9.96	18.80	26.32	39.96
总平均值/%	9.98	19.02	26.30	39.97
标准偏差/%	0.0371	0.1992	0.0644	0.0539
T1	498.77	951.15	1314.59	1998.09
T2	4975.4807	18095.5395	34563.1015	79847.3793
T3	50	50	50	50
T4	438	438	438	438
T5	0.102231169	0.332493506	0.137563636	0.484241558
s_r^2	0.002323436	0.007556671	0.003126446	0.01100549
s_L^2	0.001223144	0.043964714	0.003980118	0.00257863
s_R^2	0.00354658	0.051521385	0.007106564	0.013584119
r	0.134965683	0.243401515	0.156560975	0.293739751
R	0.166748872	0.635553031	0.236041228	0.326342606

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，能够满足市场的需求。本标准颁布执行后，将形成钨钼铋锡多金属矿中氟化钙含量

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，填补钨钼铋锡多金属矿化学分析方法的标准体系，有利于钨钼铋锡多金属矿生产工艺指导、质量监控和贸易结算，助力我国钨钼铋锡多金属矿产业的发展。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

无。

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

本标准的技术内容与现行相关法律、法规、规章及相关标准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规定，建议本标准的性质为团体标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

1.首先应在实施前保证标准文本的充足供应，使相关生产和应用单位以及检测机构等都能及时获得本标准文本，这是保证新标准贯彻实施的基础。

2.本次制定的《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第4部分：氟化钙的测定 滴定法》，不仅与生产企业有关，而且与应用单位、检测机构等相关。对于标准使用过程中容易出现的疑问，起草单位有义务进行必要的解释。

3.可以针对标准使用的不同对象，如质量监管等相关部门，有侧重点地进行标准的培训和宣贯，以保证标准的贯彻实施。

4.建议本标准批准发布6个月后实施。

十一、废止现行有关标准的建议

无。

十二、其他应予说明的事项

无。