

标准制修订编制说明

(征求意见稿)

文件名称：金精矿化学分析方法 第 10 部分：铋量
的测定

文件编号：GB/T 7739.10—202×

文件类别：推荐性国家标准

制定或修订：修订

计划号：20233662-T-469

起止时间：2023 年 12 月—2024 年 11 月

牵头单位：长春黄金研究院有限公司

一、工作简况

1.1 任务来源及分工

2022年2月18日，国家标准委下达《国家标准化管理委员会关于开展推荐性国家标准复审工作的通知》（国标委发〔2022〕10号）文件，GB/T 7739.10—2007《金精矿化学分析方法 第10部分：铋量的测定》位列其中，经技术归口全国黄金标准化技术委员会组织，该标准牵头单位长春黄金研究院有限公司提出修订的复审建议意见，并提交修订标准草案与项目建议书，由TC 379按流程发起并通过委员表决后于2022年5月21日报国家标准委审核。

2023年12月28日，国家标准化管理委员会关于下达2023年国家标准的复审修订计划的通知（国标委发〔2023〕64号），立项《金精矿化学分析方法 第10部分：铋量的测定》推荐性国家标准修订项目，计划号20233662-T-469，技术归口全国黄金标准化技术委员会。

全国黄金标准化技术委员会组织长春黄金研究院有限公司牵头成立《金精矿化学分析方法 第10部分：铋量的测定》国家标准项目修订工作组，工作组对项目工作进行计划安排。起草单位、主要起草人及主要工作见表1。

表 1 任务安排

项目	单位名称	主要起草人	主要工作
单位	长春黄金研究院有限公司	陈永红、张越、 韩冰冰、苏广东、 阚春海、王立臣、 孙璐、孟宪伟、 肖千鹏	负责标准验证单位的 协调、标准方案的审定， 与标委会的沟通 负责试验方案的设 计、文本的编写、审核 负责试验工作、报告 编写、数理统计、标准 文本的编制
第一 验证 单位	北矿检测技术股份有限公司、深圳市 金质金银珠宝检验研究中心有限公 司	陈殿耿、陈娜娜、 方迪、张海龙	负责标准第一验证工 作、一验报告的编写
第二 验证 单位	烟台市金奥环保科技有限公司、国投 金城冶金有限责任公司、贵州华星冶 金有限公司、长春国检（济源）检测 科技有限公司、紫金矿业集团股份有 限公司、招金矿业股份有限公司金翅 岭金矿、山东恒邦冶炼股份有限公 司、湖南中南黄金冶炼有限公司、河 南省西北永宗检测科技有限公司、湖 南辰州矿业股份有限责任公司、河南 黄金产业技术研究院有限公司	王志强、杜臻、 龚文、丁重云、 钟英楠、王志广、 徐忠敏、王敬龙、 王凌燕、杨运光、 黄勇	负责精密度试验的验 证工作、提交试验报告 及精密度结果

1.2 工作过程

1.2.1 预阶段（2022年5月）

工作组结合 GB/T 7739.10—2007 实施过程中行业反馈意见，检索和收集国内外相关标准和文献资料，并进行整理分析，确定本标准的修订方案。

1.2.2 起草阶段（2024年1月—2024年7月）

1.2.2.1 前期试验工作

2024年1月~3月，工作组开展了相关试验的探索，包括对铈测

定条件的摸索与优化，干扰元素的排除方法，加标回收率试验。基于以上工作，工作组完成部分方法探索试验，形成了试验方案和标准草案。

1.2.2.2 方法验证与数理统计

2024年4月，组织了14家有资质的实验室进行方法一验二验工作，于2024年5月收回了全部的验证报告，在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作。

1.2.2.3 标准初审

2024年6月26日，在重庆市召开的标准审查会上，对本标准进行了初审，工作组汇总审查组提出的意见并分析后对标准进行了修改，形成征求意见稿，提交黄金标委会秘书处审核。

1.2.3 征求意见阶段（2024年8月—2024年10月）

2024年8月19日，全国黄金标准化技术委员会对标准公开进行意见征求，并发送征求意见材料至60家相关单位，公示期60天。

二、标准编制原则和标准主要工作内容的确定

2.1 标准编制原则

按照GB/T 1.1—2020和GB/T 20001.4—2015的规定开展本标准的修订工作，本标准修订过程遵循以下基本原则。

1) 本标准的编制既参考国外最新和应用最广的技术方法，又考虑国内现有检测机构的检测能力和实际情况，方法的检出限和测定范

围满足黄金行业对铈测定的工作要求。

2) 修订的方法准确可靠, 标准的制修订过程中一切结论的获得均有充分的科学论据给予支持。

3) 方法具有一定普遍适用性, 所用试剂价格合理, 相关仪器设备国内运用较广泛, 验证仪器覆盖市面上主流仪器设备, 易于推广使用。

2.2 新旧国家标准水平的对比

《金精矿化学分析方法 第 10 部分: 铈量的测定》国家标准各部分相关条款的主要技术内容作如下说明:

本部分与 GB/T 7739.10—2007 相比, 除结构性调整和编辑性改动外, 主要技术变化如下:

- a) 更改了测定范围 (见第 1 章, 2007 年版的第 1 章);
- b) 修改了测定方法“氢化物发生-原子荧光光谱法”为“原子吸收光谱法” (见第 4 章, 2007 年版的第 3 章);
- c) 更改了称样质量 (见 5.4.2, 2007 年版的 2.4.1);
- d) 更改了所加滤纸的面积 (见 5.5.3.2, 2007 年版的 2.4.3.1);
- e) 更改了加酸方式 (见 5.5.3.3, 2007 年版的 2.4.3.2);
- f) 增加了干扰元素的消除方法 (见 5.5.3.5);
- g) 删除了“允许差”要求 (见 2007 年版的 2.6);
- h) 增加了“重复性”和“再现性”要求 (见 5.7)。

随着行业的发展, 金精矿产品的品位范围有了一定的变化, 测定范围需要修订。2007 版标准方法 1 硫酸铈滴定法测定铈的范围最高

为 5%，而目前的金精矿中的铋品位远远高于 5%，因此需要在测定范围上进行修订。

当前矿种的杂质元素越来越多，干扰元素的存在使方法的准确度存在可疑性，现行的方法在溶样方法、测定方法上都需要修订以适应当前矿种的检测。且根据日常生产经验来看，原子荧光法测定铋含量没有原子吸收法稳定，为了提高测定效率和方法的可操作性，需要在测定金精矿中低品位铋的试验方法上作出修订。通过本次国家标准的修订，满足企业对国家标准的需求，对整个黄金行业的健康发展提供更强的技术支撑。

2.3 方法研究报告

2.3.1 方法研究的目标

通过本标准的修订，使标准方法的各种条件、精密度、准确度等满足黄金行业对铋的测定要求。

2.3.2 方法原理

方法 1 火焰原子吸收光谱法测定范围为 0.050%~5.00%：试料经硝酸和硫酸分解，用酒石酸和盐酸提取，在盐酸介质中于火焰原子吸收光谱仪波长 217.6 nm 处，以空气-乙炔火焰测量铋的吸光度值，按工作曲线法计算铋量。

方法 2 硫酸铋滴定法测定范围为 2.00%~20.00%：试料用硫酸-硫酸钾分解，以滤纸作还原剂和助溶剂，在盐酸介质中，加磷酸掩蔽高价铁离子，以甲基橙为指示剂，在 80 °C~90 °C 用硫酸铋标准滴定溶液滴定至溶液红色消失，即为终点。

2.3.3 试验情况与结论

2.3.3.1 火焰原子吸收法

试料经硝酸和硫酸分解，用酒石酸和盐酸提取，在盐酸介质中于火焰原子吸收光谱仪波长 217.6 nm 处，以空气-乙炔火焰测量铈的吸光度值，按工作曲线法计算铈量。

2.3.3.1.1 仪器测定参数选择、确定

本试验使用的仪器为美国赛默飞 iCE 3300，测定中最佳测定参数列于下表，下表所列参数只适用于本次试验所使用的美国赛默飞 iCE 3300 原子吸收光谱仪，如果非此型号的原子吸收光谱仪，请根据具体型号选择合适的参数。

表 2 测定中所确定的仪器各参数

元素	波长 /nm	光谱通带 /nm	灯电流 /mA	空气流量 L/h	乙炔流量 L/h	燃烧头高度mm
铈	217.6	0.2	15	500	50	6

2.3.3.1.2 仪器灵敏度考察

采用 1 ug/mL 浓度的标准溶液，在 217.6 nm 检测波长下连续进样 11 次，得出测定的吸光度值，根据已知的浓度和相对应的吸光度平均值计算出仪器对该元素的灵敏度 S_B 。

$$S_B = \frac{0.0044 \times C_B}{A_B} \text{-----(1)}$$

式中：

S_B ——仪器对元素 B 的灵敏度，ug/mL；

C_B ——元素 B 的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

A_B ——已知浓度的标准溶液所对应的吸光度值。

表 3 灵敏度考察

元素	铈										
吸光度值	0.0186	0.0182	0.0188	0.0186	0.0185	0.0187	0.0183	0.0181	0.0183	0.0187	0.0183
灵敏度 ($\mu\text{g/mL}$) ⁻¹	0.24										

2.3.3.1.3 仪器检出限考察

采用同步制备的空白溶液，在 217.6nm 检测波长下连续测定 11 次，得出相应的吸光度值，计算出空白溶液吸光度值的标准偏差，以空白溶液 3 倍的标准偏差除以斜率 ($3S/b$) 为检出限，以空白溶液 10 倍的标准偏差除以斜率得到的浓度，计算方法定量下限（称样量 0.30 g 进行计算）。其中斜率 b 为 $0.0165/(\mu\text{g/mL})$ 。

表 4 仪器检出限

元素	铈										
吸光度值	0.0013	0.0011	0.0008	0.0011	0.0007	0.0006	0.0013	0.0012	0.0014	0.0010	0.0012
标准偏差	0.0003										
检出限/ $\mu\text{g/mL}$	0.055										
定量下限/%	0.0061										

2.3.3.1.4 工作曲线线性考察

分别移取 0 mL、0.50 mL、1.50 mL、2.50 mL、5.00 mL、7.50 mL 和 10.00 mL 铈标准溶液(3.9)，置于一组 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 酒石酸溶液（3.6），加入 10 mL 盐酸（3.1），用水稀释至刻度，混匀。配制的标准溶液浓度分为 0 $\mu\text{g/mL}$ 、1.00 $\mu\text{g/mL}$ 、3.00 $\mu\text{g/mL}$ 、

5.00 ug/mL、10.00 ug/mL、15.00 ug/mL 和 20.00 ug/mL。以水调零，测量吸光度。以浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线，并计算出线性相关系数。

表 5 标准曲线相关数据结果

	铈标准溶液浓度对应吸光度							线性
浓度	0	1.00	3.00	5.00	10.00	15.00	20.00	0.9999
吸光度	0.0013	0.0186	0.0516	0.0874	0.1692	0.2493	0.3317	

2.3.3.1.5 试液中硫酸对铈测定影响

分别移取 5mL 铈标准溶液（200 ug/mL），置于 4 个 100mL 容量瓶中，并均加入 20 mL（1+1）盐酸，分别加入 0mL、2mL、4mL、6mL 的（1+1）硫酸溶液，采用原子吸收测试，对比铈吸光度的变化，现考察试液中硫酸浓度对铈测定的影响。

表 6 硫酸浓度对铈测定结果的影响

硫酸浓度	0	（1+99）硫酸	（2+98）硫酸	（3+97）硫酸
铈吸光度/Abs	0.1694	0.1690	0.1686	0.1663

结论：在（1+9）的盐酸溶液中，试液中硫酸浓度不大于 2% 时，对铈测定结果无影响，本文试液中硫酸浓度约为 1%，可保证测试结果的准确性。

2.3.3.1.6 称样量的考察试验

表 7 最大称样量考察结果表

金精矿 1#	$w(\text{Sb}) / \%$				RSD/%
	测定值 1	测定值 2	测定值 3	平均值	

0.20 g	0.13	0.13	0.14	0.13	3.77
0.30g	0.13	0.13	0.13	0.13	0.00
0.50g	0.13	0.13	0.12	0.13	4.62

结论：选择样品含量最低的金精矿 1#最大称样量试验，通过表 6 可知，最低含量的样品在称样量为 0.20 g-0.50 g 之间结果一致，且精密度符合要求，因此本试验采用低含量样品称取 0.30 g。

2.3.3.1.7 试料溶解时加酸量的考察

表 8 不同加酸量的结果

金精矿 5#	加入量/mL	$w(\text{Sb}) / \%$				RSD/%
		1	2	3	平均值	
硝酸	5	4.59	4.75	4.88	4.74	3.06
	10	4.90	4.85	4.96	4.90	1.12
	15	4.81	4.86	4.97	4.88	1.68
	20	4.88	4.92	4.86	4.89	0.63
硫酸	1	4.73	4.63	4.73	4.70	1.23
	3	4.87	4.81	4.98	4.89	1.76
	5	4.83	4.89	4.95	4.89	1.23
	10	4.98	4.85	4.83	4.89	1.67

结论：硝酸加入量为 5 mL 时，精密度差，且结果偏低，可能是样品溶解不完全，所以本试验采用硝酸加入量为 10 mL。通过硫酸加入量试验可知硫酸加入量为 1 mL 时，测定结果偏低。为了保证样品溶解完全，本试验选择硫酸加入量为 5 mL。

2.3.3.1.8 浸出酸度的试验考察

表 9 盐酸介质酸度的考察结果

试样编号	盐酸 (3.4) 加入量/mL	$w(\text{Sb}) / \%$				RSD/%
		1	2	3	平均值	
金精矿 5#	5	4.61	4.41	4.70	4.57	3.25

	8	4.83	4.85	4.93	4.87	1.09
	10	4.85	4.86	4.91	4.87	0.66
	15	4.81	4.86	4.88	4.85	0.74
	20	4.82	4.86	4.82	4.83	0.48

结论: 盐酸介质酸度为 5% 时, 结果偏低, 可能是由于酸度低时, 导致铈的水解, 使得测定结果偏低, 随着酸度增加, 信号受到抑制, 所以本试验采用 10% 的盐酸介质进行试验。

2.3.3.1.9 酒石酸加入量的试验考察

表 10 酒石酸溶液(3.6)加入量考察

试样编号	酒石酸量	$w(\text{Sb}) / \%$				RSD/%
		1	2	3	平均值	
金精矿 5#	1 mL	4.73	4.56	4.67	4.65	1.85
	3 mL	4.91	4.76	4.67	4.78	2.54
	5 mL	4.89	4.86	4.91	4.89	0.51
	10 mL	4.83	4.81	4.87	4.84	0.63

结论: 随着酒石酸加入量的增大, 铈的测定值也随之增大并趋于稳定; 酒石酸加入量为 1 mL 时, 铈测定结果精密度差且偏低, 说明铈存在水解。酒石酸加入量为 3 mL 数据精密度差, 可能是部分铈水解; 酒石酸加入量为 10 mL 时, 测定结果呈现系统偏低, 是由于酒石酸的加入量越大, 试液中的固含量越高, 导致火焰原子吸收仪的雾化效率降低, 为保证仪器最佳的雾化效率且铈不水解, 选择酒石酸加入量为 5 mL。

2.3.3.1.10 定容洗液的考察

表 11 定容过程铈水解的试验

样品	洗液	Sb-1	Sb-2	Sb-3	平均
金精矿5#	水	4.73	4.56	4.67	4.65
	5%HC1+0.5%酒石酸	4.81	4.86	4.97	4.88

结论: 由上表可知, 采用纯水直接定容试液, 会导致高含量锑在定容过程中出现水解情况, 导致结果偏低。为了防止锑在试液定容过程出现水解, 采用 5%HC1+0.5%酒石酸进行定容和稀释。

2.3.3.1.11 元素干扰试验考察

表 12 干扰元素对锑测定结果的影响

试样	干扰元素及浓度	测定值%
金精矿 1#	110 ug Au, 2000 ug Ag, 50 mg Cu, 80 mg Pb, 30 mg Zn, 1 mg Bi, 1mg Cd, 400 ug Cr, 60 mg Fe, 30 mg As	0.13
金精矿 2#		0.88
金精矿 3#		1.69
金精矿 4#		2.83
金精矿 5#		4.88

结论: 通过干扰试验可知, 金精矿中的金属元素不干扰锑含量的测定, 说明该方法测定准确可靠。

2.3.3.1.12 精密度试验

表 13 精密度试验结果

试样	测定值 (%)						平均值 (%)	SD	RSD (%)
金精矿 1#	0.131	0.137	0.133	0.132	0.139	0.131	0.134	0.004	3.14
	0.134	0.144	0.132	0.130	0.133				
金精矿 2#	0.888	0.863	0.922	0.881	0.903	0.872	0.888	0.021	2.31
	0.858	0.879	0.892	0.918	0.889				
金精矿 3#	1.662	1.703	1.781	1.756	1.679	1.732	1.704	0.043	2.51
	1.713	1.647	1.677	1.731	1.662				
金精矿 4#	2.812	2.803	2.862	2.844	2.851	2.801	2.827	0.022	0.77

	2.822	2.839	2.847	2.809	2.812				
金精矿 5#	4.853	4.862	4.891	4.860	4.888	4.858	4.891	0.038	0.78
	4.978	4.889	4.933	4.912	4.873				

结论：通过对金精矿样品进行 11 次测定，结果精密度为 0.79% -3.52%，精密度良好，满足试验要求。

2.3.3.1.13 方法的准确度试验

采用 GBW(E)070080、GBW 07170、GBW 07280 按照以上方法进行测试，验证方法的准确度。

表 14 标准样品测试结果

标准样品	测定值(%)	参考值(%)	误差(%)
GBW(E)070080	0.045	0.044	0.01
GBW 07170	1.22	1.25	-0.03
GBW 07280	2.83	2.81	0.02

结论：通过标准样品的验证结果可知，该方法准确可靠，具有良好的准确度。

2.3.3.1.14 方法比对试验

表 15 方法比对试验结果

样品编号	本法(%)	YS/T 775.4—2011	GB/T 7739.10 中容量法
			1
金精矿 1#	0.13	0.13	0.13
金精矿 2#	0.89	0.88	0.87
金精矿 3#	1.78	1.74	1.73
金精矿 4#	2.83	2.81	2.84
金精矿 5#	4.89	4.90	4.95

结论：通过试验方法与国家标准方法、行业标准的比对可知，该

方法具有良好的准确度。

2.3.3.2 硫酸铈滴定法

试料用硫酸-硫酸钾分解，以滤纸作还原剂和助溶剂，在盐酸介质中，加磷酸掩蔽高价铁离子，以甲基橙为指示剂，在 80 °C~90 °C 用硫酸铈标准滴定溶液滴定至溶液红色消失，即为终点。

2.3.3.2.1 条件试验

(1) 标定对象的选择

标定是容量法中重要的一部分，决定着滴定度的大小。

标定物质的选择标定对象有三种选择：分取纯铈制成的溶液（称取 1.25g 金属铈，1+1 硫酸加热溶解后，用 1+1 硫酸定容至 500mL 容量瓶，分取 25mL），铈粒直接溶解（20 mL 1+1 硫酸溶解），铈屑直接溶解（20 mL 1+1 硫酸溶解）。标定结果和滴定的前后温度见下表 16。

表 16 标定结果和滴定的前后温度对比

名称	滴定度/(g/mL)				平均值/(g/mL)	RSD/%	称样量/g	滴定前温度/°C	滴定后温度/°C
溶液	0.003314	0.003315	0.003319	0.003321	0.003318	0.10	0.065	89	85
铈粒	0.003318	0.003319	0.003321	0.003312	0.003317	0.12	0.065	88	85
铈屑	0.003314	0.003318	0.003312	0.003319	0.003316	0.10	0.065	88	85

结论：三种标定对象的标定结果的平均值与精密度并无显著差异。

因此仍然采用铈粒标定。

(2) 标定物质称样量的确定

硫酸铈标准滴定溶液 [$c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \approx 0.05 \text{ mol/L}$]。铈粒的称样量对标定结果可能存在影响，称样量过多，滴定体积过多，易使反应体系酸度改变过大；称样量过少，滴定体积过少，精密度变差。本试验称取不同的铈粒称样量进行标定。具体标定结果见下表 17。

表 17 不同的铈粒称样量的标定结果

称样量/g	滴定度/(g/mL)				平均值 /(g/mL)	RSD/%
	1	2	3	4		
0.0650	0.003318	0.003314	0.003319	0.003318	0.003317	0.07
0.1000	0.003313	0.003316	0.003318	0.003314	0.003315	0.07

结论：由上表可以看出，两种称样量值对标定结果几乎无影响。因此本方法选择标定铈粒的称样量为 0.0650 g。

(3) 标定酸浓度的确定

酸浓度（酸所占溶液的体积百分比）对铈测定的影响总结起来有以下三方面：

一是硫酸可以消解样品；

二是在滴定过程中盐酸浓度变化会影响铈与硫酸铈的反应速率；

三是铈的化合物在酸浓度较低时容易发生水解，形成难溶的碱式盐，会使测定结果偏低，酸浓度过高的滴定不在等当点变色。试验证明恰当的酸浓度可以预防上述 3 种情况的发生。由于标定对象采用铈

溶液、铈粒、铈屑时均无差异，本试验仍选择铈粒为标定对象。酸浓度分为硫酸浓度和盐酸浓度。

3.1.3.1 的硫酸浓度试验操作方法为：称取 0.0650 g 铈粒，分别置于 300 mL 锥形瓶中，以少量水润湿，加入如下表体积的 1+1 硫酸，加热溶解，待硫酸冒烟时，加盖，溶解至清亮，取下冷却至室温，加入如下表的水量、1+1 盐酸和磷酸。为了保证滴定时盐酸浓度一致，加水量略有不同。具体标定结果见下表 18。

表 18 硫酸浓度试验标定记录

条件	酸浓度 /%	硫酸 (1+1) / mL	水 / mL	盐酸 (1+1) / mL	磷酸 / mL	滴定度 / (g/mL)				平均值 / (g/mL)	RSD / %
硫酸浓度	4	10	55	50	10	0.003300	0.003300	0.003290	0.003290	0.003293	0.18
	8.3	20	50	50	10	0.003328	0.003328	0.003328	0.003327	0.003328	0.02
	12.5	30	45	50	10	0.003328	0.003320	0.003328	0.003325	0.003324	0.11
	17	40	40	50	10	0.003341	0.003339	0.003341	0.003339	0.003371	0.71
	21	50	35	50	10	0.003662	0.003568	0.003545	0.003592	0.003568	1.42

结论：由上表可以看出，随着硫酸浓度的增加，滴定度值也随之升高；浓度在 8%~12.5% 之间，结果准确度与精密度良好，因此本方法在标定溶解铈粒时还是加入 20 mL 1+1 硫酸。

3.1.3.2 的盐酸浓度试验操作方法为：称取 0.0650 g 铈粒，加入 20 mL 1+1 硫酸加热溶解，待硫酸冒烟时，加盖，溶解至清亮，取下冷却至室温，加入如下表的水量、1+1 盐酸和磷酸。具体标定结果

见下表 19。

表 19 盐酸浓度试验标定记录

条 件	浓 度 / %	盐 酸 (1+ 1) 加 入 量 / mL	水 / mL	磷 酸 / mL	滴 定 度 / (g/mL)				平 均 值 / (g/mL)	RSD/ %
盐 酸	5	10	70	10	0.003802	0.003571	0.003676	0.003750	0.003700	2.71
	10	20	60	10	0.003430	0.003400	0.003433	0.003320	0.003396	1.55
	15	30	50	10	0.003368	0.003351	0.003389	0.003390	0.003375	0.55
	17	34	46	10	0.003359	0.003325	0.003347	0.003330	0.003340	0.47
	20	40	40	10	0.003328	0.003338	0.003325	0.003322	0.003328	0.21
	25	50	30	10	0.003368	0.003378	0.003383	0.003350	0.003370	0.43
	30	60	20	10	0.003385	0.003390	0.003400	0.003408	0.003496	0.30
	40	80	10	10	0.003394	0.003410	0.003433	0.003489	0.003432	1.21

结论：由上表可以看出，盐酸浓度低于一定值，铈易发生水解，标定结果偏高，而且拖尾现象严重；随着盐酸浓度的增加，滴定度值也随之升高；盐酸浓度高于一定值，滴定终点在不当点变色，标定结果偏高。酸度在 17%~20% 之间，结果准确度与精密度良好，因此本方法在标定铈粒时，先加入 50 mL 水，冷却后加入 50 mL 1+1 盐酸。滴定温度对铈测定的影响。

(4) 滴定温度对铈测定的影响

铈的氯化物在盐酸溶液中低温度即可挥发，五氯化铈在常压下 140 °C 沸腾，并逐渐分解为三氯化铈和氯气，三氯化铈在 110 °C 即可挥发；因此，分析铈时，应控制滴定反应的最高温度，避免在盐酸

溶液中蒸发或煮沸。同时，若低于滴定反应的最低温度，则会造成反应不完全，使标定结果偏高。因此，试验证明恰当的滴定温度可以预防上述两种情况的发生。本试验采用自动搅拌加热滴定装置，可以保持温度稳定，搅拌速率可以控制一致，滴定终点可以控制快搅慢滴，易于观察终点，易于保温。标定结果与手动滴定无明显差异。

滴定温度试验操作方法为：称取 0.0650 g 铈粒，加入 20 mL 1+1 硫酸加热溶解，待硫酸冒烟时，加盖，溶解至清亮，取下冷却至室温，加入 50 mL 水，冷却后加入 50 mL 1+1 盐酸和 10 mL 磷酸。滴定采用在电炉上加热到设定温度（电炉盘比自动搅拌器加热快），再自动搅拌并加热的方式，同时插入温度计，保持滴定温度维持设定温度。具体标定结果见下表 20。

表 20 滴定温度试验记录

条件	滴定前温度 /℃	滴定后温度 /℃	滴定度/(g/mL)				平均值 / (g/mL)	RSD/ %
温度	70	65	0.003283	0.003270	0.003268	0.003288	0.003277	0.30
	75	70	0.003290	0.003283	0.003277	0.003298	0.003287	0.28
	80	75	0.003298	0.003306	0.003315	0.003310	0.003307	0.22
	85	80	0.003320	0.003330	0.003328	0.003320	0.003325	0.16
	90	85	0.003320	0.003325	0.003320	0.003328	0.003323	0.12
	95	90	0.003330	0.003358	0.003350	0.003340	0.003345	0.36
	100	95	0.003410	0.003385	0.003370	0.003377	0.003386	0.52
	110	105	0.003485	0.003390	0.003459	0.003470	0.003451	1.22

结论：由上表可以看出，温度在 80 °C ~ 90 °C 范围标定结果好，高于此范围结果不稳定且标定结果偏高；低于此范围，反应不完全或

反应速率缓慢，标定结果不稳定。因此本方法选择的滴定温度范围为 80 °C ~ 90 °C。

表 21 手动滴定与搅拌加热滴定对比

条件	滴定前温度 /°C	滴定后温度 /°C	滴定度 / (g/mL)				平均值 / (g/mL)	RSD / %
手动滴定	86	80	0.003315	0.003310	0.003318	0.003320	0.003316	0.13
自动搅拌加热滴定	88	85	0.003318	0.003325	0.003317	0.003320	0.003320	0.11

结论：搅拌加热滴定可以保持温度 80 °C ~ 90 °C，搅拌速率可以控制一致，滴定终点可以控制快搅慢滴，结果无明显差异，但自动搅拌的易于观察终点，易于保温，推荐此法。

(5) 标定时盐酸加入方式

标定时，由于溶液是硫酸体系，在加入水时反应会比较剧烈，出现冒泡的现象，此时体系温度较高，所以在加入盐酸后溶液，体系中的铈与盐酸形成的氯化物在瞬时的高温下可能会引起铈量损失，导致标定结果精密度差。

盐酸加入方式试验操作方法为：

方式 1：金属溶解完全冷却至常温后，加入 100 mL 1+3 盐酸溶液。

方式 2：金属溶解完全冷却至常温后，加入 75 mL 水，冷却后，25 mL 盐酸溶液。

方式 3：金属溶解完全冷却至常温后，加入 50 mL 水，冷却后，加 50 mL 1+1 盐酸溶液。

表 22 盐酸加入方式试验记录

盐酸加入方式	浓度 /%	不同形式盐酸加入量 /mL	水加入量 /mL	磷酸 /mL	滴定度 / (g/mL)				平均值 / (g/mL)	RSD / %
1	20	100	0	10	0.003335	0.003329	0.003343	0.003321	0.003332	0.28
2	20	25	75	10	0.003339	0.003327	0.003330	0.003329	0.003331	0.16
3	20	50	50	10	0.003329	0.003327	0.003325	0.003322	0.003326	0.09

结论：由上表可以看出，先加水，冷却后，再加稀盐酸，可以有效避免体系放热造成的铈量损失，导致标定结果偏高的现象，结果准确度与精密度良好，因此本方法在标定铈粒时选择金属溶解完全冷却至常温后，加入 50 mL 水，冷却后，加 50 mL 1+1 盐酸溶液。

(6) 标定时是否需要滤纸还原

标定时铈金属与硫酸反应后生成硫酸铈 $2\text{Sb} + 6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) = \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ ，因为硫酸铈中的铈是三价的，而硫酸铈滴定的为正是三价铈，因此不需要滤纸还原，但怀疑在过程中是否存在氧化现象，本条件旨在探究标定是否需要滤纸还原。

标定时是否需要滤纸操作方法：称取 0.0650 g 金属铈粒，平行 8 份，加入 20 mL 1+1 硫酸，加热溶解，待硫酸冒烟时，加盖，溶解至清亮，取下冷却至室温，其中四份加入 8 cm² 的滤纸，还原，另外四份不加，然后均加入 50 mL 水、50 mL 1+1 盐酸和 10 mL 磷酸，结果见下表 23。

表 23 是否需要滤纸记录

样品	条件	滴定度/(g/mL)				平均值/(g/mL)	RSD/%
锑粒	加滤纸	0.003324	0.003329	0.003325	0.003326	0.003327	0.06
	不加滤纸	0.003325	0.003326	0.003322	0.003325	0.003324	0.05

由上表可以看出,标定时不加滤纸和加滤纸还原结果几乎无差异;由于加滤纸反应时间长,因此本方法在标定溶解锑粒时选择不加滤纸。

(7) 最大称样量的考察

考察最大称样质量为多少,以锑含量最小的样品为试验对象,分别采取不同的称样量试验,观察试验结果,以此确定最大称样量。具体试验结果见下表 24。

表 24 最大称样量考察记录

试样编号	称样量 (g)	$w(\text{Sb})\%$					RSD/%
		测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
金精矿 3#-Sb	0.2000	1.74	1.79	1.72	1.78	1.76	1.88
	0.3000	1.75	1.78	1.73	1.75	1.75	1.18
	0.5000	1.72	1.71	1.68	1.67	1.70	1.40

结论:最大称样量为 0.3 g 时, RSD 最小,且终点易观察。如果继续提高称样量,会造成样品的迸溅或滴定终点变化不明显,造成 RSD 偏大,因此确定最大称样量为 0.3 g。

(8) 最小称样量的考察

考察最小称样质量为多少,以锑含量最高的样品为试验对象,分别采取不同的称样量试验,观察试验结果,以此确定最小称样量。具体试验结果见下表 25。

表 25 最小称样量考察记录

试样编号	称样量 (g)	w (Sb) %					RSD/%
		测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
金精矿 6#-Sb	0.0500	19.86	20.26	20.14	19.87	20.03	1.00
	0.1000	19.91	19.85	19.92	19.89	19.89	0.16
	0.2000	19.90	19.92	19.90	19.92	19.91	0.06
	0.3000	19.88	19.86	19.90	19.88	19.88	0.08
	0.5000	19.57	19.61	19.66	19.52	19.59	0.30
	1.0000	18.74	18.98	18.90	18.70	18.83	0.70

结论：确定称样量为 0.2000 g 时，RSD 最小，在此含量下，如果继续提高称样量，会造成样品迸溅或损失，且滴定时指示剂红色不易褪去，造成 RSD 偏大；若减少称样量，则也会造成 RSD 偏大，因此确定最小称样量为 0.2000 g。

根据滴定度和称样量、含量的关系，确定称样量。

表 26 称样量确定记录

锑的质量分数 /%	试料量 /g
>2.00~5.00	0.30
>10.00~20.00	0.20

(9) 消解方式的确定

本方案依然采用原方法 $H_2SO_4-k_2SO_4$ (滤纸还原) 的消解方式，对硫酸钾加入量和滤纸大小进行验证，以确定最佳的加入量。

3.2.2.1 硫酸钾的加入量

硫酸钾在溶解样品中起到助溶的作用，在加酸之前加入，本试验对加入量，加入与否做了研究，试验对象为金精矿 5#：

表 27 硫酸钾加入量研究

试样编号	硫酸钾加入量/g	$w(\text{Sb})\%$					RSD/%
		测量值 1	测量值 2	测量值 3	测量值 4	平均值	
金精矿 5#	0	9.71	9.99	9.73	9.92	9.88	1.41
	1	10.19	10.22	10.11	10.20	10.18	0.47
	2	10.21	10.18	10.27	10.19	10.21	0.39
	3	9.69	9.20	9.59	9.34	9.38	2.40

结论： K_2SO_4 加入量过高或过低均会引起结果偏低，选择加入量为 1~2 g 最佳。

(10) 滤纸的加入量

滤纸在溶解样品中起到还原的作用，在冒硫酸烟之后加入，本试验对加入量进行研究，试验对象为锑含量最高的金精矿 6#：

表 28 滤纸加入量研究

试样编号	滤纸/cm ²	$w(\text{Sb})\%$					RSD/%
		测量值 1	测量值 2	测量值 3	测量值 4	平均值	
金精矿 6#	1	19.42	19.49	19.30	19.35	19.38	0.43
	3	19.42	19.49	19.23	19.40	19.37	0.57
	5	19.28	19.65	19.45	19.55	19.55	0.81
	8	19.57	19.69	19.69	19.67	19.68	0.29
	15	19.60	19.53	19.55	19.25	19.44	0.81

结论：滤纸将 5 价锑还原成 3 价锑，滤纸过少不够还原的量，造成反应不完全；滤纸过多如 15cm² 时则还原时间过长，容易造成滤纸反应不充分。因此本方法在滤纸还原时选择 8 cm² 滤纸。

(11) 样品的消解时间

对于很多金精矿的不含碳的样品，加入浓硫酸后，高温（小炉盘 350℃ 左右）条件下反应，约 10min 后就会冒浓白烟，观察到样品已经反应完全，为探究溶样时间对结果的影响，欲进行对比试验：在加入硫酸后置于电热板上加热，低温蒸干待驱除大部分硫后，盖上表面皿，待样品冒浓白烟后反应 0 min、10 min、30 min、60 min，试验对象为金精矿 5#，试验结果见表 29。

表 29 样品消解时间研究

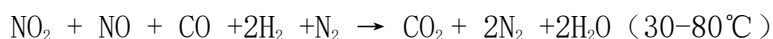
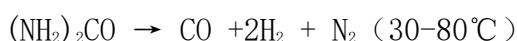
试样编号	时间/min	w (Sb) %					RSD/%
		测量值 1	测量值 2	测量值 3	测量值 4	平均值	
金精矿 5#	0	9.61	10.05	10.02	9.80	9.87	2.09
	10	10.29	10.04	10.00	10.10	10.11	1.27
	30	10.21	10.02	10.10	10.17	10.13	0.82
	60	10.18	10.12	10.20	10.10	10.15	0.47

结论：低温蒸干待驱除大部分硫后，盖上表面皿，若立即取下，反应不完全造成结果偏低，应待样品全部溶解后取下。

2.3.3.2.2 干扰试验

(1) 碳干扰的消除

大多数试样中含碳高会引起样品消解不完全、测定结果偏低、终点无法观察等现象。本试验选择硝硫混酸+尿素的方式除去碳的干扰。硝硫混酸会使碳消解完全，尿素与氮氧化物反应消除硝酸对指示剂的影响。原理如下：



具体操作为：若试样加入硫酸，在保持溶液微沸的温度下溶解 30 min 步骤完成后，仍有不溶的黑色残渣，趁热向锥形瓶中小心滴入 3 滴~4 滴硝硫混酸，直到试样溶解至无黑色残渣并且硝酸烟冒尽为止，取下稍冷，加入下表中各个量的尿素，继续加热至冒烟 2 分钟，取下冷却，加入 8 cm² 滤纸还原。试验对象为样品 20230569-4895，具体结果见下表 30。

表 30 碳干扰消除研究

试样编号	尿素/g	$w(\text{Sb})\%$					RSD/%
		测量值 1	测量值 2	测量值 3	测量值 4	平均值	
20230569-4895	0	6.87	12.57	6.50	10.10	9.01	31.87
	0.5	16.18	16.21	16.17	16.22	16.20	0.15
	1	16.52	15.96	15.98	16.27	16.18	1.64
	2	16.27	15.75	15.86	15.94	15.96	1.40
	5	15.93	14.94	14.90	15.20	15.24	3.13

结论：可以看出，尿素加入量过高或过低均会引起结果精密度差，选择加入量为 0.5 g 最佳；

(2) 特殊样品的处理

对于加入硝硫混酸三次以上仍然有黑色残渣的样品，一般需要加“F”处理。在本方案中考虑 F 以何种形式添加效果最好。由于 HF 严重腐蚀玻璃杯，因此可选方式为：饱和氟化氢铵溶液、250 g/L 氟化铵溶液、氟化钠溶液。并对 F 的加入量进行研究试验对象为样品 20233606-79，试验结果见下表。

表 31 氟离子加入研究试验

试样编号	加氢方式	加入量	w (Sb) %					RSD/%
			测量值 1	测量值 2	测量值 3	测量值 4	平均值	
20233606-79	氟化氢铵	3 mL	25.10	25.08	24.51	24.79	24.87	1.12
	氟化铵	3 mL	25.11	25.07	25.09	24.96	25.06	0.27
	氟化钠	1 g	24.76	24.14	23.83	24.93	24.42	2.12

表 32 氟化铵加入量研究

试样编号	氟化铵加入量 /mL	w (Sb) %					RSD/%
		测量值 1	测量值 2	测量值 3	测量值 4	平均值	
20233606-79	0	14.71	14.37	14.50	15.00	14.65	1.88
	0.5	19.03	19.24	19.00	19.30	19.14	0.78
	1.0	21.38	21.52	21.30	21.55	21.44	0.55
	1.5	23.84	23.76	23.70	23.86	23.79	0.31
	2.0	24.65	24.73	24.40	24.43	24.55	0.66
	3	25.11	25.07	25.09	24.96	25.06	0.27
	5	24.98	24.90	25.10	24.88	24.97	0.40
	10	21.41	21.60	21.10	21.80	21.48	1.39

结论：由表可以看出，对于加入硝硫混酸三次以上仍然有黑色残渣的样品，若不加氟会导致样品溶解不充分，造成结果偏低，若氟加

入过量会造成结果偏低。选择加入 3 mL 250g/L 氟化铵溶液结果再现性较好。

注：本试验对正常样品进行加氟研究，试验对象为金精矿 5#，试验结果见下表：

表 33 氟化铵加入量研究

试样编号	氟化铵加入量 /mL	w (Sb) %					RSD/%
		测量值 1	测量值 2	测量值 3	测量值 4	平均值	
金精矿 5#	0	10.19	10.22	10.11	10.20	10.18	0.47
	3	9.40	9.80	10.10	9.60	9.73	3.07

结论：若样品为非特殊样品（即样品无黑色残渣或加入硝硫混酸可以处理完全的样品），加氟会造成结果偏低且再现性差。

(3) 铁干扰的消除

铁盐在硫酸铈容量法理论上并不影响测试结果，但在滴定终点的判定上铁盐的含量可能会影响滴定终点的颜色判断，本方案主要考虑试样中铁含量较高，在滴定前向溶液中加入磷酸，混匀，刚微沸后取下，进行滴定。探究磷酸加入量对结果的影响。

表 34 磷酸加入量影响研究

试样编号	磷酸/mL	w (Sb) %				平均值	RSD/%
		1	2	3	4		
金精矿 5#	0	10.25	10.24	10.10	10.18	10.19	0.68
	5	10.05	10.02	10.10	10.18	10.09	0.69
	10	10.21	10.16	10.18	10.11	10.17	0.41
	20	10.45	10.29	10.20	10.26	10.30	1.04

结论：加入适量磷酸滴定终点颜色突变明显，利于判断终点，且对测量结果无影响。若不加或加入磷酸不足量，滴定终点颜色受铁盐影响突变不明显，终点不易判断。若加入过量磷酸滴定结果会偏高。因此，推荐加入 10 mL 磷酸。

2.3.3.2.3 精密度试验

确定最佳溶样方式，滴定方式后，将制备的各品位样品平行测定 11 次，考察方法的精密度。具体试验结果见表 35。

表 35 精密度试验

序号	试样编号	测定值 (%)						平均值 (%)	RSD (%)
3	金精矿 3#	1.75	1.78	1.73	1.75	1.79	1.78	1.76	1.23
		1.75	1.73	1.74	1.77	1.78	—		
4	金精矿 4#	4.90	4.95	4.91	4.95	4.95	4.91	4.93	0.44
		4.93	4.93	4.95	4.95	4.90	—		
5	金精矿 5#	7.22	7.26	7.36	7.25	7.21	7.25	7.28	0.78
		7.35	7.37	7.26	7.24	7.26	—		
6	金精矿 6#	10.15	10.16	10.15	10.17	10.18	10.16	10.17	0.13
		10.17	10.18	10.18	10.17	10.19	—		
7	金精矿 7#	14.64	14.64	14.56	14.61	14.63	14.57	14.61	0.79
		14.58	14.60	14.59	14.63	14.62	—		
8	金精矿 8#	19.90	19.92	19.90	19.92	19.91	19.90	19.92	0.10
		19.95	19.93	19.95	19.90	19.94	—		

2.3.3.2.4 准确度试验

确定最佳溶样方式和滴定方式后，用标准样品确定方法的准确度。具体试验结果见表 36。

表 36 准确度试验

标样编号	测定值 1 (%)	测定值 2 (%)	测定值 3 (%)	测定值 4 (%)	平均值 (%)	RSD%	参考值 (%)
GBW07280	1.85	1.83	1.83	1.85	1.84	0.63	1.81
GBW07374	8.59	8.50	8.50	8.57	8.54	0.55	8.55
GBW070175	18.90	19.02	18.93	19.00	18.96	0.30	18.97

三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

3.1 主要试验（或验证）等情况说明

验证数据统计分析如下：

3.1.1 原始数据

所有起草单位的测定结果列于下表。

表 37 金精矿-火焰原子吸收法-Sb 原始数据%

单位为%

实验室	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.131	0.888	1.662	2.812	4.853
	0.137	0.863	1.703	2.803	4.862
	0.133	0.922	1.781	2.862	4.891
	0.132	0.881	1.756	2.844	4.86
2	0.131	0.911	1.732	2.851	4.904
	0.132	0.853	1.764	2.865	4.828
	0.125	0.832	1.732	2.883	4.888
	0.135	0.864	1.784	2.912	4.908
3	0.161	0.932	1.863	2.804	4.803
	0.158	0.903	1.862	2.873	4.814
	0.153	0.931	1.961	2.902	5.043
	0.167	0.914	1.964	2.951	5.122
4	0.131	0.892	1.79	2.852	4.902

	0.145	0.883	1.735	2.811	4.923
	0.152	0.905	1.754	2.835	4.884
	0.128	0.921	1.787	2.846	4.863
5	0.142	0.865	1.74	2.698	4.638
	0.144	0.868	1.746	2.671	4.687
	0.146	0.874	1.748	2.685	4.762
	0.148	0.888	1.753	2.701	4.769
6	0.121	0.766	1.766	2.64	4.69
	0.116	0.798	1.816	2.68	4.78
	0.118	0.84	1.825	2.623	4.605
	0.144	0.848	1.845	2.657	4.68
7	0.177	0.858	1.99	2.728	4.725
	0.186	0.858	1.928	2.723	4.72
	0.179	0.904	1.883	2.724	4.785
	0.191	0.912	1.862	2.727	4.768
8	0.13	0.84	1.87	2.76	4.74
	0.15	0.84	1.9	2.76	4.85
	0.15	0.85	1.92	2.78	4.86
	0.15	0.86	1.94	2.82	4.89
9	0.155	0.889	1.876	2.885	5.046
	0.145	0.905	1.856	2.816	4.811
	0.156	0.91	1.882	2.908	5.039
	0.148	0.872	1.852	2.827	5.008
10	0.121	0.783	2.127	2.746	4.826
	0.115	0.79	2.128	2.738	4.861
	0.12	0.779	2.107	2.817	4.887
	0.112	0.794	2.095	2.712	4.892
11	0.13	0.91	1.75	2.72	4.77
	0.13	0.89	1.79	2.69	4.79
	0.14	0.9	1.81	2.73	4.79
	0.14	0.93	1.77	2.75	4.82

表 38 金精矿-容量法-Sb 原始数据%

实验室	水平 j					6
	1	2	3	4	5	
1	1.75	4.90	7.22	10.15	14.64	19.90
	1.78	4.95	7.26	10.16	14.64	19.92
	1.73	4.91	7.36	10.15	14.56	19.90
	1.75	4.95	7.25	10.17	14.61	19.92
2	1.80	4.88	7.22	10.14	14.64	19.83
	1.82	4.86	7.26	10.05	14.64	20.05

	1.89	4.84	7.36	10.11	14.56	20.06
	1.84	4.90	7.25	10.09	14.61	20.08
3	2.28	4.54	7.02	9.84	14.46	19.34
	2.22	4.58	7.04	9.70	14.49	19.33
	2.27	4.71	7.26	9.71	14.49	19.34
	2.18	4.92	7.20	9.88	14.60	19.38
4	1.75	4.91	7.15	10.15	14.50	19.95
	1.78	4.94	7.18	10.18	14.49	19.93
	1.74	4.96	7.15	10.18	14.47	19.91
	1.79	4.92	7.17	10.20	14.43	19.94
5	1.73	4.76	7.12	9.95	14.51	19.81
	1.78	4.84	7.10	10.01	14.53	19.85
	1.76	4.82	7.16	9.98	14.60	19.81
	1.78	4.78	7.08	10.06	14.50	19.84
6	1.62	5.34	7.22	10.42	14.91	20.05
	1.61	5.08	7.39	10.44	14.76	19.79
	1.62	5.14	7.42	10.02	14.79	19.56
	1.55	5.22	7.54	10.10	14.95	20.35
7	1.98	5.01	7.22	10.15	14.60	19.75
	1.88	4.92	7.18	10.11	14.45	19.66
	1.92	4.90	7.23	10.06	14.58	19.70
	1.95	4.91	7.24	10.18	14.50	19.88
8	2.08	4.82	7.10	10.20	14.70	20.00
	2.08	4.88	7.10	10.25	14.75	20.10
	2.02	4.81	7.10	10.25	14.80	20.15
	2.11	4.78	7.08	10.10	14.80	20.15
9	1.92	4.88	7.20	9.97	14.60	19.21
	2.10	4.73	7.20	10.07	14.69	18.92
	1.89	4.66	7.18	10.11	14.59	19.18
	1.89	4.80	7.14	9.81	14.65	19.17
10	1.80	4.90	7.30	10.24	14.71	19.67
	1.77	4.88	7.32	10.26	14.73	19.69
	1.78	4.85	7.28	10.23	14.76	19.70
	1.80	4.87	7.30	10.20	14.66	19.71
11	1.98	4.86	7.13	10.11	14.57	19.85
	2.06	4.96	7.24	10.32	14.63	19.91
	1.97	5.10	7.12	10.28	14.57	19.77
	2.02	4.86	7.13	10.15	14.60	19.91

3.1.2 单元平均值的计算

单元平均值列于下中， $n_{ij}=4$ 。

表 39 金精矿-FAAS 法的单元平均值

单位为%

金精矿-FAAS 法 单元平均值 (y_{ij})					
1	0.133	0.889	1.726	2.830	4.867
2	0.131	0.865	1.753	2.878	4.882
3	0.160	0.920	1.913	2.883	4.946
4	0.139	0.900	1.767	2.836	4.893
5	0.145	0.874	1.747	2.689	4.714
6	0.125	0.813	1.813	2.650	4.689
7	0.183	0.883	1.916	2.726	4.750
8	0.145	0.848	1.908	2.780	4.835
9	0.151	0.894	1.867	2.859	4.976
10	0.117	0.787	2.114	2.753	4.867
11	0.135	0.908	1.780	2.723	4.793

表 40 金精矿-容量法的单元平均值

金精矿-容量法 单元平均值 (y_{ij})						
1	1.753	4.928	7.273	10.158	14.612	19.910
2	1.838	4.870	7.273	10.098	14.612	20.005
3	2.238	4.688	7.130	9.783	14.510	19.348
4	1.767	4.930	7.164	10.177	14.472	19.933
5	1.763	4.800	7.115	10.000	14.535	19.828
6	1.600	5.195	7.393	10.060	14.853	20.080
7	1.933	4.935	7.218	10.125	14.533	19.748
8	2.073	4.823	7.095	10.200	14.763	20.100
9	1.900	4.768	7.180	9.990	14.633	19.187
10	1.789	4.876	7.301	10.232	14.717	19.694
11	2.008	4.945	7.155	10.215	14.593	19.860

3.1.3 测定结果的一致性和离群值的检查

(1) 柯克伦检验

$n=4, p=11$, 柯克伦检验 5%临界值为 0.348; 1%临界值为 0.418。

柯克伦检验结果见下表。

表 41 柯克伦检验结果表

水平 1 统计 值	水平 2 统计 值	水平 3 统计 值	水平 4 统计 值	水平 5 统计 值	
0.413*	0.334	0.301	0.403*	0.367*	
*统计歧离值。 ** 统计离群值。					

由上表可知，无离群值，经研究保留所有数据进入下一步计算中。

表 42 计算记录

水平 1 统计 值	水平 2 统计 值	水平 3 统计 值	水平 4 统计 值	水平 5 统计 值	水平 6 统计 值
0.182	0.409*	0.385 *	0.344	0.280	0.378 *
*统计歧离值。 ** 统计离群值。					

由上表可知，无离群值，经研究保留所有数据进入下一步计算中。

(2) 格拉布斯检验

格拉布斯检验结果见下表。

表 43 格拉布斯检验结果 (AAS)

格拉布斯检验	最大值	$p=11$	1%: 2.564; 5%: 2.355		
$G_p=$	1.507	1.522	1.776	1.867	1.720
	合理	合理	合理	合理	合理
	最小值	$p=11$	1%: 2.564; 5%: 2.355		
$G_l=$	1.252	2.340	1.880	1.650	2.153
	合理	合理	合理	合理	歧离

表 44 格拉布斯检验结果 (容量法)

格拉布斯检验	最大值	$p=11$	1%: 2.564; 5%: 2.355			
$G_p=$	2.274	0.807	1.081	1.675	2.636	1.183
	歧离	合理	合理	合理	合理	合理
	最小值	$p=11$	1%: 2.564; 5%: 2.355			
$G_l=$	2.351	2.561	2.165	2.242	2.019	1.779
	合理	歧离	合理	合理	合理	合理

格拉布斯检验无离群值。

(3) 重复性限 r 和再现性限 R 的计算

重复性限 r 和再现性限 R 计算结果见下表。

表 45 复性限 r 和再现性限 R 计算结果表（原子吸收法）

$w_{\text{Sb}}/\%$	0.14	0.89	1.76	2.85	4.86
$r/\%$	0.03	0.07	0.08	0.10	0.15
$R/\%$	0.05	0.09	0.13	0.14	0.20

表 46 复性限 r 和再现性限 R 计算结果表（硫酸铈滴定法）

$w_{\text{Sb}}/\%$	1.84	4.90	7.21	10.15	14.61	19.88
$r/\%$	0.10	0.12	0.16	0.18	0.19	0.22
$R/\%$	0.11	0.19	0.23	0.25	0.29	0.31

3.2 产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果等情况

通过本次国家标准的修订，满足企业对国家标准的需求，有利于企业优化选矿工艺控制参数，精准控制选矿药剂消耗、减少铋元素在金精矿选冶富集过程的干扰、提高各有价元素（包括铋）的综合回收率，为整个黄金行业的综合资源回收利用和可持续健康发展及智慧矿山的建设提供更强有力的技术支撑。

四、标准涉及专利说明

本标准不涉及专利。

五、采用国际标准和国外先进标准情况，与国际、国外同类标准水平的对比情况，国内外关键指标对比分析与测试的国外样品、样机的

相关数据对比情况

本文件在修订过程中未查到同类国际标准，本文件主要对照和参考了 GB/T 7739.10—2007 的内容，总体技术水平属于国际先进水平。

六、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准与有关现行法律、法规、规章及相关标准协调一致，没有冲突。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在修订过程中未出现重大分歧意见。

八、作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议本标准作为推荐性国家标准发布实施。

九、贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）

建议本标准在批准发布 6 个月后实施。

本文件发布后，应向黄金行业生产单位进行宣贯，向所有从事黄金检测工作的相关人员推荐执行本文件。

十、废止现行有关标准的建议

本标准化文件代替现行版本 GB/T 7739.10—2007 《金精矿化学

分析方法 第 10 部分：铈量的测定》。

十一、其他应予说明的事项

无。

黄金标委会归口国家标准修订征求意见稿