稀土精矿化学分析方法

第11部分：氟含量的测定

编制说明

包头稀土研究院

2024年11月

《稀土精矿化学分析方法 第11部分：氟含量的测定》

编制说明（预审）

一 工作简况

1 任务来源

根据2024年2月4日全国稀土标准化技术委员会下发《关于印发<稀土复合钇锆陶瓷粉>等24项国家、行业标准计划任务落实会议纪要的通知》（稀土标委[2024]6号）文件，国家标准《稀土精矿化学分析方法 第11部分：氟含量的测定》修订工作由全国稀土标准化技术委员会归口（项目计划编号：20231301-T-469），包头稀土研究院负责推进，项目周期16个月。基于项目论证期间专家建议及生产、科研情况调研需求，本次修订增加了“方法2茜素络合分光光度法”、“方法3氟离子选择电极法”，氟量测定范围由“2.00%-20.00%”扩展为“0.10%-20.00%”。

2 项目编制组简况

2.1 编制组成员单位

编制组由包头稀土研究院、虔东稀土集团股份有限公司、包头稀土新材料技术研发中心、国标(北京)检验认证有限公司、包头华美稀土高科有限公司、中稀(凉山)稀土有限公司、青岛盛瀚色谱技术有限公司7家单位组成。

2.2 成员单位基本情况

包头稀土研究院成立于1963年，曾直属原冶金工业部，1992年并入包钢（集团）公司。

作为全国最大的综合性稀土研发机构，包头稀土研究院始终以稀土资源的综合开发、利用为宗旨，以稀土冶金、环境保护、新型稀土功能材料及在高新技术领域应用、稀土传统产业技术水平提升、稀土分析检测、稀土情报信息等为研究重点。多年来，包头稀土研究院理化检测中心承担参与60%以上国家稀土产品标准、国家稀土分析方法标准的起草及国家稀土标准样品的研制工作。中心拥有一支高水平的检测团队和一批国际先进的检测设备，是行业内知名稀土检测机构，配有电感耦合等离子质谱仪、电感耦合等离子光谱仪、辉光放电质谱仪、原子吸收光谱仪、X荧光光谱仪、原子荧光光谱仪、透射电子显微镜、场发射扫描电子显微镜、粒度仪等大型设备，检测范围覆盖材料、物理、化学等领域。

虔东稀土集团股份有限公司（以下简称虔东集团）是一家专业从事稀土各类产品生产经营的民营企业。经过30年的快速发展，虔东集团由最初的金属冶炼企业发展成为一家集稀土基础材料、稀土功能材料、稀土应用产品开发和稀土加工装备制造为一体的稀土开发综合性企业集团，旗下拥有赣州科力稀土新材料有限公司、东利高技术、科瑞精密磁材、力赛科等10多家子公司和控股公司。公司已初步建立了完整的科研、试验、生产、检测体系和具有国内先进水平的稀土分离、稀土金属、稀土磁性材料、稀土结构陶瓷、稀土资源回收、稀土加工设备制造等生产线。主要生产稀土化合物、稀土金属、稀土合金、磁性材料、钇锆结构陶瓷和稀土深加工设备等60余种产品。公司自1988年创办以来，紧紧依靠科技进步，先后组织实施了国家“863计划”项目、国家“星火计划”项目、国家“火炬计划”项目、国家“重点新产品”项目、国家“创新基金计划”项目等70多个国家、省、市级新产品的研制和开发。虔东集团自2002年来一直致力于标准化工作研究，主持制修订了多项国、行标准：《钕铁硼废料》、《稀土复合钇锆粉》、《金属铈》、《镨钕氧化物》、《金属钐》、《钕铁硼废料化学分析方法》、《钕铁硼合金化学分析方法》、《稀土废渣废水化学分析方法》等，参与了多项标准的起草及验证工作，在稀土标准的制修订方面，累积了丰富的经验。

包头稀土新材料技术研发中心是包头市政府直属正处级公益一类事业单位，主要职责：

（1）检验检测：负责国家稀土产品质量检验检测中心业务，开展检验检测技术研究，为企业与各创新平台提供从技术研发、质量控制、产品评价到回收利用的全生命周期检验检测技术服务支持；（2）科技研发：开展基础、共性、关键、前沿及未来产业技术研发，借助数字化等手段开展材料研发模式创新，为稀土企业科技创新活动提供技术服务支持，收集整理产业信息、分析研判产业发展趋势，为包头市稀土产业发展提供参考意见建议；（3）标准化研究：负责内蒙古自治区稀土标准化技术委员会运行工作，组织稀土地方、团体标准立项和技术审查，参与国家、行业技术标准制修订，推动稀土产业标准化与科技创新协同发展。单位的目标定位：充分发挥自身科技研发、检验检测、标准化研究、成果转化等方面的服务能力，提供与企业需求高度契合的创新服务。以建设稀土产业技术创新公共服务平台、创建国内一流稀土产品检验检测中心、完善稀土技术标准体系为发展目标，把中心打造成支撑“两个稀土基地”建设的公共服务平台。

国标(北京)检验认证有限公司前身是北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，是国家有色金属行业最知名的第三方检验机构之一。公司运营管理着国家有色金属及电子材料分析测试中心和国家有色金属质量监督检验中心，拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，自2004年至今共承担了国家科技支撑计划、国家863计划、国家自然科学基金等省部级科技项目40余项；曾获国家科技进步奖6项，国家发明奖3项，省部级科技进步一等奖10项，二、三等奖107项；近5年获得国家发明专利20余项；负责和参加起草制订分析方法国家标准、行业标准300余项；国家标准物质/标准样品120个，在国内外科技期刊上发表论文800余篇，撰写论著22部。

包头华美稀土高科有限公司成立于1993年，是专业从事稀土产品生产的民营股份制高科技企业。2003年4月，公司与包钢稀土高科进行了强强联合，形成了民营企业与国有上市公司合作共赢新的经济发展模式，得到社会界的关注和支持。公司在标准起草方面有着丰富的经验，多次参与国家标准、行业标准的制修订工作。具有优秀的创新能力，公司现拥有8项发明专利，15项实用新型，获中国冶金科学技术三等奖1项，中国有色金属工业科学技术三等奖1项，中国稀土科技奖二等奖2项，内蒙古自治区科技进步三等奖1项，通过包头市科技局科技成果鉴定 2 项，获得包头市科技进步一等奖 1 项，二等奖 1 项，包钢集团公司科技进步特等奖1项，二等奖1项，三等奖1项。

中稀(凉山)稀土有限公司原名“四川江铜稀土有限责任公司”，于2008年8月在冕宁县注册成立，注册资本金为15亿元，于2023年1月起正式并入中国稀土集团旗下，当前股权结构为中国稀土集团有限公司持股51%、四川蜀裕矿业投资有限公司持股39%、冕宁县投资发展有限责任公司持股10%。中稀(凉山)稀土有限公司是中国稀土行业协会副会长单位、四川省稀土行业协会理事长单位。公司目前共有4家直属生产单位、2家全资子公司、3家控股子公司、5家参股公司，拥有国内第二大轻稀土矿冕宁县牦牛坪稀土矿的采矿权，初步形成了集“采、选、冶、加、研”为一体的产业集团。公司主要产品有：稀土精矿，稀土氧化物系列（氧化镧、氧化铈、氧化镨钕、钐铕钆富集物），碳酸稀土系列（碳酸镧、碳酸铈）、稀土金属系列（金属镨钕、金属镧铈），钕铁硼薄片等，是我国重要的稀土产品生产基地，并先后获得“国家绿色矿山”“四川省绿色制造示范单位（绿色工厂）”等多项荣誉。

青岛盛瀚色谱技术有限公司成立于2002年，是一家专业从事色谱类仪器研发、生产和销售的高新技术企业，荣获国家制造业单项冠军培育企业、国家专精特新小巨人、山东省制造业单项冠军企业、山东省瞪羚企业、青岛市隐形冠军企业等称号，是我国仪器仪表行业龙头骨干企业，对仪器仪表设备开发及产业化应用起到引领示范和辐射带动作用。主营产品有整机产品10余款，核心关键部件20余款，所有产品均实现关键技术自主开发。产品广泛应用于环境、核工业、石油化工等25个大行业，远销至欧洲、南美洲、东南亚等77个国家。公司研发实力雄厚，先后承担包括国家重大专项在内的政府科技项目16项，建有“山东省离子色谱工程技术研究中心”、“青岛市色谱分析仪器制造技术创新中心”等创新研发平台。累计获国家自主知识产权94项，其中国家发明专利20项，PCT专利2项。荣获山东省科技进步一等奖、青岛市科技进步一等奖、山东省瞪羚企业、科创中国新锐企业、山东名牌、好品山东品牌等荣誉。

2.3 主要工作成员及承担工作情况

本标准主要起草人及承担工作情况见表1。

表1 主要起草人及承担工作情况

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 刘春 | 负责方法3的起草，各阶段标准文本、编制说明、数据统计报告的编写及相关工作的组织协调 |
| 高立红 | 负责方法1的起草及标准文本编写 |
| 张慧珍 | 负责方法2的起草及标准文本编写 |
| 邢嵘嵘、张秀艳、张立锋、刘通、张宇婕、李立刚 | 协助完成方法起草实验，协助完成精密度实验数据 |
| 温斌、朱霓、王可、王晓轩 | 作为一验，对标准方法条件实验进行了验证，并完成精密度数据 |
| 赵霞、强文志、王立、孙二凤、杨春玲、胡改霞、袁红霞 | 作为二验，提供验证方法的精密度数据 |

3 项目背景

3.1 必要性简述

稀土精矿是稀土资源开发利用的重要原料，以氟碳铈矿、独居石精矿、氟碳铈矿-独居石、氟碳铈镧矿等多样形态为代表的稀土精矿含有一定量的氟，该元素在产品质量控制、装备性能维护、环境排放治理等方面产生严重影响，是稀土资源综合利用重点关注的指标之一。现行国家标准GB/T 18114.11-2010《稀土精矿化学分析方法 第11部分：氟量的测定 EDTA滴定法》仅适用于稀土精矿中2.00 %-20.00 %氟量的测定，对于氟含量较低的稀土精矿定量分析尚无标准可依；分光光度法和氟离子选择电极法分别因较低的测定下限、较宽的测定范围以及较高的准确性在标准制定工作中被广泛应用。因此，有必要对现行标准进行补充完善。

3.2 可行性简述

茜素络合分光光度法具有灵敏度高、检测下限低的特点，在稀土产品检测领域应用广泛，具备作为稀土精矿中低含量氟分析方法开发研究的条件；氟离子选择电极法测定范围宽、准确度高，在稀土废料回收、稀土功能材料生产等领域已制定成为国家标准、行业标准分析方法指导生产、贸易，优化样品熔融条件、选择抗干扰能力强的强离子缓冲液是本方法的研究重点。针对稀土精矿中氟量的测定，分别开展茜素络合分光光度法、氟离子选择电极法研究，即能拓展现有标准的适用范围，又可丰富稀土精矿中氟定量分析途径，对我国标准体系的完善具有重要意义。

4 主要工作过程

4.1 预研

针对稀土精矿中不同梯度的氟量，包头稀土研究院经文献检索、标准查阅，分别制定了EDTA法、分光光度法、氟离子选择电极法的研究方案并开展相关实验，初步形成相应分析方法。

4.2 立项

2021年11月，包头稀土研究院向全国稀土标准化技术委员会秘书处提交《稀土精矿化学分析方法 第11部分：氟量的测定》国家标准项目建议书、立项论证报告及草案等申报材料，经全国稀土标准化技术委员会专家论证成功立项并上报国标委备案。

2024年1月16日至1月18日全国稀土标准化技术委员会在珠海组织的2024年第一次稀土标准工作会，完成《稀土精矿化学分析方法》、《LED用稀土荧光粉试验方法》、《钕铁硼废料化学分析方法》等19项国家、行业标准计划的任务落实工作。其中《稀土精矿化学分析方法 第11部分：氟量的测定》由包头稀土研究院负责起草单位，虔东稀土集团股份有限公司、包头稀土新材料技术研发中心为一验单位，国标(北京)检验认证有限公司、包头华美稀土高科有限公司、中稀(凉山)稀土有限公司、青岛盛瀚色谱技术有限公司为二验单位。

4.3 起草

根据稀标委标准研制进度安排，包头稀土研究院安排技术骨干人员成立《稀土精矿化学分析方法 第11部分：氟量的测定》国家标准研发小组。

2024年3月1日前，完成统一样的筛选、合成。

2024年4月15日-4月20日，完成3种分析方法研究报告，并发送至各验证单位，同时邮寄稀土精矿统一样。

2024年6月20日，验证单位返回验证报告，研发小组汇总、处理验证数据，根据验证单位意见完善分析方法，形成GB/T 18114.11《稀土精矿化学分析方法 第11部分：氟量的测定》征求意见稿。由于青岛盛瀚色谱技术有限公司采用在线燃烧-离子色谱法代替本标准分析方法测定部分统一样氟量，因此在数据处理过程中研发小组未统计该验证单位提供测定结果，其数据仅作为方法比对结果逐一列出（青岛盛瀚色谱技术有限公司比对结果见数据统计报告附表）。

各验证单位提出的技术意见见表2、表3、表4。

表2 EDTA滴定法验证单位意见汇总表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 4.2.12.1氧化镧克数应为6.5178g | 包头稀土新材料技术研发中心 | 采纳 |  |
| 2 | 4.7氟的质量分数公式不够直观明确 | 包头稀土新材料技术研发中心 | 采纳 |  |
| 3 | 4.7氟的质量分数公式错误。正确公式 ＝$\frac{f \left(V\_{5}−KV\_{6}\right)×10^{−3}}{m}$×100 | 虔东稀土集团股份有限公司 | 部分采纳 | 分析结果计算公式与GB/T 18114.11-2010一致 |
| 4 | 4.2.11.2 用盐酸或氨水调节溶液pH为5.5~6.0时，没有说明用pH计还是用试纸测pH，建议增加描述进行说明 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 部分采纳 | 采用对硝基酚指示剂指示pH变化 |
| 5 | 4.7 公式中出现f和K值，但是文本中只做了解释没有说明这两个值如何计算，增加了标准的阅读和使用难度，建议增加f和K的计算公式 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 部分采纳 | 分析结果计算公式与GB/T 18114.11-2010一致 |
| 6 | 4.6.2中逐滴加入盐酸（4.2.2）调至溶液无色并过量4滴，按照实际情况加入量不够，需要加10-14滴，pH才能达到要求pH=2.5-3 | 包头华美稀土高科有限公司 | 部分采纳 | “用氢氧化钠溶液（400g/L）调节溶液呈黄色后，逐滴加入盐酸（1+1）调至溶液无色并过量4滴”改为“用氢氧化钠溶液（400g/L）、盐酸（1+1）调节溶液由黄色变为无色，继续用氢氧化钠溶液（400g/L）、盐酸（1+1）和精密pH试纸调节溶液pH值在2.5-3.0之间” |
| 7 | 整体终点不好看，滴不到亮黄色，建议描述进行修改 | 包头华美稀土高科有限公司 | 部分采纳 | 滴定终点描述“溶液由紫红色变为亮黄色即为终点”改为“滴定至溶液由紫红色变为黄色即为终点” |
| 8 | 预审稿4.2.9.2 建议将EDTA标准滴定溶液的计算公式简单化，直接按照c1V1=c2V2的形式表达 | 中稀（凉山）稀土有限公司 | 采纳 |  |
| 9 | 预审稿4.2.9.2、4.2.10.2 EDTA与氯化镧标液的标定，建议将平行标定8份修改为平行标定4份 | 未采纳 | 按照《化学试剂标准滴定溶液的制备GB/T 601-2016》的规定 |
| 10 | 预审稿4.2.10.2 用盐酸（4.2.3）或氨水（4.2.5）调节溶液pH为5.5～6.0：建议用增加指示剂，通过指示剂的颜色变化判定pH值的范围，增强可操作性 | 采纳 |  |
| 11 | 预审稿4.6 19.00——氟的摩尔质量，单位为克（g）中的“g”，修改为“g/moL” | 采纳 |  |
| 12 | 预审稿4.2 建议把“4.2.11”和“4.2.12”的试剂放在4.2.8之前 | 采纳 |  |
| 13 | 预审稿4.4 建议增加试样的粒度应研磨至全部通过0.074 mm筛 | 采纳 | 与现行标准GB/T 18114.11-2010中5.1描述一致 |
| 14 | 预审稿4.2 “符合实验室GB/T 6682规定的三级水”中的“三级水”修改为“二级水” | 虔东稀土集团股份有限公司 | 采纳 |  |

表3 茜素络合分光光度法验证单位意见汇总表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 5.2.3.15氟化钠称取克数应为0.5526g | 包头稀土新材料技术研发中心 | 部分采纳 | 为保证本标准不同方法1mg/mL氟标准贮存溶液配制方法的一致性，将氟化钠称样量统一为2.2100g，溶液体积1000mL。 |
| 2 | 5.2.4.6.1 中通过控制电炉温度使温度为140℃左右，是否是表述错误，蒸馏温度控制在130℃-140℃ | 包头华美稀土高科有限公司 | 采纳 |  |
| 3 | 5.2.3.12 滴加盐酸至氧化镧刚好溶解时，是否加热，加入盐酸量对实验结果是否有影响，可否改为加入\*毫升盐酸，低温加热至氧化镧完全溶解 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 采纳 | 经理论计算，3.2589g氧化镧盐酸（1+1）盐酸消耗量约为10mL，实验表明该条件下经低温溶解，定容、混匀后，精密pH试制测得溶液pH≈1.5-2.0之间，满足茜素氨羧络合腙显色剂溶液酸度控制要求。 |
| 4 | 5.2.6.1 定容250mL，分取2.00mL，分取体积太小，误差较大 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 未采纳 | 统计250mL，分取2.00mL，各家数据结果很好，结果显示不存在较大误差 |
| 5 | 建议增加蒸馏装置示意图（参考GB/T 3884.12-2023），并对试验有显著影响的部位和关键细节等进行说明，如必须具备可调节水蒸气流量的装置或可调节水蒸气流量的操作方式 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 采纳 | 引用近年审定稀土产品标准蒸馏装置图予以说明 |
| 6 | 预审稿5.2 “符合GB/T6682规定的二级及以上蒸馏水或去离子水或纯度相当的水”修改为“符合GB/T 6682规定的二级水，优先使用有证标准溶液” | 虔东稀土集团股份有限公司 | 采纳 |  |
| 7 | 预审稿5.4.1“试样的粒度应研磨至通过0.074mm筛”建议修改为“试样的粒度应不大于0.074mm” | 未采纳 | 表述与现行标准保持一致 |
| 8 | 预审稿5.4.2 “冷却至室温，保存于干燥器中”建议修改为“置于干燥器中，冷却至室温” | 采纳 |  |
| 9 | 预审稿5.6、6.6 公式中相同字母 “V”和 “m”右下角的数字全文不能重复，可以从方法1公式中字母右下角的数字开始顺延 | 采纳 |  |

表4 氟离子选择电极法验证单位意见汇总表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 6.2.5.7 氟离子标准工作曲线的绘制中建议取消在标准曲线中加入与试料溶液相同体积的空白溶液，这样只需做2条曲线，方便快捷。空白值可参考在试料结果计算时随同减去与试料溶液相同移取体积的空白值 | 虔东稀土集团股份有限公司 | 未采纳 | 通过向氟离子标准工作曲线中加入与试料溶液相同体积的空白溶液，使标准曲线与被测溶液之间具有相近的离子活度，提高结果的准确度。现行标准GB/T 20166.2-2012及GB/T 6730.28-2021均有类似操作 |
| 2 | 工作曲线1中2.50 mL标准的点不稳定，偏离工作曲线很难做到，影响曲线的线性，建议取消这个标准点 | 采纳 | 删除工作曲线1中2.50mL标准点，减少氟质量分数范围为0.10%-0.50%的移取倍数 |
| 3 | 6.3.1正交因素水平表和正交试验结果中熔融时间不统一 | 包头稀土新材料技术研发中心 | 采纳 |  |
| 4 | 第二段碱性清液错别字，图二表头应为1.00μg/mL氟 | 采纳 |  |
| 5 | 6.2.5.4熔融过程中加盖10分钟样品溶解不完全，建议不加盖熔融10分钟，且未喷溅并可以完全溶解 | 包头华美稀土高科有限公司 | 未采纳 | 样品碱熔加盖防止样品飞溅损失，与熔样温度没有直接关系 |
| 6 | 预审稿6.2.11 “移取1.00 mL氟离子标准贮存溶液（6.2.9）于100 mL容量瓶中”中删除“贮存” | 虔东稀土集团股份有限公司 | 采纳 |  |
| 7 | 预审稿6.5.4.4 “再加1 g过氧化钠（6.2.2）、2 g碳酸钠（6.2.1）”修改为“覆盖1 g过氧化钠（6.2.2）、2 g碳酸钠（6.2.1）” | 采纳 |  |
| 8 | 预审稿6.5.5.2 建议减随同空白 | 未采纳 | 通过向氟离子标准工作曲线中加入与试料溶液相同体积的空白溶液，使标准曲线与被测溶液之间具有相近的离子活度，提高结果的准确度。现行标准GB/T 20166.2-2012及GB/T 6730.28-2021均有类似操作 |

4.4 意见征求

4.4.1 意见征集情况

2024年8月，通过发函形式对《稀土精矿化学分析方法 第11部分：氟量的测定》（征求意见稿）进行意见征询，收到四川省乐山锐丰冶金有限公司、江西南方稀土高技术股份有限公司、江阴加华等公司意见反馈，处理意见见《标准征求意见稿意见汇总处理表》。

4.4.2 预审

2024年9月，在全国稀土标准化技术委员会在四川乐山组织召开的第六次稀土标准工作会议上，专家对《稀土精矿化学分析方法 第11部分：氟量的测定》进行预审，形成会议纪要：

1. 核对预审稿前言中主要技术变化，逐一标明修订内容；
2. 各方法样品制备表述改为“样品粒度应不大于0.074mm”；
3. 建议预审稿仲裁方法规定为：含量范围0.1~5.0%选用方法3，含量范围5.0~20.0%选用方法1；
4. 补充标准稿茜素络合分光光度法5.5.5.1中标准曲线绘制的具体步骤；
5. 氟离子选择电极法文本中“强离子缓冲溶液”为“总离子强度缓冲溶液”的表述；
6. 氟离子选择电极法建议补充编制说明中总离子强度缓冲溶液选择试验中的数据汇总表。

4.4.3 审定前意见征求

2024年10月，通过发函形式对《稀土精矿化学分析方法 第11部分：氟量的测定》（征求意见稿）进行意见征询，收到四川省乐山锐丰冶金有限公司、江阴加华新材料资源有限公司、包头市宏博特科技有限责任公司等公司意见反馈，处理意见见《标准征求意见稿意见汇总处理表》。同时，虔东稀土集团股份有限公司、中稀（凉山）稀土有限公司两家验证单位对征求意见稿提出完善意见。见表5。

表5 征求意见稿验证单位意见汇总表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 封面缺少取代的标准“GB/T 18114.11-2010” | 虔东稀土集团股份有限公司 | 采纳 |  |
| 2 | 前言e)中的“见第4章4.1、第5章5.1、第6章6.1”更改为“见4.1、5.1、6.1”，同理l)、m）、n)、o)也依照此形式修改 | 虔东稀土集团股份有限公司 | 采纳 |  |
| 3 | 前言“2010年第一次修订为GB/T 18114.11-2010”更改为“2010年首次发布为GB/T 18114.11-2010”，“本次为第二次修订”更改为“本次为第一次修订” | 虔东稀土集团股份有限公司 | 采纳 |  |
| 4 | 4.2.1删除“固体” | 虔东稀土集团股份有限公司 | 采纳 |  |
| 5 | 5.5.2、6.5.2“称取两分”修改为“称取两份” | 虔东稀土集团股份有限公司 | 采纳 |  |
| 6 | 4.2.11.2 *c0*“单位为摩尔每升（mg/m）”）建议改为“单位为摩尔每升（mol/L）” | 中稀（凉山）稀土有限公司 | 采纳 |  |
| 7 | 4.5.1建议更改“按表1称取试样”为“按表1称取试样（4.4）” | 中稀（凉山）稀土有限公司 | 采纳 |  |

4.5 审查

4.6 报批

二 标准制定原则

本标准在起草过程中遵循以下原则：

1 规范性

本标准是根据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。

2 先进性

本次标准修订包含EDTA法、茜素络合分光光度法、氟离子选择电极法体现了检测技术的进步，符合稀土产业发展需求，对稀土生产及相关行业技术进步，产生积极的促进作用。

3 适用性

根据现行稀土精矿产品标准指标要求结合稀土冶炼生产工艺，本标准制定过程中在不断优化EDTA滴定法的前提下，增加了茜素络合分光光度法和氟离子选择电极法，进一步扩展了《稀土精矿化学分析方法 第11部分：氟量的测定》方法适用范围，为实验室不同含量范围氟的稀土精矿检测工作提供了多种分析方法，具有广泛应用的潜力。

三 标准主要技术内容、确定的依据及主要试验和验证情况

1 标准主要技术内容和确定的依据

* 1. 测定范围的确定

根据现行稀土精矿产品标准指标规定及稀土冶炼生产工艺要求，结合新增分析方法检出限实验，确定修订标准测定下限为0.10 %；方法测定上限与现行标准GB/T 18114.11-2010一致，仍为20.00 %。

* 1. 测定方法的确定

本次为修订方法，保留原标准中EDTA滴定法，新增茜素络合分光光度法、氟离子选择电极法。3种方法均能满足稀土精矿中不同梯度氟含量的测定。范围：方法1 EDTA滴定法 2.00 % - 20.00 %；方法2 茜素络合分光光度法0.10 % - 2.00 %；方法3 氟离子选择电极法0.10 % - 20.00 %。

2 主要试验和验证情况

2.1 实验内容

2.1.1 方法1 EDTA滴定法

2.1.1.1 方法原理

试样用高氯酸在130 °C～140 °C进行水蒸气蒸馏，使氟与其它元素分离。在pH 2.0～2.5下加入氯化镧标准溶液使之与氟生成氟化镧沉淀，在pH 5.5～6.0六胺缓冲溶液中，以二甲酚橙为指示剂用EDTA标准溶液滴定过量的氯化镧，计算出氟的质量分数。

2.1.1.2 实验条件优化

2.1.1.2.1 蒸馏体积实验

称取适量统一样品（F:14.41 %），按方法进行试验，控制蒸馏体积，考察蒸馏体积对实验结果的影响。

表6 蒸馏体积对样品结果的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 蒸馏体积/mL | 150 | 200 | 250 | 300 |
| 氟/% | 14.29 | 14.48 | 14.51 | 14.50 |

由表6数据结合实验现象可知：蒸馏体积≥150 mL时，氟可蒸馏富集完全；蒸馏体积为150 mL时，由于氟化镧的沉淀密度较大，不易于滴定终点的观测，易造成滴定终点的误判；蒸馏体积为300 mL时，滴定体积过大，滴定时搅拌困难，容易造成终点的延误。基于以上实验数据及现象，故选择蒸馏体积为200 mL~250 mL。

2.1.1.2.2 蒸馏温度实验

称取适量统一样品（F:14.41%），按方法进行试验，控制蒸馏温度，考察蒸馏温度对实验结果的影响。

表7 蒸馏温度对样品结果的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 蒸馏温度/℃ | 120 | 130 | 140 | 150 |
| 氟/% | 14.21 | 14.45 | 14.40 | 14.35 |

由表7数据结合实验现象可知：蒸馏温度≥130 ℃时，氟可蒸馏富集完全；在150 ℃时虽然结果符合实验要求，但是由于温度过高，过多的高氯酸蒸气随着水蒸气进入馏出液中，导致酸度调节效率较低且滴定时终点变化不明显，所以蒸馏温度应该严格控制在130 ℃~140 ℃。

2.1.1.2.3 高氯酸用量实验

称取适量统一样品（F:14.41 %），分别加入不同量的高氯酸，按方法进行试验，考察高氯酸用量对实验结果的影响。

表8 高氯酸对样品结果的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 高氯酸用量/mL | 10 | 15 | 20 | 25 |
| 氟/% | 14.22 | 14.29 | 14.44 | 14.43 |

由表8数据结合实验现象可知：高氯酸用量为10 mL和15 mL时，蒸馏后期蒸馏瓶内液体近干，不利于水蒸气的导入及含氟水蒸气的导出，且容易造成蒸馏瓶的破裂，存在安全事故隐患。高氯酸用量为20 mL和25 mL可保证蒸馏的安全性及氟的蒸馏富集完全，故选择高氯酸用量为20 mL。

2.1.1.2.4 酸度指示剂的选择实验

氟化镧在pH≈1.5左右时开始沉淀，在pH 2.0 ~ 3.0时沉淀完全。本实验选择百里酚蓝和对硝基酚进行对比试验。百里酚蓝的酸变色分为pH 1.2 ~ 2.8，由红色变为黄色，现行标准GB/T18114.11-2010中滴加氢氧化钠溶液使溶液呈黄色，再逐滴加入盐酸调至溶液呈现微红色以满足氟化镧的沉淀条件；对硝基酚的变色范围为pH 5.6 ~ 7.4，由无色变为黄色，对比试验滴加氢氧化钠溶液使溶液呈黄色，再逐滴加入盐酸调至溶液无色，继续用氢氧化钠溶液、盐酸和精密pH试纸调节溶液pH在2.0-2.5之间以满足氟化镧的沉淀条件。对酸度调节完的蒸馏液进行酸度测试，两种指示剂均能准确调节溶液达到指定的pH值范围内。但百里酚蓝在使用过程中褪色严重需重复加入指示剂，且无明显突变，变色不明显。故选择用对硝基酚调节酸度。

2.1.1.2.5 缓冲溶液的浓度及用量实验

缓冲容量是衡量缓冲溶液缓冲能力大小的尺度，其定义是：使1L缓冲溶液pH值增大一个pH单位所需加入的强碱量，或使1L缓冲溶液pH值减小一个pH单位所需加入的强酸量。缓冲容量的大小与两个因素有关：①缓冲物质的总浓度越大，缓冲容量越大；②缓冲物质的总浓度相同时，组分浓度比越接近1，缓冲容量越大（一般缓冲溶液中两组分浓度比在1:10和10:1之间为缓冲溶液的有效缓冲范围）。

称取适量统一样品（F：14.41 %），其余步骤按方法进行试验，滴定前加入不同的缓冲溶液，考察缓冲溶液对实验结果的影响。

表9 六胺缓冲溶液的配制

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 六胺浓度/% | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 |
| 盐酸用量/mL | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| 六胺量/g | 100 | 150 | 200 | 300 | 400 |
| 组分浓度比 | 0.85 | 1.28 | 1.70 | 2.55 | 3.40 |
| pH | 5.08 | 5.26 | 5.38 | 5.56 | 5.68 |

表10 缓冲溶液对样品结果的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 浓度用量/mL | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 20% | 14.12 | 14.24 | 14.28 | 14.32 |
| 30% | 14.22 | 14.26 | 14.29 | 14.31 |
| 40% | 14.26 | 14.48 | 14.46 | 14.41 |

由表9、表10数据结合实验现象可知：使用40 %六胺缓冲溶液所得结果更加准确；20 %六胺缓冲溶液和30 %六胺缓冲溶液虽然缓冲pH值在滴定范围内，但在滴定到达到终点时，突变不明显，导致滴定终点延迟，准确度降低。故本方法选择用量15 mL的40 %六胺缓冲溶液。

2.1.1.2.6 杂质干扰元素实验

称取适量统一样品（F:14.41%），按方法进行试验。对馏分中铁、铝分别进行测定，结果为，铁小于20 μg，铝120 μg。同时，于滴定馏分中加入不同量铁、铝干扰元素进行干扰实验。

由表11可知，馏分中成倍加入的铁、铝，对氟测定结果的影响可忽略不计。

表11 干扰实验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 铁/ μg | < 20 | 20 | 50 | 100 |
| 氟/% | 14.42 | 14.46 | 14.41 | 14.47 |
| 铝/ μg | 120 | 200 | 300 | 500 |
| 氟/% | 14.42 | 14.41 | 14.40 | 14.45 |

2.1.1.3 正确度实验

2.1.1.3.1 回收率

向低、中、高含量的统一试样及标样中加入不同量的氟化钙标准样品，按实验步骤进行回收率实验。

表12 回收率实验数据汇总

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 称样量/g | 加入标准量/g | 氯化镧标准溶液体积/mL | EDTA标准溶液体积/mL | 回收率/% |
| 1（原值1.903 %） | 0.3311 | 0.01145 | 15.00 | 20.95 | 99.08 |
| 0.3397 | 0.01446 | 15.00 | 17.90 | 102.0 |
| 3（原值9.877 %） | 0.1521 | 0.03057 | 25.00 | 17.80 | 98.90 |
| 0.1532 | 0.02817 | 25.00 | 19.00 | 101.3 |
| 5（原值18.99 %） | 0.1058 | 0.04008 | 30.00 | 14.90 | 99.29 |
| 0.1058 | 0.03858 | 30.00 | 15.60 | 100.9 |

2.1.1.3.2 精密度

对系列统一样品按方法进行精密度试验。

表13 精密度实验数据汇总

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 氟/% | 平均值/% | RSD/% |
| 1 | 1.991 1.899 1.902 1.918 1.862 1.828 1.844 1.896 1.881 1.859 2.060 | 1.904 | 3.56 |
| 2 | 4.680 4.655 4.666 4.521 4.559 4.602 4.587 4.518 4.603 4.631 4.410  | 4.585 | 1.73 |
| 3 | 9.812 9.922 9.785 9.840 9.780 9.937 10.092 9.738 10.080 10.030 9.997  | 9.910 | 1.28 |
| 4 | 14.295 14.438 14.555 14.362 14.630 14.323 14.586 14.354 14.397 14.510 14.261  | 14.428 | 0.87  |
| 5 | 18.977 18.856 19.115 18.899 18.966 18.973 19.101 18.988 19.094 18.967 19.057 | 18.999 | 0.44 |

由表12、表13可知，标加回收率实验数据为98.9 %～101.3 ％，RSD <5 %，本方法准确度和精密度令人满意。

2.1.1.3.3 方法比对实验

采用茜素络合分光光度法、氟离子选择电极法对统一样进行方法比对。

表14 方法比对结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 水平 | EDTA容量法 | 氟离子选择电极法 | 茜素络合分光光度法 |
| 1 | 1.90 | / | 2.18 |
| 2 | 4.58 | 4.49 | / |
| 3 | 9.91 | 10.26 | / |
| 4 | 14.43 | 14.59 | / |
| 5 | 19.00 | 19.46 | / |

由表14可知，不同方法比对结果一致性好，准确度满意。

2.1.1.4 结论

在高氯酸介质中高温蒸馏稀土精矿，采用氯化镧富集氟，EDTA滴定剩余镧离子的方法，能够准确测定样品中的氟量，满足生产、科研需要。

2.1.2 方法2 茜素络合分光光度法

2.1.2.1 方法原理

试样用高氯酸在130 °C～140 °C 进行水蒸气蒸馏，使氟与其它元素分离。以酚酞为指示剂，用氢氧化钠、盐酸调节馏分至无色，以丙酮为稳定剂、茜素氨羧络合腙（C19H15NO8）为显色剂，水浴保温显色，用1 cm 比色皿在波长625 nm处测量吸光度。

2.1.2.2 实验条件优化

2.1.2.2.1 蒸馏用高氯酸量的选择

移取3.00 mL浓度为1 mg/mL的氟标准贮存溶液于蒸馏瓶中，加入不同体积的高氯酸，按照实验方法对其蒸馏、显色、测量吸光度，结果见表15。

表15 高氯酸用量结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 蒸馏体系氟量 / μg | 高氯酸用量 / mL | 测得氟含量/ μg | 回收率 / % |
| 3000 | 5.00 | 2790 | 93.10 |
| 3000 | 10.00 | 2901 | 96.70 |
| 3000 | 15.00 | 2979 | 99.30 |
| 3000 | 20.00 | 3003 | 100.1 |
| 3000 | 25.00 | 2988 | 99.60 |

由表15可知，高氯酸量大于15 mL 时，氟回收率趋于稳定，实验选择高氯酸加入量为 20 mL。

2.1.2.2.2 蒸馏时间、温度的选择

移取3.00 mL浓度为1 mg/mL的氟标准贮存溶液于盛有20 mL高氯酸的蒸馏瓶中。调节溶液温度、控制馏出速度，按照实验方法进行实验，从工作曲线上查得氟量，实验结果见表16。

表16 蒸馏时间、溶液温度

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 蒸馏体系氟量/ μg | 溶液温度/℃ | 回收率 / %20min | 回收率 / %30min | 回收率 / %40min | 回收率 / %50min |
| 3000 | 130 | 90.20  | 100.9 | 100.1 | 101.3 |
| 3000 | 140 | 92.61  | 101.6 | 100.5 | 100.7 |
| 3000 | 150 | 95.25 | 100.3 | 101.6 | 100.8 |
| 3000 | 160 | 97.01  | 101.4 | 102.1 | 103.3 |

由表16可知，分离富集氟元素的过程中，溶液温度在130 ℃～160 ℃之间，水蒸汽蒸馏30 min～50 min，体系中的氟分离富集完全。考虑实验操作安全性、提高实验效率，选择溶液温度130 ℃～140 ℃，蒸馏时间30 min的条件进行实验。

2.1.2.2.3 吸收波长的选择

将工作曲线最高点及流程空白按方法进行显色，测量其在400 nm～750 nm波长范围的吸光度，如表17所示，络合物在 617 nm ～ 627 nm之间有较高且稳定的吸光度，同时在625 nm处对应的试剂空白吸收值较低，综合考虑干扰最小，最大吸收原则，以及试剂空白等因素，最终选择625 nm为吸收波长。

表17 波长与吸光度测试结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 波长/nm | 空白吸光度 | 20µg氟吸光度 | 净吸光度 | 波长/nm | 空白吸光度 | 20µg氟吸光度 | 净吸光度 |
| 750 | -0.003 | -0.002 | 0.001 | 574 | 0.751 | 1.070 | 0.319 |
| 749 | -0.003 | -0.002 | 0.001 | 573 | 0.758 | 1.074 | 0.316 |
| 748 | -0.003 | -0.002 | 0.001 | 572 | 0.766 | 1.076 | 0.310 |
| 747 | -0.003 | -0.002 | 0.001 | 571 | 0.774 | 1.078 | 0.304 |
| 746 | -0.003 | -0.002 | 0.001 | 570 | 0.782 | 1.078 | 0.296 |
| 745 | -0.003 | -0.002 | 0.001 | 569 | 0.789 | 1.078 | 0.289 |
| 744 | -0.003 | -0.002 | 0.001 | 568 | 0.797 | 1.076 | 0.279 |
| 743 | -0.003 | -0.002 | 0.001 | 567 | 0.805 | 1.073 | 0.268 |
| 742 | -0.003 | -0.002 | 0.001 | 566 | 0.812 | 1.069 | 0.257 |
| 741 | -0.003 | -0.002 | 0.001 | 565 | 0.820 | 1.064 | 0.244 |
| 740 | -0.002 | -0.002 | 0.000 | 564 | 0.827 | 1.058 | 0.231 |
| 739 | -0.002 | -0.002 | 0.000 | 563 | 0.834 | 1.052 | 0.218 |
| 738 | -0.002 | -0.001 | 0.001 | 562 | 0.841 | 1.044 | 0.203 |
| 737 | -0.002 | -0.001 | 0.001 | 561 | 0.848 | 1.036 | 0.188 |
| 736 | -0.002 | -0.001 | 0.001 | 560 | 0.855 | 1.027 | 0.172 |
| 735 | -0.002 | -0.001 | 0.001 | 559 | 0.862 | 1.018 | 0.156 |
| 734 | -0.002 | -0.001 | 0.001 | 558 | 0.869 | 1.008 | 0.139 |
| 733 | -0.002 | 0.000 | 0.002 | 557 | 0.875 | 0.997 | 0.122 |
| 732 | -0.002 | 0.000 | 0.002 | 556 | 0.880 | 0.987 | 0.107 |
| 731 | -0.001 | 0.000 | 0.001 | 555 | 0.885 | 0.977 | 0.092 |
| 730 | -0.001 | 0.001 | 0.002 | 554 | 0.890 | 0.967 | 0.077 |
| 729 | -0.001 | 0.001 | 0.002 | 553 | 0.894 | 0.956 | 0.062 |
| 728 | -0.001 | 0.001 | 0.002 | 552 | 0.897 | 0.947 | 0.050 |
| 727 | -0.001 | 0.002 | 0.003 | 551 | 0.900 | 0.937 | 0.037 |
| 726 | -0.001 | 0.002 | 0.003 | 550 | 0.903 | 0.927 | 0.024 |
| 725 | -0.001 | 0.002 | 0.003 | 549 | 0.905 | 0.917 | 0.012 |
| 724 | -0.001 | 0.003 | 0.004 | 548 | 0.907 | 0.907 | 0.000 |
| 723 | -0.001 | 0.003 | 0.004 | 547 | 0.908 | 0.897 | -0.011 |
| 722 | 0.000 | 0.003 | 0.003 | 546 | 0.909 | 0.888 | -0.021 |
| 721 | 0.000 | 0.004 | 0.004 | 545 | 0.909 | 0.879 | -0.030 |
| 720 | 0.000 | 0.004 | 0.004 | 544 | 0.908 | 0.87 | -0.038 |
| 719 | 0.000 | 0.004 | 0.004 | 543 | 0.908 | 0.862 | -0.046 |
| 718 | 0.000 | 0.005 | 0.005 | 542 | 0.906 | 0.854 | -0.052 |
| 717 | 0.000 | 0.005 | 0.005 | 541 | 0.904 | 0.846 | -0.058 |
| 716 | 0.000 | 0.006 | 0.006 | 540 | 0.902 | 0.839 | -0.063 |
| 715 | 0.000 | 0.006 | 0.006 | 539 | 0.900 | 0.831 | -0.069 |
| 714 | 0.000 | 0.007 | 0.007 | 538 | 0.897 | 0.824 | -0.073 |
| 713 | 0.000 | 0.007 | 0.007 | 537 | 0.894 | 0.816 | -0.078 |
| 712 | 0.000 | 0.008 | 0.008 | 536 | 0.890 | 0.808 | -0.082 |
| 711 | 0.000 | 0.008 | 0.008 | 535 | 0.886 | 0.800 | -0.086 |
| 710 | 0.000 | 0.009 | 0.009 | 534 | 0.882 | 0.792 | -0.090 |
| 709 | 0.001 | 0.010 | 0.009 | 533 | 0.878 | 0.783 | -0.095 |
| 708 | 0.001 | 0.010 | 0.009 | 532 | 0.874 | 0.775 | -0.099 |
| 707 | 0.001 | 0.011 | 0.010 | 531 | 0.869 | 0.767 | -0.102 |
| 706 | 0.001 | 0.012 | 0.011 | 530 | 0.865 | 0.758 | -0.107 |
| 705 | 0.001 | 0.013 | 0.012 | 529 | 0.860 | 0.750 | -0.11 |
| 704 | 0.001 | 0.014 | 0.013 | 528 | 0.856 | 0.741 | -0.115 |
| 703 | 0.001 | 0.015 | 0.014 | 527 | 0.851 | 0.732 | -0.119 |
| 702 | 0.001 | 0.016 | 0.015 | 526 | 0.846 | 0.722 | -0.124 |
| 701 | 0.002 | 0.017 | 0.015 | 525 | 0.84 | 0.712 | -0.128 |
| 700 | 0.002 | 0.019 | 0.017 | 524 | 0.835 | 0.702 | -0.133 |
| 699 | 0.002 | 0.020 | 0.018 | 523 | 0.829 | 0.691 | -0.138 |
| 698 | 0.002 | 0.021 | 0.019 | 522 | 0.823 | 0.680 | -0.143 |
| 697 | 0.002 | 0.023 | 0.021 | 521 | 0.817 | 0.669 | -0.148 |
| 696 | 0.002 | 0.024 | 0.022 | 520 | 0.811 | 0.658 | -0.153 |
| 695 | 0.002 | 0.026 | 0.024 | 519 | 0.805 | 0.647 | -0.158 |
| 694 | 0.003 | 0.028 | 0.025 | 518 | 0.799 | 0.636 | -0.163 |
| 693 | 0.003 | 0.030 | 0.027 | 517 | 0.792 | 0.625 | -0.167 |
| 692 | 0.003 | 0.032 | 0.029 | 516 | 0.786 | 0.615 | -0.171 |
| 691 | 0.003 | 0.034 | 0.031 | 515 | 0.779 | 0.604 | -0.175 |
| 690 | 0.003 | 0.036 | 0.033 | 514 | 0.772 | 0.593 | -0.179 |
| 689 | 0.004 | 0.039 | 0.035 | 513 | 0.764 | 0.582 | -0.182 |
| 688 | 0.004 | 0.041 | 0.037 | 512 | 0.757 | 0.571 | -0.186 |
| 687 | 0.004 | 0.044 | 0.040 | 511 | 0.748 | 0.560 | -0.188 |
| 686 | 0.004 | 0.047 | 0.043 | 510 | 0.74 | 0.549 | -0.191 |
| 685 | 0.005 | 0.050 | 0.045 | 509 | 0.732 | 0.539 | -0.193 |
| 684 | 0.005 | 0.053 | 0.048 | 508 | 0.723 | 0.529 | -0.194 |
| 683 | 0.005 | 0.056 | 0.051 | 507 | 0.714 | 0.519 | -0.195 |
| 682 | 0.005 | 0.060 | 0.055 | 506 | 0.705 | 0.509 | -0.196 |
| 681 | 0.006 | 0.064 | 0.058 | 505 | 0.697 | 0.500 | -0.197 |
| 680 | 0.006 | 0.068 | 0.062 | 504 | 0.687 | 0.491 | -0.196 |
| 679 | 0.007 | 0.072 | 0.065 | 503 | 0.678 | 0.482 | -0.196 |
| 678 | 0.007 | 0.077 | 0.070 | 502 | 0.668 | 0.473 | -0.195 |
| 677 | 0.007 | 0.082 | 0.075 | 501 | 0.658 | 0.464 | -0.194 |
| 676 | 0.008 | 0.087 | 0.079 | 500 | 0.648 | 0.455 | -0.193 |
| 675 | 0.008 | 0.092 | 0.084 | 499 | 0.638 | 0.446 | -0.192 |
| 674 | 0.009 | 0.097 | 0.088 | 498 | 0.628 | 0.437 | -0.191 |
| 673 | 0.009 | 0.102 | 0.093 | 497 | 0.617 | 0.429 | -0.188 |
| 672 | 0.010 | 0.108 | 0.098 | 496 | 0.607 | 0.421 | -0.186 |
| 671 | 0.011 | 0.114 | 0.103 | 495 | 0.597 | 0.413 | -0.184 |
| 670 | 0.011 | 0.121 | 0.110 | 494 | 0.587 | 0.405 | -0.182 |
| 669 | 0.012 | 0.128 | 0.116 | 493 | 0.577 | 0.397 | -0.180 |
| 668 | 0.013 | 0.135 | 0.122 | 492 | 0.567 | 0.390 | -0.177 |
| 667 | 0.014 | 0.142 | 0.128 | 491 | 0.557 | 0.382 | -0.175 |
| 666 | 0.014 | 0.150 | 0.136 | 490 | 0.547 | 0.374 | -0.173 |
| 665 | 0.015 | 0.159 | 0.144 | 489 | 0.537 | 0.367 | -0.170 |
| 664 | 0.016 | 0.167 | 0.151 | 488 | 0.527 | 0.359 | -0.168 |
| 663 | 0.017 | 0.176 | 0.159 | 487 | 0.516 | 0.351 | -0.165 |
| 662 | 0.018 | 0.185 | 0.167 | 486 | 0.506 | 0.343 | -0.163 |
| 661 | 0.019 | 0.194 | 0.175 | 485 | 0.496 | 0.336 | -0.160 |
| 660 | 0.021 | 0.203 | 0.182 | 484 | 0.487 | 0.329 | -0.158 |
| 659 | 0.022 | 0.213 | 0.191 | 483 | 0.477 | 0.321 | -0.156 |
| 658 | 0.023 | 0.223 | 0.200 | 482 | 0.468 | 0.314 | -0.154 |
| 657 | 0.025 | 0.234 | 0.209 | 481 | 0.458 | 0.307 | -0.151 |
| 656 | 0.027 | 0.246 | 0.219 | 480 | 0.449 | 0.300 | -0.149 |
| 655 | 0.028 | 0.257 | 0.229 | 479 | 0.44 | 0.294 | -0.146 |
| 654 | 0.030 | 0.270 | 0.240 | 478 | 0.431 | 0.287 | -0.144 |
| 653 | 0.032 | 0.282 | 0.250 | 477 | 0.422 | 0.280 | -0.142 |
| 652 | 0.035 | 0.295 | 0.260 | 476 | 0.412 | 0.273 | -0.139 |
| 651 | 0.037 | 0.308 | 0.271 | 475 | 0.403 | 0.266 | -0.137 |
| 650 | 0.039 | 0.322 | 0.283 | 474 | 0.394 | 0.260 | -0.134 |
| 649 | 0.042 | 0.335 | 0.293 | 473 | 0.385 | 0.253 | -0.132 |
| 648 | 0.045 | 0.349 | 0.304 | 472 | 0.376 | 0.247 | -0.129 |
| 647 | 0.048 | 0.363 | 0.315 | 471 | 0.367 | 0.241 | -0.126 |
| 646 | 0.051 | 0.378 | 0.327 | 470 | 0.359 | 0.235 | -0.124 |
| 645 | 0.054 | 0.394 | 0.340 | 469 | 0.351 | 0.230 | -0.121 |
| 644 | 0.058 | 0.410 | 0.352 | 468 | 0.343 | 0.225 | -0.118 |
| 643 | 0.062 | 0.427 | 0.365 | 467 | 0.334 | 0.219 | -0.115 |
| 642 | 0.067 | 0.444 | 0.377 | 466 | 0.326 | 0.214 | -0.112 |
| 641 | 0.071 | 0.461 | 0.39 | 465 | 0.318 | 0.209 | -0.109 |
| 640 | 0.076 | 0.478 | 0.402 | 464 | 0.310 | 0.204 | -0.106 |
| 639 | 0.081 | 0.495 | 0.414 | 463 | 0.302 | 0.199 | -0.103 |
| 638 | 0.087 | 0.512 | 0.425 | 462 | 0.294 | 0.194 | -0.100 |
| 637 | 0.093 | 0.530 | 0.437 | 461 | 0.287 | 0.190 | -0.097 |
| 636 | 0.099 | 0.547 | 0.448 | 460 | 0.279 | 0.186 | -0.093 |
| 635 | 0.105 | 0.565 | 0.460 | 459 | 0.272 | 0.182 | -0.09 |
| 634 | 0.112 | 0.583 | 0.471 | 458 | 0.266 | 0.178 | -0.088 |
| 633 | 0.120 | 0.601 | 0.481 | 457 | 0.259 | 0.175 | -0.084 |
| 632 | 0.128 | 0.620 | 0.492 | 456 | 0.253 | 0.172 | -0.081 |
| 631 | 0.137 | 0.638 | 0.501 | 455 | 0.247 | 0.169 | -0.078 |
| 630 | 0.146 | 0.656 | 0.510 | 454 | 0.241 | 0.166 | -0.075 |
| 629 | 0.155 | 0.674 | 0.519 | 453 | 0.235 | 0.163 | -0.072 |
| 628 | 0.165 | 0.691 | 0.526 | 452 | 0.230 | 0.161 | -0.069 |
| 627 | 0.175 | 0.707 | 0.532 | 451 | 0.224 | 0.158 | -0.066 |
| 626 | 0.186 | 0.723 | 0.537 | 450 | 0.219 | 0.156 | -0.063 |
| 625 | 0.195 | 0.739 | 0.544 | 449 | 0.214 | 0.154 | -0.060 |
| 624 | 0.209 | 0.752 | 0.543 | 448 | 0.210 | 0.153 | -0.057 |
| 623 | 0.223 | 0.766 | 0.543 | 447 | 0.206 | 0.152 | -0.054 |
| 622 | 0.237 | 0.779 | 0.542 | 446 | 0.202 | 0.151 | -0.051 |
| 621 | 0.248 | 0.790 | 0.542 | 445 | 0.198 | 0.150 | -0.048 |
| 620 | 0.260 | 0.803 | 0.543 | 444 | 0.195 | 0.149 | -0.046 |
| 619 | 0.272 | 0.814 | 0.542 | 443 | 0.192 | 0.149 | -0.043 |
| 618 | 0.286 | 0.824 | 0.538 | 442 | 0.189 | 0.148 | -0.041 |
| 617 | 0.300 | 0.833 | 0.533 | 441 | 0.186 | 0.148 | -0.038 |
| 616 | 0.314 | 0.841 | 0.527 | 440 | 0.184 | 0.148 | -0.036 |
| 615 | 0.329 | 0.848 | 0.519 | 439 | 0.181 | 0.148 | -0.033 |
| 614 | 0.343 | 0.855 | 0.512 | 438 | 0.179 | 0.148 | -0.031 |
| 613 | 0.357 | 0.860 | 0.503 | 437 | 0.177 | 0.148 | -0.029 |
| 612 | 0.372 | 0.865 | 0.493 | 436 | 0.176 | 0.148 | -0.028 |
| 611 | 0.386 | 0.869 | 0.483 | 435 | 0.174 | 0.149 | -0.025 |
| 610 | 0.401 | 0.873 | 0.472 | 434 | 0.173 | 0.149 | -0.024 |
| 609 | 0.415 | 0.876 | 0.461 | 433 | 0.172 | 0.149 | -0.023 |
| 608 | 0.430 | 0.879 | 0.449 | 432 | 0.171 | 0.150 | -0.021 |
| 607 | 0.445 | 0.881 | 0.436 | 431 | 0.170 | 0.150 | -0.020 |
| 606 | 0.459 | 0.884 | 0.425 | 430 | 0.169 | 0.150 | -0.019 |
| 605 | 0.473 | 0.886 | 0.413 | 429 | 0.168 | 0.151 | -0.017 |
| 604 | 0.486 | 0.888 | 0.402 | 428 | 0.167 | 0.151 | -0.016 |
| 603 | 0.499 | 0.889 | 0.390 | 427 | 0.166 | 0.152 | -0.014 |
| 602 | 0.511 | 0.891 | 0.380 | 426 | 0.165 | 0.152 | -0.013 |
| 601 | 0.523 | 0.893 | 0.370 | 425 | 0.164 | 0.153 | -0.011 |
| 600 | 0.535 | 0.896 | 0.361 | 424 | 0.164 | 0.153 | -0.011 |
| 599 | 0.546 | 0.898 | 0.352 | 423 | 0.163 | 0.154 | -0.009 |
| 598 | 0.558 | 0.901 | 0.343 | 422 | 0.162 | 0.154 | -0.008 |
| 597 | 0.568 | 0.904 | 0.336 | 421 | 0.162 | 0.155 | -0.007 |
| 596 | 0.579 | 0.908 | 0.329 | 420 | 0.161 | 0.155 | -0.006 |
| 595 | 0.589 | 0.913 | 0.324 | 419 | 0.160 | 0.156 | -0.004 |
| 594 | 0.599 | 0.917 | 0.318 | 418 | 0.160 | 0.157 | -0.003 |
| 593 | 0.609 | 0.923 | 0.314 | 417 | 0.159 | 0.157 | -0.002 |
| 592 | 0.617 | 0.928 | 0.311 | 416 | 0.158 | 0.158 | 0.000 |
| 591 | 0.626 | 0.934 | 0.308 | 415 | 0.158 | 0.159 | 0.001 |
| 590 | 0.634 | 0.941 | 0.307 | 414 | 0.157 | 0.159 | 0.002 |
| 589 | 0.642 | 0.948 | 0.306 | 413 | 0.157 | 0.160 | 0.003 |
| 588 | 0.649 | 0.955 | 0.306 | 412 | 0.156 | 0.161 | 0.005 |
| 587 | 0.656 | 0.963 | 0.307 | 411 | 0.156 | 0.161 | 0.005 |
| 586 | 0.664 | 0.972 | 0.308 | 410 | 0.155 | 0.162 | 0.007 |
| 585 | 0.672 | 0.982 | 0.310 | 409 | 0.155 | 0.163 | 0.008 |
| 584 | 0.680 | 0.995 | 0.315 | 408 | 0.155 | 0.163 | 0.008 |
| 583 | 0.688 | 1.006 | 0.318 | 407 | 0.154 | 0.164 | 0.010 |
| 582 | 0.696 | 1.016 | 0.320 | 406 | 0.154 | 0.164 | 0.010 |
| 581 | 0.703 | 1.025 | 0.322 | 405 | 0.154 | 0.165 | 0.011 |
| 580 | 0.710 | 1.033 | 0.323 | 404 | 0.153 | 0.165 | 0.012 |
| 579 | 0.716 | 1.041 | 0.325 | 403 | 0.153 | 0.166 | 0.013 |
| 578 | 0.723 | 1.048 | 0.325 | 402 | 0.153 | 0.166 | 0.013 |
| 577 | 0.730 | 1.055 | 0.325 | 401 | 0.152 | 0.166 | 0.014 |
| 576 | 0.737 | 1.061 | 0.324 | 400 | 0.152 | 0.167 | 0.015 |
| 575 | 0.744 | 1.066 | 0.322 |  |  |  |  |

2.1.2.2.4 显色剂用量的选择

准确移取4.00 mL 浓度为5 μg/mL的氟标准溶液于25 mL比色管中，按照实验方法加入不同量的茜素氨羧络合腙显色剂和5 mL 丙酮进行实验，按实验用量同时进行空白实验，结果见表18。

表18 显色剂用量对溶液显色的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 显色剂用量/mL | 3.00 | 4.00 | 5.00 | 6.00 | 7.00 |
| 溶液吸光度 | 0.658 | 0.715 | 0.766 | 0.791 | 0.796 |
| 空白吸光度 | 0.152 | 0.170 | 0.198 | 0.240 | 0.277 |
| 净吸光度 | 0.506 | 0.545 | 0.568 | 0.551 | 0.519 |
| 回收率 / % | 88.57 | 95.59 | 99.72 | 96.67 | 90.91 |

由表18可知，显色剂用量为4 mL～6 mL时，吸光度趋于稳定，综合考虑试剂空白有较高的吸光度，选择茜素氨羧络合腙显色剂的用量为5 mL。

2.1.2.2.5 丙酮用量的选择

准确移取4.00 mL 浓度为5 μg/mL的氟标准溶液于25 mL 比色管中，按照实验方法加入5 mL 茜素氨羧络合腙显色剂和不同量的丙酮进行实验，实验结果见表19。由表可知，丙酮加入量为5 mL时，结果最优。

表19 丙酮用量对显色的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 丙酮用量 / mL | 4.00 | 5.00 | 6.00 | 7.00 | 8.00 |
| 溶液吸光度 | 0.725 | 0.763 | 0.732 | 0.710 | 0.701 |
| 空白吸光度 | 0.183 | 0.198 | 0.220 | 0.237 | 0.202 |
| 净吸光度 | 0.542 | 0.565 | 0.512 | 0.473 | 0.499 |
| 回收率 / % | 95.05 | 99.18 | 89.65 | 82.64 | 87.32 |

2.1.2.2.6 水浴温度对显色的影响

准确移取4.00 mL 浓度为5 μg/mL的氟标准溶液于25 mL 比色管中，按照实验方法进行实验。不同温度的水浴中保温30 min，用1 cm 比色皿在625 nm 处，测量溶液吸光度，实验结果见表20。由表可知，水浴温度控制在（40±5）℃时显色效果最好。

表20 不同水浴温度对显色的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 显色体系中氟量/μg | 回收/ %30℃  | 回收/ %35℃  | 回收/ %40℃ | 回收/ %45℃ | 回收/ %50℃  | 回收/ %60℃  |
| 20 | 98.31 | 99.17 | 100.1 | 99.76 | 98.90 | 88.39 |

2.1.2.2.7 保温时间选择

准确移取4.00 mL 浓度为5 μg/mL的氟标准溶液于25 mL 比色管中，按照实验方法进行实验。在温度为（40±5）℃的水浴中改变保温时间，用1 cm 比色皿在625 nm 处，测量溶液吸光度，实验结果见表21。由表可知，保温20 min～60 min时，氟量小于20 μg的显色液吸光度基本稳定，所以水浴保温30 min为宜。

表21 保温时间对显色的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 显色体系中氟量/μg | 回收/ %10min  | 回收/ %20min | 回收/ %30min | 回收/ %40min | 回收/ %50min | 回收/ %60min  |
| 20 | 96.32 | 98.84 | 99.93 | 99.79 | 100.1 | 99.01 |

2.1.2.2.8 标准曲线的绘制

按方法绘制标准曲线见图1。

图1 氟标准曲线

经过多次试验，曲线相关性系数r均大于0.999，满足分析测定的需要。

2.1.2.3 检出限及测定下限

根据国际纯粹和应用化学联合会（IUPAC）对检出限L的规定：

L=3Sb/k

测定下限=3.3L

式中：3为根据90 %置信水平确定的系数；Sb为空白多次测得信号的标准偏差；k为方法的灵敏度（校准曲线斜率）。

按试验方法测定空白10次，记录其吸光度并计算其标准偏差Sb，结果见表22。根据结果综合考虑规定方法的测定下限为0.10 %。

表22 空白试验、检出限及测定下限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 空白吸光度（A） | 标准偏差Sb | 校准曲线斜率k | 检出限% | 测定下限% |
| 0.200，0.199，0.200，0.199，0.199，0.201，0.199，0.200，0.199，0.199 | 0.000707 | 0.0277 | 0.00192 | 0.0064 |

2.1.2.4 正确度实验

2.1.2.4.1 精密度实验与结果比对实验

按照实验方法对统一样进行11次测定，计算样品测定的标准偏差和相对标准偏差，结果见表23。

表23 精密度及结果比对

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 测得含量/% | 平均值/% | 标准偏差 | RSD/% | 电极法结果/% |
| （F%） | 0.108，0.110，0.109，0.131，0.128，0.113，0.0999，0.105，0.116，0.107，0.133 | 0.115 | 0.0112 | 9.776 | 0.114 |
| （F%） | 0.531，0.540，0.527，0.520，0.533，0.474，0.520，0.523，0.541，0.482，0.511 | 0.518 | 0.0219 | 4.227 | 0.499 |
| （F%） | 1.001，0.995，1.036，1.007，0.986，1.009，0.989，0.965，1.036，1.045，1.005 | 1.007 | 0.0241 | 2.400 | 1.038 |
| （F%） | 1.483，1.533，1.492，1.484，1.454，1.530，1.492，1.524，1.569，1.516，1.453 | 1.503 | 0.0354 | 2.353 | 1.461 |
| （F%） | 2.291，2.325，2.146，2.093，2.122，2.165，2.247，2.206，2.258，2.036，2.117 | 2.182 | 0.0903 | 4.138 | 1.999 |

2.1.2.4.2 加标回收实验

向1#稀土精矿统一样中加入氟标准值为0.444 %的含铁氟精矿样品，3#、5#稀土精矿统一样中加入氟标准值为4.60 %的稀土精矿样品，依照实验方法测定氟量，计算回收率，结果见表24。由表可知，统一样回收率在96.0 %～ 103.2 %之间，该方法适用于稀土精矿中氟量的测定。

表24 回收率实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 氟加入量/% | 原测定试液氟量/% | 标加后测得氟量/% | 加标回收率/% |
| 1 | 0.050 | 0.108 | 0.156 | 96.0 |
| 0.10 | 0.108 | 0.210 | 102.0 |
| 0.20 | 0.108 | 0.310 | 101.0 |
| 3 | 0.50 | 0.995 | 1.51 | 103.0 |
| 1.00 | 0.995 | 2.00 | 100.5 |
| 2.00 | 0.995 | 2.97 | 98.75 |
| 5 | 1.00 | 2.168 | 3.20 | 103.2 |
| 2.00 | 2.168 | 4.15 | 99.10 |
| 4.00 | 2.168 | 6.10 | 98.30 |

2.1.2.5 结论

2.1.2.5.1 本方法确定F测定范围：0.10 %～2.00 %。采用水蒸汽蒸馏前处理方式可将样品中的氟元素与基体完全分离，并富集于馏分中。利用茜素氨羧络合腙显色剂与氟离子发生显色反应，生成颜色稳定的络合物，用1 cm 比色皿在625 nm处检测其吸光度，可准确测定精矿中氟含量。

2.1.2.5.2 该方法具有灵敏度高、选择性好、稳定可靠，可操作性强等优点，RSD在2.03 %~10.44 %能准确测定精矿中氟含量。

2.1.3 碱熔融-氟离子选择电极法

2.1.3.1 方法原理

试样经碱熔后，用水浸取熔融物使稀土、铁等以沉淀形式与氟分离，在pH≈5.5的溶液中用氟离子选择电极法测定平衡电位值，计算氟含量。

2.1.3.2 实验条件优化

2.1.3.2.1 碱熔条件正交实验

矿样碱熔过程中，熔剂组成、熔剂用量、熔样温度和熔样时间是重要的实验参数。本部分以氟含量约为8 %的稀土精矿为研究对象，通过挑选部分有代表性的水平组合进行多因素（34）正交实验，选择最优熔样条件。正交因素水平见表25，正交实验组合见表26。

表25 正交因素水平表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | A/℃ | B/min | C/g | D |
| 1 | 650 | 5 | 2 | NaOH |
| 2 | 700 | 10 | 3 | NaOH-Na2O2 |
| 3 | 750 | 15 | 6 | Na2CO3-Na2O2 |
| 备注 | A：熔融温度；B：熔融时间；C：熔剂质量；D：熔剂组成 |

表26 正交试验组合

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 组合 | 序号 | 组合 |
| 1 | A1B1C1D1 | 6 | A2B3C1D2 |
| 2 | A1B2C2D2 | 7 | A3B1C3D2 |
| 3 | A1B3C3D3 | 8 | A3B2C1D3 |
| 4 | A2B1C2D3 | 9 | A3B3C2D1 |
| 5 | A2B2C3D1 |  |  |

正交实验过程，不同水平因素组合获得的熔融物均按实验进行样品的提取和平衡电位值的测定，完成试样中氟量的结果计算。实验中，氢氧化钠-过氧化钠以及碳酸钠-过氧化钠混合熔剂均按质量比为2:1进行配制。正交实验结果见表27，各因素水平校正结果统计见表28。

表27 正交实验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | A/℃ | B/min | C/g | D/ | *W*F/% |
| 1 | 650 | 5 | 2 | NaOH | 7.92 |
| 2 | 650 | 10 | 3 | NaOH-Na2O2 | 8.00 |
| 3 | 650 | 15 | 6 | Na2CO3-Na2O2 | 8.04 |
| 4 | 700 | 5 | 3 | Na2CO3-Na2O2 | 7.86 |
| 5 | 700 | 10 | 6 | NaOH | 7.78 |
| 6 | 700 | 15 | 2 | NaOH-Na2O2 | 7.77 |
| 7 | 750 | 5 | 6 | NaOH-Na2O2 | 7.75 |
| 8 | 750 | 10 | 2 | Na2CO3-Na2O2 | 7.68 |
| 9 | 750 | 15 | 3 | NaOH | 7.68 |

表28 各因素水平校正结果统计

|  |  |
| --- | --- |
| 项目 | 测定结果/% |
| A | B | C | D |
| 水平1的3次结果之和 | 23.96 | 23.53 | 23.37 | 23.38 |
| 水平2的3次结果之和 | 23.41 | 23.46 | 23.54 | 23.52 |
| 水平3的3次结果之和 | 23.11 | 23.49 | 23.57 | 23.58 |
| 最优水平 | A1 | B1 | C3 | D3 |
| 极差R/% | 0.85 | 0.07 | 0.20 | 0.20 |
| 主次顺序 | A>C=D>B |

由表27直观分析可知，以6 g碳酸钠-过氧化钠混合熔剂650 ℃碱熔15 min（A1B3C3D3）的组合处理稀土精矿（氟含量约为8 %），测得的氟量结果最高。最优水平组合为每个因子中以水平测定结果之和的最大者进行组合，由表28水平校正结果统计可知最优水平为A1B1C3D3；采用极差分析评价各因子影响实验结果的主次顺序，即先由各因子3个水平结果平均值的最大者减去最小者求得极差（R），根据R大小分析各实验因子作用的大小，由表5可知，熔样温度是影响实验结果的主要因子，熔样时间对实验结果影响最小。综合考虑熔样效果，实验选择A1B2C3D3进行碱熔，即用6 g碳酸钠-过氧化钠混合熔剂650 ℃熔样10 min。

2.1.3.2.2 总离子强度缓冲溶液（TISAB）的选择

试液中总离子强度、pH值和共存离子干扰是影响氟离子选择电极法测定结果的重要因素。通过加入一定量的TISAB可以起到控制溶液中总离子强度恒定，pH值稳定，掩蔽金属阳离子的作用。因此，有必要对常用TISAB进行研究，通过实验数据比对，选择实验效果最佳溶液。常用TISAB配制方法见表29，用盐酸（2 mol/L）、氢氧化钠溶液（40 g/L）调节溶液pH值，pH计监控酸度变化。

表29 不同TISAB组成及pH要求

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 组成 | pH范围 |
| A | 294 g二水合柠檬酸钠 | 6.0-7.0 |
| B | 26 g柠檬酸、294 g二水合柠檬酸钠 | ~5.5 |
| C | 58 mL冰醋酸、12 g二水合柠檬酸钠 | 5.2 |
| D | 57 mL冰醋酸、58 g氯化钠、120 g二水合柠檬酸钠 | 5.0-5.5 |
| E | 59 g二水合柠檬酸钠、20 g硝酸钾 | ~5.5 |
| F | 15 g醋酸钠、60 g二水合柠檬酸钠、17 g氯化钠、8 gEDTA、3 mL醋酸 | 5.5-6.0 |
| 备注 | 各TISAB定容体积均为1000 mL。 |

实验过程中，碱熔、水提、干过滤操作，可将稀土精矿中的稀土、铁等多种阳离子与氟离子有效分离，此时碱性清液中可能存在一定量的Al3+、Ca2+、Mg2+。由于Al3+与F-形成的络合物稳定性极强，因此，本部分考察不同TISAB在氟标准溶液中对Al3+的抗干扰能力。按照公式（1）计算平衡电位值相对误差（Δ），通过Δ对Al3+浓度变化趋势选择抑制干扰最佳的TISAB。实验中，使用盐酸（2 mol/L）、氢氧化钠溶液（40 g/L）调节试液pH值在相应范围后，加入15 mL TISAB，按实验方法进行各溶液平衡电位值测定。TISAB抑制干扰趋势见图2、图3，实验结果见表29、表30。

............................. (1)

式中：Δ为平衡电位值相对误差，%；U0为不含Al3+的氟标准溶液平衡电位值；U为含一定浓度Al3+的氟标准溶液平衡电位值。

 

图2 不同量Al3+对0.10 μg/mL氟测定的影响 图3 不同量Al3+对1.00 μg/mL氟测定的影响

表30 0.10 μg/mL氟标准溶液平衡电位值相对误差（Δ）与Al3+浓度的关系

|  |  |
| --- | --- |
| Al3+浓度/μg/mL | 溶液平衡电位值相对误差（Δ）/ % |
| A | B | C | D | E | F |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 14.48 | 5.73 | 30.78 | 37.76 | 19.41 | 18.06 |
| 40 | 20.92 | 5.13 | 42.72 | 39.10 | 28.40 | 21.63 |
| 60 | 25.78 | 7.16 | 43.97 | 36.77 | 32.64 | 26.88 |
| 80 | 26.69 | 11.76 | 44.36 | 20.75 | 33.07 | 32.19 |
| 100 | 29.34 | 8.22 | 34.48 | 17.01 | 26.74 | 33.50 |

表31 1.00 μg/mL氟标准溶液平衡电位值相对误差（Δ）与Al3+浓度的关系

|  |  |
| --- | --- |
| Al3+浓度/μg/mL | 溶液平衡电位值相对误差（Δ）/ % |
| A | B | C | D | E | F |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 4.10 | 1.56 | 13.36 | 3.65 | 3.09 | 26.9 |
| 40 | 5.31 | 4.31 | 29.55 | 7.18 | 4.75 | 42.57 |
| 60 | 9.05 | 5.98 | 39.24 | 9.81 | 7.96 | 51.58 |
| 80 | 7.24 | 8.25 | 47.04 | 12.54 | 9.98 | 60.35 |
| 100 | 13.63 | 12.68 | 47.64 | 14.48 | 11.28 | 66.67 |

由图2、图3及表30、表31可知，不同组成的TISAB对有Al3+共存的氟标准溶液平衡电位值测定影响不同。其中，柠檬酸-柠檬酸钠强离子缓冲溶液对低浓度和高浓度氟离子标准溶液消除干扰的能力最强，平衡电位值与无Al3+干扰的溶液平衡电位值最接近，因此，实验选择组合B配制TISAB。

2.1.3.2.3 TISAB用量的选择

按照实验方法处理稀土精矿（氟含量约为8 %），改变柠檬酸-柠檬酸钠强离子缓冲溶液用量，测定试样中氟量。实验结果见表32。

表32 TISAB用量的选择

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| VTISAB/mL | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 结果/% | 8.07 | 8.07 | 8.17 | 8.04 |

由表32可知，5 mL-20 mL TISAB用量对结果影响不明显，实验选择TISAB加入量为15 mL。

2.1.3.3 方法检出限

按照HJ 168-2020《环境监测分析方法标准制定技术导则》附录A规定进行方法检测限研究。移取20.00 mL空白试液于50 mL容量瓶中，独立完成11次测定，在工作曲线1上查找氟量。由测定结果可知，空白标准偏差为0.043 μg，t=2.764，考虑方法称样量及最小稀释倍数，确定方法检出限为0.0015 %。

2.1.3.4 正确度实验

2.1.3.4.1 精密度实验

按实验方法对多个统一样进行精密度实验。实验结果见表33。

表33 精密度实验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 结果/% | 平均值/% | RSD/% |
| 1 | 0.115，0.118，0.114，0.110，0.106，0.120，0.115，0.121，0.114，0.117，0.108 | 0.114 | 4.16 |
| 2 | 1.038，1.032，0.998，1.038，1.034，1.120，1.034，1.008，1.001，1.112，0.999 | 1.038 | 4.05 |
| 3 | 4.535，4.530，4.455，4.792，4.438，4.383，4.405，4.525，4.494，4.516，4.360 | 4.494 | 2.60 |
| 4 | 8.374，8.420，8.173，8.089，8.000，8.453，8.178，8.205，8.294，8.377，8.178 | 8.249 | 1.76 |
| 5 | 10.069，10.317，10.383，10.169，10.280，10.443，10.286，10.121，9.977，10.391，10.432 | 10.261 | 1.52 |
| 6 | 14.594，14.443，14.746，14.630，14.582，14.607，14.915，14.707，14.375，14.507，14.365 | 14.588 | 1.10 |
| 7 | 19.598，19.243，19.367，19.243，19.221，19.667，19.673，19.382，19.608，19.554，19.453 | 19.455 | 0.90 |

2.1.3.4.2 加标回收实验

将含氟铁精矿（YSB C 35707-2019 F 0.444 %）、生产稀土用白云鄂博选铁尾矿标准样品（GSB 04 3550-2019 F 11.93 %）、萤石（GBW07250 F 46.24 %）三种标准样品分别定量加入1#、2#、5#统一样，按照实验方法进行加标回收实验。实验结果见表34。

表34 加标回收实验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 称样量/g | 标准样品编号 | 称样量/g | 稀释倍数 | 待测溶液中氟量/mg | 统一样中氟量/mg | 标准样品中氟量/mg | 回收率/% |
| 1 | 0.11250 | 含氟铁精矿标准样品YSB C 35707-2019  | 0.01359 | 25 | 0.19 | 0.14 | 0.060 | 83.3 |
| 0.10112 | 0.01280 | 0.17 | 0.12 | 0.057 | 87.7 |
| 0.10384 | 0.02293 | 0.23 | 0.12 | 0.10 | 110.0 |
| 0.10515 | 0.02298 | 0.22 | 0.13 | 0.10 | 90.0 |
| 0.10550 | 0.04517 | 0.30 | 0.13 | 0.20 | 85.0 |
| 0.11085 | 0.04510 | 0.31 | 0.13 | 0.20 | 90.0 |
| 2 | 0.10152 | 生产稀土用白云鄂博选铁尾矿标准样品GSB 04 3550-2019 | 0.00423 | 50 | 1.55 | 1.05 | 0.50 | 100.0 |
| 0.10106 | 0.00429 | 1.59 | 1.04 | 0.51 | 107.8 |
| 0.10616 | 0.00811 | 2.16 | 1.09 | 0.97 | 110.3 |
| 0.10094 | 0.00806 | 1.99 | 1.04 | 0.96 | 99.0 |
| 0.10078 | 0.01694 | 3.01 | 1.04 | 2.02 | 97.5 |
| 0.10090 | 0.01652 | 3.21 | 1.04 | 1.97 | 110.2 |
| 5 | 0.10189 | 0.02121 | 125 | 13.13  | 10.45  | 2.53  | 105.9  |
| 0.10337 | 0.02122 | 13.21  | 10.61  | 2.53  | 102.8 |
| 0.10033 | 萤石标准样品GBW07250  | 0.01048 | 15.28  | 10.29  | 4.85  | 102.9 |
| 0.10235 | 0.01106 | 16.09  | 10.50  | 5.11  | 109.4  |
| 0.10172 | 0.02222 | 20.60 | 10.44  | 10.27  | 98.9 |
| 0.10058 | 0.02168 | 21.26  | 10.32  | 10.02  | 109.2  |

由表34可知，加标回收率在83 %-110 %之间。由于标准样品称样量低于标样证书提供的最小称样量要求，因此回收率波动较大，但总体符合加标回收要求，认为结果满意。

2.1.3.4.3 方法比对

采用分光光度法、EDTA滴定法对实验用统一样进行方法比对。实验结果见表35。

表35 方法比对结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 氟离子选择电极法/% | 分光光度法/% | EDTA滴定法/% |
| 1 | 0.11 | 0.12 | / |
| 2 | 1.04 | 1.01 | / |
| 3 | 4.49 | / | 4.58 |
| 4 | 8.25 | / | 8.27 |
| 5 | 10.26 | / | 9.91 |
| 6 | 14.59 | / | 14.43 |
| 7 | 19.46 | / | 19.00 |

由表35可知，不同方法与氟离子选择电极比对结果一致性好，准确度满意。

2.1.3.5 结论

碱熔融-氟离子选择电极法测定稀土精矿中氟量，具有测定范围宽、准确度高、重复性好、操作简便的优点，完全符合生产、科研的质控需要。

2.2 验证数据结果分析

2.2.1 原始数据统计

包头稀土研究院对各验证单位反馈数据进行均值、标准偏差和相对标准偏差的统计，并进行格拉布斯检验、等精度检验（柯克伦检验）。试验数据统计和检验结果见数据统计报告。

2.2.2 对于岐离和离群数据的分析

试验数据取舍在统计学基础上还应符合化学分析特点，对于岐离和离群数据是否留用，试验采取的判断方式：参照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：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》先进行格拉布斯检验，对于检验为岐离的数据进行保留，对于离群的数据进行剔除。当最大或最小的平均值经检验为离群值，则将其剔除，对剩下的平均值重复进行检验；再进行柯克伦检验，对于检验为岐离的数据进行保留，对于离群的数据进行剔除。当最大标准差经检验判断为离群值后，将其进行剔除，对剩下的数据再次进行柯克伦检验。

2.2.3 重复性限和再现性限计算

试验中EDTA法、茜素络合分光光度法、氟离子选择电极法分别对多个水平统一样的所有保留数据进行了重复性限和再现性限计算，计算结果见数据统计报告。

四 标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

五 效益展望

与GB/T 18114.11-2010相比，修订标准实施后，新增分析方法茜素络合分光光度法、氟离子选择电极法可显著降低方法测定下限，能够进一步拓展方法适用范围，可以更广泛地应用于稀土精矿生产、贸易活动，为生产工艺调整、产品质量控制提供数据支撑，具有深远的社会效益和一定的经济效益。

六 采用国际标准和国外先进标准的情况

经检索查阅，尚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

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

本标准修订后增加了茜素络合分光光度法和氟离子选择电极法，适用于稀土精矿中氟量的测定。建议相关生产单位和检测机构积极组织对修订标准的培训和宣贯，同时可向企业、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

建议在本标准发布实施之日起，代替GB/T 18114.11-2010《稀土精矿化学分析法 第11部分：氟量地测定 EDTA滴定法》。

十二 其他应予说明的事项

无。

包头稀土研究院

2024年8月