



中华人民共和国国家标准

GB/T 6150.19—20××

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

Methods for chemical analysis of tungsten concentrates —
Part 19: Determination of fluoride content —
Ion selective electrode method

(送审稿)

20××-××-××发布

20××-××-××实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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 6150《钨精矿化学分析方法》的19部分。GB/T 6150已经发布了以下部分：

- 第1部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法
- 第2部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法
- 第3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法
- 第4部分：硫含量的测定 高频感应红外吸收法和燃烧-碘量法
- 第5部分：钙量的测定 EDTA容量法和原子吸收光谱法
- 第6部分：湿存水含量的测定 重量法
- 第7部分：钽铌量的测定 等离子体发射光谱法和分光光度法
- 第8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法
- 第9部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法
- 第10部分：铅含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法
- 第11部分：锌量的测定 火焰原子吸收光谱法
- 第12部分：二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法
- 第13部分：砷含量的测定 原子荧光光谱法和DDTC-Ag分光光度法
- 第14部分：锰量的测定 硫酸亚铁铵容量法和火焰原子吸收光谱法
- 第15部分：铋含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法
- 第16部分：铁量的测定 磺基水杨酸分光光度法
- 第17部分：铈含量的测定 原子荧光光谱法
- 第18部分：钡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法
- 第19部分：氟含量的测定 离子选择电极法
- 第20部分：汞含量的测定 固体进样直接测定法

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。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本文件起草单位：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、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、铜陵有色金属集团控股有限公司、赣州海盛钨业股份有限公司。

本文件主要起草人：李平、李建国、凌宏焕、古娟、赖旺、胡夏霁、李展鹏、黄葡英、罗荣根、张顺娘、姚建斐、段亚南、侯贵琼、唐险英、吴日亮、余春荣、谢爱城、黄青、程晓莹、潘颖、钟德荣。

引 言

钨精矿是一种重要的战略资源，以其作为重要工业原料生产的钨及钨合金，由于具有高熔点、高比重、高硬度的特点，广泛应用于机械加工、冶金、采矿、电子电讯、建筑行业、兵器工业、航空航天等领域。GB/T 6150 旨在通过实验研究过建立一套完整、切实可行、且适应于钨精矿产品生产和贸易需求的化学成分分析的方法标准。限于文件篇幅、使用需求、适用范围以及各分析方法之间的技术独立性等方面原因，GB/T 6150 拟由 20 个部分组成。

——第 1 部分：三氧化钨含量的测定。建立重量法测定钨精矿中三氧化钨含量的方法。

——第 2 部分：锡含量的测定。建立滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨精矿中锡含量的方法。

——第 3 部分：磷含量的测定。建立分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨精矿中磷含量的方法。

——第 4 部分：硫含量的测定。建立高频-红外吸收法和碘量法测定钨精矿中硫含量的方法。

——第 5 部分：钙量的测定。建立容量法和原子吸收光谱法测定钨精矿中钙含量的方法。

——第 6 部分：湿存水含量的测定。建立重量法测定钨精矿中湿存水量的方法。

——第 7 部分：钼含量的测定。建立电感耦合等离子体发射光谱法和分光光度法测定钨精矿中钼含量的方法。

——第 8 部分：钽含量的测定。建立分光光度法测定钨精矿中钽含量的方法。

——第 9 部分：铜量的测定。建立火焰原子吸收光谱法测定钨精矿中铜含量的方法。

——第 10 部分：铅含量的测定。建立原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法测定钨精矿中铅含量的方法。

——第 11 部分：锌量的测定。建立火焰原子吸收光谱法测定钨精矿中锌含量的方法。

——第 12 部分：二氧化硅含量的测定。建立分光光度法和重量法测定钨精矿中二氧化硅含量的方法。

——第 13 部分：砷含量的测定。建立原子荧光光谱法和分光光度法测定钨精矿中砷含量的方法。

——第 14 部分：锰量的测定。建立容量法和火焰原子吸收光谱法测定钨精矿中锰含量的方法。

——第 15 部分：铋含量的测定。建立原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法测定钨精矿中铋含量的方法。

——第 16 部分：铁量的测定。建立分光光度法测定钨精矿中铁含量的方法。

——第 17 部分：铈含量的测定。建立原子荧光光谱法测定钨精矿中铈含量的方法。

——第 18 部分：钡含量的测定。建立电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨精矿中钡含量的方法。

——第 19 部分：氟含量的测定。建立离子选择电极法测定钨精矿中氟含量的方法。

——第 20 部分：汞含量的测定。建立固体进样直接测定法测定钨精矿中汞含量的方法。

钨精矿生产产生的废渣被环保部列为危险废物，其中氟元素是一项危废鉴别的指标元素，作为对堆积废渣的周边环境来说，氟元素对地下水和植物的危害最终转移到对人体的伤害。钨精矿原料中氟含量的高低直接决定了废渣氟含量的高低，虽然氟元素并不是钨精矿产品标准中的必检项目，但也一定的影响了钨精矿的市场价格。本文件的制定可以满足市场对钨精矿质量检验的需求，同时新标准方法的建立有利于大家采用统一的分析方法开展产品质量检测工作，有利于市场公平交易环境的形成。

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

1 范围

本文件规定了钨精矿中氟含量的测定方法。

本文件适用于钨精矿中氟含量的测定。测定范围：0.020 %~2.00 %。

2 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 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

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品经氢氧化钠熔融分解，用水浸出熔融物后过滤，在 pH 6.5~pH 7.0 的柠檬酸钠-三乙醇胺介质中，以饱和甘汞电极为参比电极，氟离子选择电极为指示电极，用电位测定仪测定氟含量。

5 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅适用确认为分析纯的试剂。

5.1 水，GB/T 6682，二级。

5.2 氢氧化钠。

5.3 氟化钠，优级纯。

5.4 盐酸（ $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ）。

5.5 硝酸（1+4）。

5.6 氢氧化钠溶液（0.05 mol/L）：称取 0.2 g 氢氧化钠（5.2）溶于 100 mL 水中。

5.7 柠檬酸钠溶液（294 g/L）。

5.8 三乙醇胺溶液：在 100 mL 三乙醇胺中加入 64 mL 盐酸（5.4），用盐酸（1+1）和氨水（1+1）调至 pH 6.5~7.0，用水稀释至 500 mL，定容混匀。

5.9 氟标准贮存溶液：称取 1.1055 g 在 120 °C 干燥 2 h 的氟化钠（5.3），加水溶解后，转入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀，贮于聚乙烯瓶中，此溶液 1 mL 含 1000 μg 氟，亦可购买市售有证标准物质。

5.10 氟标准溶液 A: 移取 10.00 mL 氟标准贮存溶液 (5.9) 置于 100 mL 塑料容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀, 此溶液 1 mL 含 100 μg 氟。

5.11 氟标准溶液 B: 移取 10.00 mL 氟标准溶液 A (5.10) 置于 100 mL 塑料容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀, 此溶液 1 mL 含 10 μg 氟。

5.12 苯酚红溶液 (2 g/L): 称取 0.1 g 苯酚红, 加入 6 mL 氢氧化钠溶液 (5.6), 用水稀释至 50 mL, 混匀。

6 仪器设备

6.1 电位测定仪: 精度优于 0.1 mV。

6.2 氟离子选择电极: 要求氟量在 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 内, 电极电位与浓度的负对数呈良好的线性关系。电极在使用前, 应在 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的氟化钠溶液中浸泡 1 h 进行活化, 用水洗涤至洗涤液电位值不大于氟离子浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的电位值。

6.3 饱和甘汞电极。

6.4 电磁搅拌器。

7 样品

7.1 试样粒度应小于 0.074 mm。

7.2 试样应在 $100 \text{ }^\circ\text{C} \sim 105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干 1 h, 并置于干燥器中冷却至室温备用。

8 试验步骤

8.1 试料

按表 1 称取试料, 精确至 0.0001 g。

表 1 试料量

质量分数 %	试料量 g
0.020~0.50	0.50
>0.50~2.00	0.15

8.2 平行试验

独立地进行两次测定, 取其平均值。

8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.4 测定

8.4.1 将试料 (8.1) 置于 30 mL 镍坩锅中, 加入 5 g 氢氧化钠 (5.2), 在低温电炉上加热融化脱水后, 置于已升温至 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温炉中熔融 10 min, 取出, 稍冷。

8.4.2 将坩锅置于盛有 50 mL 温水的 250 mL 烧杯中, 盖上表面皿, 加热浸取熔融物, 用水洗净表面皿和坩锅, 冷却至室温。将溶液连同沉淀移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 干过滤。

8.4.3 分取 10.00 mL 试液 (8.4.2) 置于 50 mL 容量瓶中, 加入 15 mL 柠檬酸钠溶液 (5.7) 混匀, 加入 1 滴苯酚红指示剂 (5.12), 用硝酸 (5.5) 调至溶液刚变黄色, 加入 5 mL 三乙醇胺溶液 (5.8),

用水稀释至刻度，混匀。

8.4.4 将试液倒入干燥的 100 mL 预先放有搅棒子的烧杯中，插入氟离子选择电极和饱和甘汞电极，在电磁搅动情况下，于电位测定仪上测量平衡电位值。

注：平衡电位系指搅拌状态下，电极电位值每分钟的变化不大于 0.2 mV。

8.5 工作曲线的绘制

8.5.1 低浓度工作曲线的绘制

移取 0.5 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 氟标准使用溶液 B (5.11)，置于一组 50 mL 容量瓶中，加入 10 mL 空白溶液 (8.3) 以下按 8.4.1~8.4.4 进行。按氟离子浓度由低到高的顺序与试液相同条件下进行测定，在半对数坐标纸上，以氟离子质量的对数为横坐标，电位值为纵坐标绘制工作曲线。

8.5.2 高浓度工作曲线的绘制

移取 1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL、3.00 mL 氟标准使用溶液 A (5.10)，置于一组 50 mL 容量瓶中，加入 10 mL 空白溶液 (8.3) 以下按 8.4.1~8.4.4 进行。按氟离子浓度由低到高的顺序与试液相同条件下进行测定，在半对数坐标纸上，以氟离子质量的对数为横坐标，电位值为纵坐标绘制工作曲线。

9 试验数据处理

氟含量以氟的质量分数 w_F 计，按公式 (1) 计算：

$$w_F = \frac{\rho \times V \times 10^{-6}}{m \times V_0} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ ——自工作曲线上查得氟离子的质量，单位为微克 (μg)；

V ——试液总体积，单位为毫升 (mL)；

V_0 ——分取试液体积，单位为毫升 (mL)；

m ——试料的质量，单位为克 (g)。

计算结果小于 1% 保留 2 位有效数字，计算结果大于等于 1% 表示到小数点后两位。数字修约按 GB/T 8170 执行。

10 精密度

10.1 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，在表 2 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 2 数据采用线性内插法或外延法求得，精密度试验原始数据参见附录 A。

表 2 重复性限

$w_F/\%$	0.040	0.23	0.73	1.40
$r/\%$	0.004	0.03	0.05	0.06

10.2 再现性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 3 给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限 (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，精密度试验原始数据参见附录 A。

表 3 再现性限

$w_F/\%$	0.040	0.23	0.73	1.40
$R/\%$	0.007	0.04	0.07	0.12

11 试验报告

本章规定试验报告所包括的内容。至少应给出以下几个方面内容：

- 试验对象；
- 本文件编号；
- 分析结果及其表示；
- 与基本分析步骤的差异；
- 观察到的异常现象；
- 试验日期。

附录 A
(资料性)
精密度试验原始数据

精密度数据是在 2023 年由 10 家实验室对氟含量的 4 个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的氟含量在重复性条件下独立测定 11 次。测定的原始数据见表 A.1。

表 A.1 精密度试验原始数据

实验室	水平数	n										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1	0.0395	0.0382	0.0375	0.0386	0.0365	0.0371	0.0402	0.0386	0.0418	0.0384	0.0406
	2	0.236	0.242	0.238	0.251	0.248	0.229	0.234	0.246	0.231	0.226	0.223
	3	0.749	0.728	0.736	0.744	0.756	0.745	0.718	0.772	0.764	0.753	0.735
	4	1.418	1.405	1.398	1.419	1.395	1.445	1.407	1.416	1.446	1.452	1.423
2	1	0.0369	0.0356	0.0379	0.0384	0.0367	0.0378	0.0379	0.0369	0.0367	0.0384	0.0378
	2	0.210	0.202	0.214	0.224	0.225	0.232	0.237	0.214	0.225	0.224	0.232
	3	0.683	0.692	0.701	0.687	0.698	0.714	0.683	0.698	0.701	0.708	0.689
	4	1.334	1.349	1.409	1.321	1.352	1.286	1.349	1.321	1.352	1.334	1.280
3	1	0.0362	0.0385	0.0379	0.0386	0.0376	0.0378	0.0372	0.0369	0.0385	0.0398	0.0385
	2	0.228	0.236	0.232	0.227	0.234	0.239	0.218	0.224	0.239	0.219	0.228
	3	0.712	0.734	0.731	0.723	0.725	0.738	0.732	0.717	0.738	0.739	0.734
	4	1.398	1.409	1.368	1.389	1.396	1.390	1.422	1.415	1.427	1.406	1.378
4	1	0.0414	0.0384	0.0408	0.0396	0.0412	0.0389	0.0387	0.0388	0.0400	0.0409	0.0392
	2	0.237	0.234	0.237	0.238	0.232	0.233	0.232	0.228	0.239	0.238	0.239
	3	0.713	0.722	0.741	0.723	0.727	0.744	0.726	0.738	0.754	0.717	0.742
	4	1.381	1.459	1.400	1.387	1.418	1.398	1.382	1.394	1.445	1.418	1.423
5	1	0.0400	0.0413	0.0388	0.0433	0.0415	0.0430	0.0384	0.0405	0.0440	0.0393	0.0422
	2	0.222	0.213	0.214	0.227	0.212	0.228	0.217	0.228	0.232	0.218	0.236
	3	0.729	0.747	0.735	0.728	0.709	0.729	0.711	0.758	0.739	0.701	0.725
	4	1.389	1.378	1.417	1.411	1.373	1.405	1.361	1.399	1.387	1.412	1.409
6	1	0.0370	0.0431	0.0410	0.0362	0.0375	0.0385	0.0412	0.0427	0.0424	0.0397	0.0392
	2	0.248	0.239	0.234	0.257	0.244	0.250	0.246	0.260	0.261	0.264	0.277
	3	0.784	0.799	0.784	0.814	0.707	0.709	0.786	0.767	0.740	0.743	0.735
	4	1.288	1.325	1.353	1.332	1.278	1.354	1.332	1.385	1.346	1.334	1.362
7	1	0.0390	0.0375	0.0381	0.0391	0.0373	0.0388	0.0385	0.0385	0.0382	0.0391	0.0389
	2	0.235	0.232	0.236	0.234	0.233	0.251	0.233	0.236	0.231	0.231	0.232
	3	0.727	0.705	0.724	0.719	0.723	0.707	0.717	0.720	0.722	0.723	0.721
	4	1.444	1.445	1.441	1.444	1.444	1.435	1.440	1.439	1.444	1.442	1.440

续表 A.1 精密度试验原始数据

实验室	水平数	n										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
8	1	0.0437	0.0455	0.0423	0.0436	0.0460	0.0449	0.0429	0.0436	0.0445	0.0438	0.0436
	2	0.0239	0.0232	0.0241	0.0233	0.0229	0.0235	0.0236	0.0243	0.0228	0.0229	0.0239
	3	0.748	0.733	0.755	0.746	0.726	0.748	0.751	0.738	0.729	0.748	0.738
	4	1.411	1.411	1.421	1.423	1.435	1.432	1.437	1.422	1.419	1.409	1.417
9	1	0.0387	0.0378	0.0365	0.0379	0.0392	0.0369	0.0371	0.0372	0.0387	0.0383	0.0374
	2	0.244	0.238	0.243	0.246	0.243	0.233	0.252	0.249	0.247	0.237	0.239
	3	0.750	0.763	0.737	0.739	0.751	0.742	0.760	0.746	0.752	0.743	0.755
	4	1.428	1.425	1.400	1.436	1.443	1.429	1.417	1.448	1.407	1.421	1.424
10	1	0.0412	0.0429	0.0390	0.0438	0.0415	0.0430	0.0388	0.0430	0.0425	0.0391	0.0410
	2	0.211	0.221	0.215	0.217	0.227	0.212	0.217	0.238	0.222	0.215	0.230
	3	0.733	0.708	0.725	0.736	0.757	0.713	0.728	0.733	0.703	0.741	0.720
	4	1.401	1.393	1.421	1.405	1.411	1.403	1.358	1.417	1.387	1.381	1.398