

钨精矿化学分析方法
第 19 部分：氟含量的测定
离子选择电极法

编

制

说

明

(讨论稿)

江西省钨与稀土产品质量监督检验中心

2023 年 7 月

钨精矿化学分析方法

第 19 部分：氟含量的测定

离子选择电极法

编制说明

一、工作简况

1.1 任务来源

根据国标委《国家标准化管理委员会关于下达 2022 年第二批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发〔2022〕22 号）的要求，由江西省钨与稀土产品质量监督检验中心负责起草《钨精矿化学分析方法 第 19 部分 氟含量的测定 离子选择电极法》国家标准，赣州有色研究所有限公司、广东科学院工业分析测试中心、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、崇义章源钨业股份有限公司、赣州华兴钨制品有限公司参与起草。计划编号为 20220737-T-610，计划完成年限为 2024 年 5 月。

1.2 项目编制组单位变化情况

根据标准编制工作任务量和实际情况，重新调整了编制组结构，具体为：江西省钨与稀土产品质量监督检验中心、赣州冶研所检测技术服务有限公司、广东科学院工业分析测试中心、紫金矿业集团股份有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司、江钨世泰科钨品有限公司。该标准验证单位情况见表 1。

表 1 国家标准《钨精矿化学分析方法 第 19 部分：氟含量的测定
离子选择电极法》任务落实情况

项目计划编号	项目计划名称	起草单位	第一验证单位	第二验证单位
--------	--------	------	--------	--------

20220737-T-6 10	钨精矿化学分析方法 第19部分： 氟含量的测定 离子选择电极法	江西省钨与稀土产品质量 监督检验中心	1. 赣州冶研所检测技术 服务有限公司 2. 广东科学院工业分析 测试中心	1. 紫金矿业集团股份 有限公司 2. 洛阳栾川钼业集团 股份有限公司 3. 湖南柿竹园有色金 属有限责任公司郴州 钨制品分公司 4. 江钨世泰科钨品有 限公司
--------------------	------------------------------------	-----------------------	--	--

1.3 主要参加单位情况及其所作的工作

标准起草单位江西省钨与稀土产品质量监督检验中心在标准的编制过程中，积极主动收集国内外相关技术标准，到一些有代表性的钨产业相关企业进行调研钨精矿产品标准相关指标的变化、检测及应用情况，并收集相关试验样品，通过相关试验统计数据编写试验报告和标准文本草案。

赣州冶研所检测技术服务有限公司、广东科学院工业分析测试中心、紫金矿业集团股份有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司、江钨世泰科钨品有限公司 6 家单位积极配合起草单位进行标准验证工作，并提出宝贵的修改意见，对标准的编制提供有力的支撑。

本标准主要起草人及其工作职责见表 2。

表 2 主要起草人及工作职责

起草人	单位	工作职责
	江西省钨与稀土产品质量监督检验中心	
	赣州冶研所检测技术服务有限公司	
	广东科学院工业分析测试中心	
	紫金矿业集团股份有限公司	
	洛阳栾川钼业集团股份有限公司	
	湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州 钨制品分公司	

	洛阳栾川钼业集团股份有限公司	
	江钨世泰科钨品有限公司	

1.4 主要工作过程

江西省钨与稀土产品质量监督检验中心在接到标准制订任务后，立刻成立了标准编制组，并召开了标准编制工作启动会议，对标准编写工作进行了部署和分工，主要工作过程经历了以下几个阶段。

1.4.1 预研阶段

近年来，许多生产企业提出钨精矿中氟含量测定的检测要求，但是苦于没有标准方法。于是单位通过组织人员检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料和跟企业和其它检测机构互相交流，研讨了钨精矿中氟含量测定的相关方法，从样品前处理、检测仪器的选择等方面进行了试验研究。通过讨论和试验结果确定采用碱熔的方式对钨精矿样品进行前处理，并采用氟离子选择电极进行测定，并初步确定了本文件制订的工作方案和技术路线，形成了《钨精矿化学分析方法 第 19 部分：氟含量的测定 离子选择电极法》的标准草案。

1.4.2 立项阶段

2021 年 10 月 8 日，江西省钨与稀土产品质量监督检验中心向全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委全体委员会议提交了《钨精矿化学分析方法 第 19 部分：氟含量的测定 离子选择电极法》标准项目建议书、标准草案及标准立项说明等材料，全体委员会议论证结论为同意国家标准立项。由秘书处组织委员现场投票，投票通过后转报国标委，并挂网向社会公开征求意见。

2022 年 7 月，国家标准化管理委员会下达了制定《钨精矿化学分析方法 第 19 部分：氟含量的测定 离子选择电极法》国家标准的任务，计划号为 20220737-T-610，完成年限为 2024 年 5 月，技术归口为全国有色金属标准化技术委员会。

1.4.3 起草阶段

(1) 2023 年 4 月，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委在湖北武汉市召开工作会议，对《钨精矿化学分析方法 第 19 部分：氟含量的测定 离子选择电极法》进行了任务落实。会议确定由江西省钨与稀土产品质量监督检验中心负责起草，赣州冶研所检测技术服务有限公司、广东科学院工业分析测试中心、紫金矿业集团股份有限公司、洛阳栾川

钨业集团股份有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司、江钨世泰科钨品有限公司协助起草。

(2) 2023年5月~2023年7月,江西省钨与稀土产品质量监督检验中心成立了标准编制组,明确了标准的进度安排、任务分工,确定了工作计划和技术路线。完成了统一样品的收集和 Related 试验工作,形成了《钨精矿化学分析方法 第19部分:氟含量的测定 离子选择法》的讨论稿、试验报告、征求意见表等,并连同验证样品一起分别寄往各验证单位。

二、标准编制原则

(1) 符合性:该标准按照 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》、GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行了编写。

(2) 合理性:本标准是在进行充分调研的基础上编制的,符合相关企业的需求,具有非常重要的现实意义。

(3) 先进性:本文件涉及的内容,技术水平不低于当前国内先进水平。

三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

试验中所用4个统一样品由起草单位于各生产企业收集,包含了黑钨精矿和白钨精矿,具有一定的代表性。样品经过制样后充分混匀并通过多次检验来确保其均匀性。

3.1 测定范围的确定

通过对市场上的不同级别的钨精矿样品分析发现其氟含量基本在0.1%~1.00%之间,考虑到现有钨精矿的品质问题和氟离子选择电极的线性范围等原因,将钨精矿氟含量的测定范围定为0.020%~2.00%。

3.2 样品前处理

目前国内氟含量测定的前处理方法主要有碱熔法、蒸馏法、碱熔-蒸馏、高温燃烧水解法、氧弹燃烧法。相比较而言,高温燃烧水解法和氧弹燃烧法对于试样中氟化物的分解更为完全,理论上更适宜作为氟含量测定的前处理方法,但是在实际操作过程中,这两种方法都对人员要求较高,需要严格控制实验过程才能保证实验结果的准确度,且均需要特定的仪器或装置,不利于大范围推广。而蒸馏法的最主要问题是只能将试样中的酸溶性氟化物蒸出,样品分解不完全,而氟化物在高温碱性条件下的分解更为完全。

碱熔法虽然在熔融样品时会引入大量的碱熔剂,对后续的测定产生干扰,但是这一干扰

可以轻易的通过调节 pH 予以消除。同时，碱熔过程可以将样品中的各种稳定的无机氟络合物分解，并通过沉淀后取上清液的方式去除 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等金属干扰离子，即使试液中仍含有少量金属阳离子，也可以通过在测定过程中，加入含有掩蔽剂的总离子强度调节缓冲溶液的方式予以消除。除此，碱熔法还具有操作方便快捷的优势，更适宜批量测定。因此，本文件选择碱熔法作为钨精矿中氟含量测定的样品前处理方法。

3.2.1 熔剂的选择试验

在保持其他实验条件不变的情况下，改变碱的用量，来探究最佳实验条件。按表 1 称取 4#钨精矿试样，分别加入不同量的 NaOH 和 NaOH+Na₂O₂ 熔剂，按试验步骤测定氟含量，结果如表 3 所示。

表 3 熔剂的选择试验

加入熔剂量	现象	测定值(%)
3g NaOH	在电炉上加热，与样品形成很好的流动态；10 分钟后于马弗炉熔融取出时，熔液呈现棕色融熔态	1.35
4g NaOH	在低温电炉板上加热，与样品形成很好的流动态；10 分钟后于马弗炉熔融取出时，熔液呈现黑色融熔态	1.41
5g NaOH	在电炉上加热，与样品形成很好的流动态；10 分钟后于马弗炉熔融取出时，熔液呈现黑色融熔态	1.42
6g NaOH	在电炉上加热，与样品形成很好的流动态；10 分钟后于马弗炉熔融取出时，熔液呈现黑色融熔态，坩埚壁口有一圈毛刺状晶体	1.42
2gNaOH+1gNa ₂ O ₂	在电炉上加热，与样品形成很好的流动态；10 分钟后于马弗炉熔融取出时，熔液呈现棕色融熔态	1.37
2gNaOH+2g Na ₂ O ₂	在电炉上加热，与样品形成很好的流动态；10 分钟后于马弗炉熔融取出时，熔液呈现黑色融熔态，坩埚壁口有一圈毛刺状晶体	1.42
3gNaOH+2g Na ₂ O ₂	在电炉上加热，与样品形成很好的流动态；10 分钟后于马弗炉熔融取出时，熔液呈现黑色融熔态，坩埚壁口有一圈毛刺状晶体	1.40
4gNaOH+2g Na ₂ O ₂	在电炉上加热，与样品形成很好的流动态；10 分钟后于马弗炉熔融取出时，熔液呈现黑色融熔态，坩埚壁口有一圈毛刺状晶体	1.41

结果表明，当NaOH少于4g时，样品虽能形成很好的流动状态，但样品熔融不完全，熔液呈现混浊的棕色状态，当NaOH含量加到6g时，由于碱量太多，高温熔融时，溢出在镍坩埚壁口形成一圈毛刺状晶体，增大样品溢出的风险。而同时加入2gNaOH+1gNa₂O₂熔剂，熔

液呈现混浊的棕色状态，加入2gNaOH+2g Na₂O₂、3gNaOH+2g Na₂O₂、4gNaOH+2g Na₂O₂熔剂时，在低温电炉板上加热，能与样品形成很好的流动态且10分钟后于马弗炉熔融取出时，熔液呈现黑色融熔态，但坩埚壁口会有一圈毛刺状晶体，增大样品溢出的风险。

对比仅加入5gNaOH和同时加入3gNaOH和2gNa₂O₂二种熔剂的熔融效果和4#统一样氟含量的测定结果，熔融的状态与结果几乎一致，为避免坩埚的腐蚀，所以本实验选择加入5gNaOH作为熔剂。

3.2.2 熔融温度的选择试验

为探究实验的最佳温度，在保持其他条件不变的情况下，设置600℃、650℃、700℃、750℃这4个熔融温度，用1#和4#统一样进行试验，结果如表4所示。结果表明，熔融温度过低，会使样品溶解不完全，试验所得结果偏低，当熔融温度达到700℃时，结果已稳定，考虑熔融温度对镍坩埚的腐蚀性，本方法选择700℃熔融温度进行测定。

表4 熔融温度的选择试验

样品	测定值 (%)			
	600℃	650℃	700℃	750℃
1#	0.032	0.037	0.039	0.038
4#	1.36	1.42	1.42	1.40

3.2.3 熔融时间的选择试验

为探究最佳的熔融时间，设定了四个时间，分别为5 min、10 min、15min、20 min。对1-4#统一样品进行测定，结果如表5所示。

表5 熔融时间的选择试验

样品	测定值 (%)			
	5min	10 min	15 min	20min
1#	0.035	0.038	0.038	0.039
2#	0.22	0.24	0.25	0.24
3#	0.72	0.75	0.74	0.74
4#	1.38	1.42	1.41	1.41

从实验数据可知，当熔融时间太短时，样品可能熔融不完全，使得试验结果偏低。当

熔融时间达到10 min时，样品已经很好的分解，测定结果也已稳定，故本实验选择熔融时间为10 min。

3.3 柠檬酸钠用量的选择试验

柠檬酸钠是一种很好的金属掩蔽剂，对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等金属离子具有良好的络合能力。加入柠檬酸钠溶液可以很好的消除大部分金属离子对实验结果的干扰，防止他们与氟离子络合。柠檬酸钠无毒，具有良好的溶解性和pH调节性能，还有其稳定性可以使得分析液中的总离子强度维持稳定状态。

按照试验步骤，保持其他条件不变，分别加入0 mL、5 mL、10 mL、15 mL、20 mL柠檬酸钠溶液。对1#和3#统一样品进行氟量的测定，结果如表6所示。

表6 柠檬酸钠用量的选择试验

样品	测定值 (%)				
	0mL	5 mL	10 mL	15 mL	20 mL
1#	0.010	0.028	0.032	0.038	0.038
3#	0.12	0.60	0.69	0.74	0.73

实验结果表明，当加入15 mL和20 mL柠檬酸钠溶液时，样品的测量结果最为稳定与准确。当加入的柠檬酸钠溶液少于15 mL时，结果偏低，分析其原因可能是未能将试样中其他金属完全掩蔽，其与氟离子发生络合，导致所测试验结果偏低。因15 mL和20 mL柠檬酸钠均可，考虑到15 mL和20 mL柠檬酸钠所得结果几乎未很大变化，为减少试剂的加入，故选择加入15 mL的柠檬酸钠溶液。

3.4 三乙醇胺用量的选择试验

为了维持试液的pH在6.5~7.0，本实验选择加入三乙醇胺缓冲溶液。三乙醇胺还能作为溶液中铝离子的掩蔽剂，与铝离子发生络合反应，消除铝离子对电动势的影响。为探究三乙醇胺的最佳用量，试验通过加入不同体积的三乙醇胺溶液，分别用1#和4#统一样品进行了测定，结果见表7。

表7 三乙醇胺用量的选择试验

样品	测定值 (%)
----	---------