

202X-XX-XX实施

202X-XX-XX发布

稀土精矿化学分析方法

第11部分：氟量的测定

Chemical analysis methods of rare earth concentrates—

Part 11：Determination of fluorine content

(送审稿)

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

CCS H 14

CCSc

GB/T 18114.11—202X

代替GB/T 18114.11-2010

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

发布

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

发布

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

发布

前 言

本文件按照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》的规定起草。

本文件是GB/T 18114《稀土精矿化学分析方法》的第11部分。GB/T 18114已经发布了以下部分：

——第1部分：稀土氧化物总量的测定 重量法；

——第2部分：氧化钍量的测定；

——第3部分：氧化钙量的测定；

——第4部分：氧化铌、氧化锆、氧化钛量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；

——第5部分：氧化铝量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；

——第6部分：二氧化硅量的测定；

——第7部分：氧化铁量的测定 重铬酸钾滴定法；

——第8部分：稀土氧化物量和配分量的测定；

——第9部分：五氧化二磷量的测定；

——第10部分：水分的测定 重量法；

——第11部分：氟量的测定。

本文件代替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》，与GB/T 18114.11-2010相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a）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（见范围1及第5章、第6章）；

b）增加了“当本文件中方法测定范围出现重叠时，选择仲裁方法”的说明（见第1章）；

c）增加了规范性引用文件（见第2章）；

d）增加了术语和定义（见第3章）；

e）更改了“方法原理”为“方法提要”（见4.1、5.1、6.1，2010年版的2）；

f）更改了蒸馏温度，由“135℃-140℃”改为“130℃-140℃”（见4.1，2010年版的2）；

g）更改了方法1馏出液pH调节用指示剂，由“百里酚蓝”更改为“对硝基酚”（见4.2.8、4.5.3.2，2010年版的3.8、6.3.3）；

h）更改了乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液的配制和标定方法（见4.2.11，2010版的3.11）；

i）更改了氯化镧标准溶液的配制和标定方法（见4.2.12，2010版的3.12）；

j）更改了蒸馏装置图（见4.3.2，2010版的4）；

k）更改了“试样”为“样品”（见4.4、5.4、6.4，2010年版的5）；

l）更改了方法1试料的称取量（见4.5.1，2010年版的6.1）；

m）更改了方法1高氯酸用量，由15mL改为20mL（见4.5.3.1，2010年版的6.3.1）；

n）更改了氯化镧标准溶液加入体积（见4.5.2表1，2010年版的6.3.1表1）；

o）修改了方法中“允许差”条款为“再现性”条款（见4.7.2，2010年版的8.2）；

p) 删除了质量保证和控制（见2010年版的第9章）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口。

本文件起草单位：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

本文件主要起草人：刘春、高立红、张慧珍、李志强、张宇婕、张秀艳、张立锋、邢嵘嵘、刘通、李立刚、温斌、王晓轩、朱霓、董琳、钟群英、王可、赵霞、胡改霞、袁红霞、强文志、孙二凤、王立、杨春林、张锦梅。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——2010年首次发布为 GB/T 18114.11-2010；

——本次为第一次修订。

引 言

稀土精矿是指稀土矿石经选矿富集后，稀土含量达到冶炼要求的产品。其稀土元素自然配分不发生变化。包括氟碳铈矿精矿、独居石精矿、氟碳铈矿-独居石混合精矿、氟碳铈镧矿精矿等。由于稀土具有优良的光电磁等物理特性，能与其他材料组成性能各异、品类繁多的新型原材料，能大幅度的提高其他产品的质量和性能。化学成分是稀土精矿产品的重要考核指标。制定科学、准确的化学成分分析方法标准，通过明确适用范围，规范试剂和材料、试验设备和步骤，并经过反复多次的试验和验证给出精密度数据，可以增强不同试验室间数据的一致性和可比性，为稀土精矿产品的品质核查提供严谨、规范的技术手段，有利于促进稀土精矿产品的生产与贸易。

本系列标准GB/T 18114《稀土精矿化学分析方法》重点针对稀土精矿中稀土氧化物总量、十五个稀土元素氧化物配分量、共存非稀土元素的检测，共由11个部分构成。

——第1部分：稀土氧化物总量的测定 重量法；

——第2部分：氧化钍量的测定；

——第3部分：氧化钙量的测定；

——第4部分：氧化铌、氧化锆、氧化钛量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；

——第5部分：氧化铝量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；

——第6部分：二氧化硅量的测定；

——第7部分：氧化铁量的测定 重铬酸钾滴定法；

——第8部分：稀土氧化物量和配分量的测定；

——第9部分：五氧化二磷量的测定；

——第10部分：水分的测定 重量法；

——第11部分：氟量的测定。

本系列标准根据最新的标准化文件的结构和起草规则编写，所有标准方法均通过多家实验室试验、验证，修改“允许差”条款为“再现性”条款，在标准中给出了至少覆盖高、中、低的重复性、再现性限值，使方法的精密度要求更趋于完善。

本系列标准第11部分修订以GB/T 18114.11-2010为基础，在完善原有方法“EDTA滴定法”的基础上，增加了方法2茜素络合分光光度法和方法3氟离子选择电极法，覆盖现有稀土精矿产品中关注的氟量指标，为稀土精矿化学成分的测定提供了快捷、准确的方法规范，具有良好的操作性。

稀土精矿化学分析方法

第11部分：氟量的测定

1. 范围

本文件描述了稀土精矿中氟量的测定方法。

本文件适用于稀土精矿中氟量的测定。测定范围（质量分数）：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 %。

当本文件中测定范围0.10% ~ 5.00%出现重叠时，以方法3作为仲裁方法；测定范围> 5.00% ~ 20.00%出现重叠时，以方法1作为仲裁方法。

1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 6379.2 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

GB/T 6682　分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170　数值修约规则与极限数值的表示和判定

1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

1. 方法1 EDTA滴定法

4.1 方法提要

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，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。

4.2 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上试剂和符合GB/T 6682规定的二级水，优先使用有证标准溶液。

4.2.1 盐酸羟胺。

4.2.2 高氯酸（ρ1.67 g/mL）。

4.2.3 盐酸（1＋1）。

4.2.4 盐酸（1＋4）。

4.2.5 氨水（1+1）。

4.2.6 氢氧化钠溶液（400 g/L）。

4.2.7 六次甲基四胺缓冲溶液：400 g六次甲基四胺，加70 mL盐酸，用水稀释至1000 mL。

4.2.8 对硝基酚指示剂（2 g/L）。

4.2.9 二甲酚橙指示剂（5 g/L）。

4.2.10 锌标准溶液，c（Zn2+)=0.02000 mol/L

称取1.3000 g纯锌（>99.9%，去掉表面氧化层）于250 mL烧杯中，加20 mL水，20 mL盐酸（4.2.4）低温加热至完全溶解。溶液移入1000 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

4.2.11 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液c（EDTA)=0.010 mol/L

4.2.11.1 配制：称取7.5 g 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）于250 mL烧杯中，以少量水溶解，移入2000 mL容量瓶中，以水稀释至刻线，混匀。

4.2.11.2 标定：移取10.00 mL锌标准标液（4.2.10）于250 mL三角瓶中，加50 mL水，2滴对硝基酚指示剂（4.2.8），用氨水（4.2.5）调节溶液变黄，再用盐酸（4.2.3）调节溶液变无色，加5 mL六次甲基四胺缓冲溶液（4.2.7），2滴二甲酚橙指示剂（4.2.9），用EDTA标准滴定溶液（4.2.11.1）滴定至溶液由紫红色变为亮黄色，即为终点。标定平行样数量及标定结果相对极差按GB/T 601执行。

EDTA标准溶液（4.2.11.1）的浓度以*c1*计，按公式（1）计算：

…………………（1）

式中：

*c1*——EDTA标准溶液（4.2.11.1）的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*c0*——锌标准溶液（4.2.10）的物质的量浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V1*——移取锌标准溶液（4.2.10）的体积，单位为毫升（mL）；

*V2*——滴定锌消耗EDTA标准溶液（4.2.11.1）的体积，单位为毫升（mL）；

4.2.12 氯化镧标准溶液c（La3+）=0.020 mol/L

4.2.12.1 配制：称取6.5178 g氧化镧（99 %）于250 mL烧杯中，加50 mL水，加盐酸（4.2.3）50 mL低温加热至完全溶解，冷却至室温，转入2000 mL容量瓶，以水定容至刻度，混匀。

4.2.12.2 标定：移取20.00 mL氯化镧标液（4.2.12.1）于250 mL三角瓶中，加50 mL水，2滴对硝基酚指示剂（4.2.8），用盐酸（4.2.3）、氨水（4.2.5）调节溶液刚变为黄色，加5 mL六次甲基四胺缓冲溶液（4.2.7），2滴二甲酚橙指示剂（4.2.9），用EDTA标准滴定溶液（4.2.11）滴定至溶液由紫红色变为亮黄色，即为终点。标定平行样数量及标定结果相对极差按GB/T 601执行。

氯化镧标准溶液（4.2.12）的浓度以*c2*计，按公式（2）计算：

…………………（2）

式中：

*c*1——EDTA标准溶液（4.2.11）的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*c2* ——氯化镧标准溶液（4.2.12.1）的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

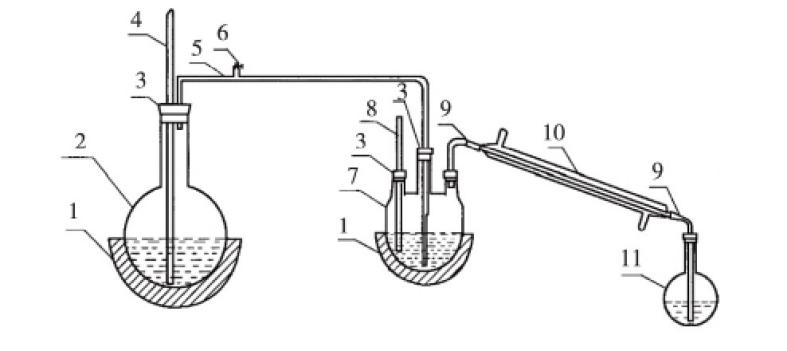
*V3*——滴定镧消耗EDTA标准溶液（4.2.11）的体积，单位为毫升（mL）；

*V4*——移取氯化镧标准溶液（4.2.12.1）的体积，单位为毫升（mL）。

4.3　仪器设备

4.3.1 电子天平：分度值0.1 mg。

4.3.2 蒸馏装置见图1。



3

图1 蒸馏装置图

1. 加热装置
2. 水蒸气蒸馏瓶
3. 橡皮塞
4. 安全管
5. 玻璃导管
6. 止水夹
7. 蒸馏瓶
8. 温度计
9. 玻璃弯接管

10—冷凝管

11—烧杯

4.4 样品

4.4.1 试样粒度应不大于0.074mm。

4.4.2 试样经105 ℃ ~ 110 ℃干燥2 h，置于干燥器中冷却至室温。

4.5 试验步骤

4.5.1　试料

按表1称取样品（4.4），精确至0.0001 g。

4.5.2 测定次数

称取两份试料（4.5.1）进行平行测定，取其平均值。

表1 氟含量与称样量及氯化镧加入量的关系

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 氟质量分数/% | 称样量/g | 氯化镧标准溶液体积/mL |
| 2.00%~5.00% | 0.30 | 20.00 |
| >5.00%~10.00% | 0.15 | 20.00 |
| >10.00%~20.00% | 0.10 | 20.00 |

4.5.3 分析试液的制备及测定

4.5.3.1 将试料（4.5.1）置于250 mL蒸馏瓶中，用少量水洗净附于瓶壁的试样，加20 mL高氯酸（4.2.2），以装有温度计和玻璃导管的橡皮塞塞紧瓶口。用预先加入氯化镧标准溶液（4.2.12）和0.2 g盐酸羟胺（4.2.1）的400 mL接收瓶承接蒸馏液，按图1将蒸馏瓶与蒸汽瓶连接，打开冷却水，加热蒸馏，保持蒸馏温度130 °C~140 °C（蒸馏温度应严格控制，低于130 °C蒸馏不完全；温度过高，高氯酸会冒烟馏出影响终点观察），馏出体积达250 mL左右时停止蒸馏。

4.5.3.2 取下承接馏出液的接收瓶，加1~2滴对硝基酚指示剂（4.2.8），用氢氧化钠溶液（4.2.6）、盐酸（4.2.3）调节溶液由黄色变为无色，继续用氢氧化钠溶液（4.2.6）、盐酸（4.2.4）和精密pH试纸调节溶液pH在2.0 ~ 2.5之间，加热煮沸1 min ~ 2 min，取下流水冷却至室温，加入15 mL六次甲基四胺缓冲溶液（4.2.7），加入2滴二甲酚橙指示剂（4.2.9），用EDTA标准滴定溶液（4.2.11）滴定至溶液由紫红色变为黄色即为终点。

4.6 试验数据处理

氟的含量以质量分数*w*计，按公式（3）计算：

**…………………（3）

式中：

*c*1——EDTA标准溶液（4.2.11）的物质的量浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*c2* ——氯化镧标准溶液（4.2.12）的物质的量浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V5*——氯化镧标准溶液（4.2.12）的加入体积，单位为毫升（mL）；

*V6*——滴定镧消耗EDTA标准滴定溶液（4.2.11）的体积，单位为毫升（mL）；

*m1*——试料的质量，单位为克（g）；

19.00——氟的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

3——镧与氟的络合系数。

两次平行测定结果的绝对差值不大于表2中相应重复性限时，取其平均值作为测定结果，保留至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

4.7 精密度

精密度结果根据2024年，6家实验室对稀土精矿5个不同水平样品协同试验确定。每个实验室对每个水平样品的氟量在重复性条件下独立测定11次。试验数据按GB/T 6379.2进行统计分析。

4.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表2数据采用线性内插法或外延法求得。

表2 重复性

|  |  |
| --- | --- |
| 氟质量分数/% | 重复性限（r）% |
| 1.94 | 0.17 |
| 4.63 | 0.23 |
| 9.94 | 0.29 |
| 14.48 | 0.31 |
| 19.00 | 0.33 |
| 注1：重复性限（r）为2.8×Sr，Sr为重复性限标准偏差。 | |

4.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的的绝对差值不大于再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表3数据采用线性内插法或外延法求得。

表3 再现性

|  |  |
| --- | --- |
| 氟质量分数/% | 再现性限（R）% |
| 1.94 | 0.22 |
| 4.63 | 0.30 |
| 9.94 | 0.38 |
| 14.48 | 0.46 |
| 19.00 | 0.48 |
| 注1：再现性限（R）为2.8×SR，SR为再现性限标准偏差。 | |

5 茜素络合分光光度法

5.1方法提要

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。

5.2 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上试剂和符合GB/T 6682规定的二级水，优先使用有证标准溶液。

5.2.1 高氯酸（GR，ρ=1.67 g/mL）。

5.2.2 丙酮。

5.2.3 盐酸（1+1）。

5.2.4 盐酸（1+4）。

5.2.5 氨水（1＋1）。

5.2.6 氢氧化钠溶液（质量分数400 g/L）。

5.2.7 氯化镧溶液[c（La3+）=0.040 mol/L]：称取3.2589 g氧化镧（REO＞99.9%，La2O3/REO>9.9%）于250 mL烧杯中，加少量水，加10 mL盐酸（5.2.3）低温加热至氧化镧完全溶解。将溶液移入500 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，溶液pH≈1.5-2.0。

5.2.8 乙酸-乙酸钠溶液：称取120 g乙酸钠于250 mL烧杯中，用适量水将其溶解，将溶液稀释至2500 mL，加入30 mL冰乙酸，用水稀释至刻度，混匀，溶液pH≈5.3。

5.2.9 茜素氨羧络合腙显色剂溶液：称取0.0480 g茜素氨羧络合腙于250 mL烧杯中，加入1 mL氨水（5.2.5）将其溶解。依次加入125 mL丙酮（5.2.2）、5.00 mL氯化镧溶液（5.2.7）和50 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液（5.2.8），移入250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。临用现配。

5.2.10 氟标准贮存溶液：称取2.2100 g氟化钠（优级纯，＞99.95%，105 ℃烘干1 h后使用）于250 mL塑料烧杯中，用适量水将其溶解，转入1000 mL容量瓶，用水稀释至刻度，混匀。立即保存于干燥塑料瓶。此溶液1 mL含1.00 mg氟。

5.2.11 氟标准溶液：准确移取10.00 mL氟标准贮存溶液（5.2.10）于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 µg氟，保存于塑料瓶中。

5.2.12 氟标准溶液：准确移取5.00 mL氟标准溶液（5.2.11）于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含5 µg氟，保存于塑料瓶中。

5.2.13 酚酞指示剂溶液（5 g/L）。

5.3 仪器设备

5.3.1 电子天平：分度值0.1 mg。

5.3.2 分光光度计。

5.3.3 蒸馏装置见图1。

5.4 样品

5.4.1 试样粒度应不大于0.074mm。

5.4.2 试样经105 ℃~110 ℃干燥2 h，置于干燥器中冷却至室温。

5.5 试验步骤

5.5.1试料

样品按表4称取样品（5.4），精确至0. 0001 g

表4 氟含量与试液移取体积的关系

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氟质量分数/% | 试料/g | 定容体积/mL | 分取试液体积/mL |
| 0. 10~0.40 | 0.1000 | 250 | 10.00 |
| >0.40~0.90 | 0.1000 | 250 | 5.00 |
| >0.90~2.0 | 0.1000 | 250 | 2.00 |

5.5.2 测定次数

称取两份试料（5.5.1）进行平行测定，取其平均值。

5.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.5.4 测定

5.5.4.1 将试料（5.5.1）置于蒸馏瓶中，用少量水洗净附于瓶壁的试样，加20 mL高氯酸（5.2.1），以装有温度计和玻璃管的橡皮塞塞紧瓶口，按图1将蒸馏瓶与蒸汽瓶连接，打开冷凝水和水蒸气发生器，通过控制电炉温度使溶液温度保持在130 °C~140 °C之间，用300 mL烧杯承接蒸馏液，控制馏出液4mL/ min-6 mL/ min, 馏出体积达180 mL左右时停止蒸馏。以酚酞（5.2.13）为指示剂，依次用氢氧化钠溶液（5.2.6）、盐酸（5.2.3）、盐酸（5.2.4）调节馏分酸度，使溶液由红色变为无色。将溶液转入250 mL容量瓶，用水稀释至刻度，混匀。

5.5.4.2 按表4移取溶液于25 mL比色管中，依次加入5 mL茜素氨羧络合腙显色剂（5.2.9）、5 mL丙酮（5.2.2），用水稀释至刻度，混匀。显色液在温度为（40±5）℃的水浴中保温30 min。以水为参比，于分光光度计上用1 cm 比色皿在625 nm波长处，测其吸光度，减去试剂空白的吸光度，从工作曲线上查出相应的氟量。

5.5.5 标准曲线的绘制

5.5.5.1 分别移取0 mL，0.50 mL，1.00 mL，1.50 mL，2.00 mL， 3.00 mL，4.00 mL氟标准使用溶液（5.2.12）于7个25 mL比色管中，依次加入5 mL茜素氨羧络合腙显色剂（5.2.9）、5 mL丙酮（5.2.2），用水稀释至刻度，混匀。显色液在温度为（40±5）℃的水浴中保温30 min。以水为参比，于分光光度计上用1 cm 比色皿在625 nm波长处测量其吸光度。

5.5.5.2 以氟量为横坐标，减去试剂空白的吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

5.6 试验数据处理

氟的含量以质量分数*w*计，按公式（4）计算：

………………………………（4）

式中：

*m2*——标准曲线上查得空白试液（5.5.3）中氟的质量浓度，单位为微克（µg）；

*m3*——标准曲线上查得分析试液（5.5.4）中氟的质量浓度，单位为微克（µg）；

*V7*——分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*V8*——试液总体积，单位为毫升（mL）；

4 — 试料的质量，单位为克（g）。

两次平行测定结果的绝对差值不大于表5中相应重复性限时，取其平均值作为测定结果，保留至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

5.7 精密度

精密度结果根据2024年，6家实验室对稀土精矿5个不同水平样品协同试验确定。每个实验室对每个水平样品的氟量在重复性条件下独立测定11次。试验数据按GB/T 6379.2进行统计分析。

5.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表5数据采用线性内插法或外延法求得。

表5 重复性

|  |  |
| --- | --- |
| 氟质量分数/% | 重复性限(*r*)% |
| 0.12 | 0.03 |
| 0.51 | 0.05 |
| 1.00 | 0.07 |
| 1.48 | 0.08 |
| 2.10 | 0.18 |
| 注1：重复性限（r）为2.8×Sr，Sr为重复性限标准偏差。 | |

5.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的的绝对差值不大于再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表6数据采用线性内插法或外延法求得。

表6 再现性

|  |  |
| --- | --- |
| 氟质量分数/% | 再现性限(*R*)% |
| 0.12 | 0.03 |
| 0.51 | 0.05 |
| 1.00 | 0.10 |
| 1.48 | 0.11 |
| 2.10 | 0.20 |
| 注1：再现性限（R）为2.8×SR，SR为再现性限标准偏差。 | |

6 氟离子选择电极法

6.1 方法提要

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的溶液中加入总离子强度缓冲溶液，采用氟离子选择电极法测定溶液平衡电位值，计算氟含量。

6.2　试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上试剂和符合GB/T 6682规定的二级水，优先使用有证标准溶液。

6.2.1　碳酸钠。

6.2.2　过氧化钠。

6.2.3　盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

6.2.4 盐酸（1+1）。

6.2.5　盐酸（1+5）。

6.2.6　氢氧化钠溶液（40 g/L）。

6.2.7　总离子强度缓冲溶液（TISAB）：称取26 g柠檬酸和294 g柠檬酸钠于1000 mL烧杯中，用800 mL水将其溶解，转入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。立即转入塑料瓶中保存。此溶液pH≈5.5。

6.2.8　氟离子标准贮存溶液：称取2.2100 g氟化钠（优级纯，＞99.95 %，105 ℃烘干1 h后使用）于250 mL塑料烧杯中，用适量水将其溶解，转入1000 mL容量瓶，用水稀释至刻度，混匀。立即保存于干燥塑料瓶。此溶液1 mL含1.00 mg氟。

6.2.9 氟离子标准溶液：移取10.00 mL氟离子标准贮存溶液（6.2.8）于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。立即保存于干燥塑料瓶。此溶液1 mL含100 μg氟。

6.2.10 氟离子标准溶液：移取1.00 mL氟离子标准贮存溶液（6.2.8）于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。立即保存于干燥塑料瓶。此溶液1 mL含10 μg氟。

6.2.11 氟离子标准溶液：移取1.00 mL氟离子标准溶液（6.2.9）于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。立即保存于干燥塑料瓶。此溶液1 mL含1 μg氟。

6.2.12 溴甲酚绿指示剂（1 g/L）：称取0.1 g溴甲酚绿溶于20 mL乙醇中，用水稀释至100 mL，混匀。

6.3　仪器设备

6.3.1 马弗炉。

6.3.2 电位测量仪，精度0.1 mV。

6.3.3 氟离子选择电极：氟离子检测下限不大于2.5×10-4 mg/mL，电极在使用之前应在1×10-3 mol/L氟化钠溶液中浸泡1 h，进行活化，用水洗涤至电极电位不大于-370 mV后可进行测定。

6.3.4 饱和甘汞电极。

6.3.5 氟离子复合电极：氟离子选择电极（6.3.3）及饱和甘汞电极（6.3.4）可用氟离子复合电极替代。氟离子复合电极使用前，由填充孔填充参比液，确保填充液液面高出被测液液面2.5 cm，测量过程中保持填充孔处于敞开状态。电极测量间隔一周内，可保存在含氟离子的4 mol/L 氯化钾溶液中；电极保存超过一周，需排干电极内部参比液，用去离子水冲洗参比池，装上敏感电极保护帽，干燥保存。

6.4 样品

6.4.1 试样粒度应不大于0.074mm。

6.4.2 试样经105 ℃~110 ℃干燥2 h，置于干燥器中冷却至室温。

6.5 试验步骤

6.5.1　试料

称取0.1 g样品（6.4），精确至0.0001g。



6.5.2 测定次数

称取两份试料（6.5.1）进行平行测定，取其平均值。

6.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

6.5.4　分析试液的制备及测定

6.5.4.1 将试料置于盛有2 g碳酸钠（6.2.1）、1 g过氧化钠（6.2.2）的镍坩埚中，覆盖1 g过氧化钠（6.2.2）、2 g碳酸钠（6.2.1）。电热板上低温烘去水分，盖上坩埚盖。将坩埚及试料放入650 ℃马弗炉（6.3.1）中，熔融10 min，取出稍冷，连同坩埚一同置于盛有100 mL热水的聚四氟烧杯中，用去离子水和少量盐酸（6.2.4）洗净坩埚及锅盖，加热煮沸，冷却后转入250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。中速定量滤纸过滤于100 mL烧杯中。

6.5.4.2 按表7移取适量体积的试液（6.5.4.1）于50 mL容量瓶中，用少量水冲洗瓶壁，加1滴溴甲酚绿指示剂（6.2.12），用盐酸（6.2.5）和氢氧化钠溶液（6.2.6）调节溶液至蓝绿色，加15 mL总离子强度缓冲溶液（6.2.7），用水稀释至刻度，混匀。将溶液倒入50 mL干燥的塑料烧杯中，加入磁力搅拌转子，放在电磁搅拌器上，启动搅拌器。插入氟离子选择电极（6.3.3）和饱和甘汞电极（6.3.4）（可用氟离子复合电极（6.3.5）替代氟离子选择电极、饱和甘汞电极），待其读数稳定，电极电位每分钟变化不大于0.2 mV时，读取电位值。

表7 氟含量与试液移取体积的关系

|  |  |
| --- | --- |
| 氟质量分数/% | 移取试液（6.5.4.1）体积/mL |
| 0.10-0.50 | 20.00 |
| >0.50-1.00 | 10.00 |
| >1.00-10.00 | 5.00 |
| >10.00-20.00 | 2.00 |

6.5.4.3 工作曲线上查出氟离子微克数，计算样品中氟含量。

6.5.5 氟离子标准工作曲线的绘制

6.5.5.1 工作曲线1：移取5.00 mL氟离子标准溶液（6.2.11）和1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL氟离子标准溶液（6.2.10）于6个50 mL容量瓶中，移取与试料溶液（6.5.4.1）相同体积的空白溶液（6.5.3），以下按6.5.4.2操作，按氟离子浓度由低到高与试料同时进行测定。

6.5.5.2 工作曲线2：移取0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL氟离子标准溶液（6.2.9）于6个50 mL容量瓶中，移取与试料溶液（6.5.4.1）相同体积的空白溶液（6.5.3），以下按6.5.4.2操作，按氟离子浓度由低到高与试料同时进行测定。

6.5.6.3 以氟量的对数值为横坐标，相应的平衡电位值为纵坐标绘制工作曲线。

6.6　试验数据处理

氟的含量以质量分数*w*计，按公式（4）计算：

…………………（5）

式中：

*V9*——分取试料溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V10*——试料溶液总体积，单位为毫升（mL）；

*m5*——自工作曲线上查得分析试液的氟含量，单位为微克（μg）；

*m6*——试料的质量，单位为克（g）。

两次平行测定结果的绝对差值不大于表8中相应重复性限时，取其平均值作为测定结果，保留至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

6.7　精密度

精密度结果根据2024年，6家实验室对稀土精矿7个不同水平样品协同试验确定。每个实验室对每个水平样品的氟量在重复性条件下独立测定11次。试验数据按GB/T 6379.2进行统计分析。

6.7.1　重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表8数据采用线性内插法或外延法求得。

表8 重复性

|  |  |
| --- | --- |
| 氟质量分数/% | 重复性限(*r*)% |
| 0.11 | 0.02 |
| 1.01 | 0.10 |
| 4.47 | 0.26 |
| 8.27 | 0.35 |
| 10.25 | 0.38 |
| 14.52 | 0.34 |
| 19.48 | 0.43 |
| 注1：重复性限（r）为2.8×Sr，Sr为重复性限标准偏差。 | |

6.7.2　再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的的绝对差值不大于再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表9数据采用线性内插法或外延法求得。

表9 再现性

|  |  |
| --- | --- |
| 氟质量分数/% | 再现性限(*R*)% |
| 0.11 | 0.05 |
| 1.01 | 0.11 |
| 4.47 | 0.30 |
| 8.27 | 0.41 |
| 10.25 | 0.47 |
| 14.52 | 0.50 |
| 19.48 | 0.68 |
| 注1：再现性限（R）为2.8×SR，SR为再现性限标准偏差。 | |