**发布**

**中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局**

**中国国家标准化管理委员会**

稀土废渣、废水化学分析方法

第1部分：氟离子的测定

离子选择电极法

Chemical analysis methods for rare earth waste residue or waste water—

Part 1: Determination of fluorine—

Ion-selective electrode method

（送审稿）

**201X-XX-XX 实施**

**201X-XX-XX发布**

**GB/T XXXX.1—201X**

**中华人民共和国国家标准**

ICS 77.120.99

H 65

前 言

GB/T XXXX《稀土废渣、废水化学分析方法》共分为5个部分：

——第1部分：氟离子的测定 离子选择电极法；

——第2部分：化学需氧量(COD)的测定 重铬酸钾滴定法；

——第3部分：弱放射性的测定；

——第4部分：铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛的测定 电感耦合等离子体光谱法；

——第5部分：氨氮量的测定 纳氏试剂光度法。

本部分为第1部分。

本标准是按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草的。

本部分由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC229）提出并归口。

本部分负责起草单位：虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司、包头稀土研究院。

本部分参加起草单位：赣州晨光稀土新材料股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心。

本部分主要起草人：XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX

稀土废渣、废水化学分析方法 氟离子的测定 离子选择电极法

1. 范围

本部分规定了稀土废渣浸出液及废水中氟离子的测定方法。

本部分适用于稀土废渣浸出液及废水中氟离子的测定。测定范围为：0.5~2000mg/L。

1. 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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。

HJ/T299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

1. 方法原理

稀土废渣参照HJ/T299处理，取其浸取液后，统一按水样进行处理。试样经硝酸-高氯酸溶解后，保持在130℃～ 140℃通入水蒸汽进行蒸馏，使氟与其他共存元素分离，馏出液调整酸度后，加入总离子强度缓冲溶液，（在pH值为6.5～7.0的溶液中），以氟离子选择性电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，测量两电极间的平衡电位值，求得氟含量。

1. 试剂和材料

4.1高氯酸（ρ=1.67g/mL），优级纯。

4.2硫酸（ρ=1.83g/mL），优级纯。

4.3 硝酸（ρ=1.42g/mL），优级纯。

4.4硝酸（1+1），优级纯。

4.5氢氧化钠溶液（5%）。

4.6氢氧化钠溶液（1%）。

4.7 溴甲酚绿指示剂（0.5%）。

4.8盐酸（1+10），优级纯。

4.9浸提剂：将质量比为2:1的硫酸（4.2）和硝酸（4.3）混合液加入纯水中，将酸度调至pH=3.20±0.05）。

4.10总离子强度调节缓冲溶液：称取15g乙酸钠，60g柠檬酸钠，17g氯化钠，8g乙二胺四乙酸二钠盐，溶于水，加3.0mL冰乙酸，加水稀释至1000mL，混匀。

4.11氟标准贮存溶液：称取2.2100g在110℃～ 120℃干燥至恒量的氟化钠（优级纯）于250mL塑料烧杯中，用水溶解移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。立即保存于干燥塑料瓶中，此溶液1mL含1mg氟。

4.12氟离子标准溶液：移取5.00mL氟标准贮存溶液（4.11）至500mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。立即保存于干燥塑料瓶中，此溶液1mL含10μg氟。

1. 仪器设备

5.1电位测量仪，精度0.1mV。

5.2 氟离子选择电极：氟离子检测限应不大于2.5×10-4mg/mL，电极在使用之前应在10-3mol/L氟化钠溶液中浸泡1h，使之活化，然后以水洗至洗液含氟不大于10-5mg/mL后方能进行测定。

5.3 饱和甘汞电极。

5.4 磁力搅拌器、搅拌子。

5.5蒸馏装置。

5.6 电动搅拌机。

5.7 pH计（精度为±0.05）。

图1蒸馏分离装置

1—蒸馏瓶，2—水蒸气瓶，3—温度计，4—控温电炉，5—冷凝管

1. 试样

6.1 稀土废水：实验室样品应在聚乙烯瓶中采集或保存，应尽快分析，实验前将样品混匀或摇匀。如需保存，应加硝酸使水样酸化至pH＜2，2～5℃下可保存7 天。若样品含大量有机物或有浑浊沉淀，应先干过滤后检测。

6.2 稀土废渣：试样105℃烘干后粉碎，颗粒过40目筛。称取试样至烧杯，按液固比为10:1（L/kg）计算需注浸提剂（4.9）的体积，准确转移相应体积的浸提剂（4.9）至烧杯中，用转速为30±2r/mim电动搅拌机（5.6）搅拌6小时后再浸泡14小时，过滤，取浸取液，待测。

1. 分析步骤
	1. 试料

移取适量试样（6）。

* 1. 测定次数

移取两份试料（7.1）进行平行测定，取其平均值。

* 1. 空白试验

随同试料进行空白试验。

* 1. 测定

7.4.1蒸馏分离

7.4.1.1 将试料（6.1）置于500mL三口烧瓶中，加入5mL硝酸（4.4），30mL高氯酸（4.1），按图1接好蒸馏装置。

7.4.1.2通入冷却水，以盛有1mL氢氧化钠溶液（4.5）的250mL烧杯盛接馏出液，加热，待温度升至120℃～130℃时通入水蒸气，控制蒸馏瓶中液相温度为130℃～140℃，蒸馏速度控制为3～5mL/min，待蒸馏液体积接近200mL，停止蒸馏，取下烧杯，（若馏出液出现黄绿色，应先加热煮沸5～10min,赶净亚硝酰氯干扰后，冷却至室温）移入200mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

7.4.2 氟离子测定

7.4.2.1移取20.00mL浸取液（4.9）或馏出液（7.4.1.2）于50mL的容量瓶中，加1滴溴甲酚绿指示剂（4.7），用盐酸（4.8）调至溶液呈黄色，再用氢氧化钠溶液（4.6）调至溶液显蓝色，加10mL总离子强度调节缓冲溶液（4.10），以水稀释至刻度，混匀。

7.4.2.2 将此溶液全部转移至50mL干燥的塑料烧杯中，加入磁力搅拌转子（5.4），放置电磁搅拌器上，启动搅拌器。插入清洗干净且干燥的氟离子选择电极（5.2）和饱和甘汞电极（5.3），待其读数稳定，电极电位变化不大于0.2mV时，读取电位值。

7.4.3 由工作曲线上查得氟离子的微克数，计算样品中氟的含量。

* 1. 氟离子标准工作曲线的绘制

7.5.1 移取0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL氟离子标准溶液（4.12）分别置于50mL容量瓶中，移取试液相同体积水溶液于50mL容量瓶中，以下按（7.4.2）步骤操作。按氟浓度由低到高的次序与试料同时进行测定。

7.5.2 在对数坐标纸上，以氟离子浓度为横坐标，以相对应的平衡电位值为纵坐标，绘制工作曲线。

1. 分析结果的计算与表述

按式（1）计算样品中氟的质量浓度ρ（mg/L）。

…………………………………………（1）

—从标准曲线上查得氟量，单位为微克（g）；

—移取试液体积，单位为毫升（mL）。

1. 精密度
	1. 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5%，重复性限（r）按表1数据采用线性内插法求得。

表1

|  |  |
| --- | --- |
| 氟含量（浓度）/mg/L | 重复性限（r）/% |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
| 注：重复性限（*r*）为2.8×Sr，Sr为重复性标准差。 |

* 1. 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表2所列允许差。

表2

|  |  |
| --- | --- |
| 氟含量（浓度）/mg/L | 允许差/% |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

1. 质量保证与控制

每周用自制的控制标样（如有国家级或行业级标样时，应首先使用）校核一次本部分分析方法的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误，重新进行校核。