

T/CNIA

中国有色金属工业协会标准

T/CNIA XXXX.4-202X

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第4部分：氟化钙含量的测定 滴定法

Methods for chemical analysis of tungsten molybdenum bismuth tin
polymetallic ores—

Part 4: Determination of calcium fluoride content—

Titrimetric method

(讨论稿)

202X-XX-XX发布

202X-XX-XX实施

中国有色金属工业协会
有色金属标准化技术委员会 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 T/CNIA XXXX《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法》的第4部分，T/CNIA XXXX 已经发布了以下部分：

- 第1部分：钨含量的测定 分光光度法；
- 第2部分：钼含量的测定 分光光度法；
- 第3部分：铋和锡含量的测定 原子荧光光谱法；
- 第4部分：氟化钙含量的测定 滴定法；
- 第5部分：碳酸钙含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和滴定法；
- 第6部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法；
- 第7部分：硫含量的测定 高频红外吸收法；
- 第8部分：多元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

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。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

引 言

钨钼铋锡多金属伴生矿在我国分布广泛，资源综合利用较多，常用来生产钨精矿、钼精矿、铁精矿、硫精矿、铋精矿、萤石精矿等。生产和贸易都需要准确测定钨钼铋锡多金属矿中的元素/化合物，用以金属平衡、质量监控或贸易结算。钨钼铋锡多金属化学成分测定方法标准完善了我国有色金属标准体系，在规范生产方、加工方和第三方检测机构的分析行为，促进相关生产、贸易和应用等方面具有重大意义。T/CNIA XXXX《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法》目的在于描述钨钼铋锡多金属矿中钨、钼、铋、锡、氟化钙、碳酸盐、铁、硫、多元素等的测定方法。

氟化钙是反映钨钼铋锡多金属矿价值的元素之一，在生产环节和贸易环节备受关注。本文件描述了采用 Na_2EDTA 滴定法测定钨钼铋锡多金属矿中氟化钙含量的方法。本标准填补了钨钼铋锡多金属矿中氟化钙含量测定的标准空白，有助于提升生产工艺质量控制水平，减少因分析差异造成的贸易纠纷，推动相关行业高质量发展。

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法

第 4 部分 氟化钙含量的测定

滴定法

1 范围

本文件描述了钨钼铋锡多金属矿中氟化钙含量的测定方法。

本文件适用于钨钼铋锡多金属矿中氟化钙含量的测定。测定范围：9.00%~40.00%。

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

试样以含钙稀乙酸浸取，过滤，沉淀以中性三氯化铝溶液处理，在蔗糖存在下，调节溶液 pH 值，加掩蔽剂三乙醇胺、L-半胱氨酸，以钙黄绿素-百里酚酞作指示剂，用 Na_2EDTA 标准滴定溶液滴定。

5 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

5.1 水，符合 GB/T 6682，二级及以上纯度。

5.2 盐酸（ $\rho=1.19\text{g/mL}$ ）。

5.3 冰乙酸（ $\rho=1.05\text{g/mL}$ ）。

5.4 盐酸（1+1）。

5.5 乙酸（1+9）。

5.6 含钙乙酸溶液（10g/L）：称取 5g 碳酸钙置于 400mL 烧杯中，盖上表面皿，加入 150mL 乙酸溶液（5.5），加热至沸腾，驱尽二氧化碳，冷至室温，再用乙酸溶液（5.5）稀释至 500mL，摇匀。

5.7 三乙醇胺（1+4）。

5.8 三氯化铝溶液（80 g/L）。

5.9 蔗糖溶液（150 g/L）。

5.10 酒石酸溶液（50 g/L）。

5.11 氢氧化钾溶液（200 g/L）。

5.12 L-半胱氨酸（10g/L）：称取 1g L-半胱氨酸于 200mL 烧杯中，加 2 mL 盐酸（5.4），搅拌溶解，稀释至 100mL。

5.13 混合指示剂：称取 0.20g 钙黄绿素，0.12g 百里香酚酞和 20 g 无水硫酸钾，在研钵中磨细、混匀，移入适当容器中，于 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥 1h，冷却，装入磨口瓶中保存。

5.14 钙标准溶液（0.01000 mol/L）：称取 1.0008 g 预先在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 并在干燥器中冷却至室温的碳酸钙（ $w \geq 99.99\%$ ）于 400mL 烧杯中，盖上表面皿，缓慢加入 25 mL 盐酸（5.4），待碳酸钙溶解后，加 100 mL 水，加热至沸，驱尽二氧化碳，冷却至室温。将溶液移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.15 Na_2EDTA 标准滴定溶液（0.01mol/L）

5.15.1 配制

称取 3.72g 乙二胺四乙酸二钠（ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，简称 Na_2EDTA ）于 400 mL 烧杯中，加 200 mL 水，加热溶解，冷却至室温。将溶液移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.15.2 标定

移取 25.00 mL 钙标准溶液（5.14）三份，分别置于 250mL 锥形瓶中，加入 10 mL 蔗糖溶液（5.9）、6mL 酒石酸溶液（5.10）、5 mL 三乙醇胺溶液（5.7）、20mL 氢氧化钾溶液（5.11）、2 mL L-半胱氨酸溶液（5.12），搅匀，加 0.08~0.10g 混合指示剂（5.13），用 Na_2EDTA 标准滴定溶液（5.15）滴定至试液绿色荧光消失（在黑色背景的衬垫上观察）为终点。同时做空白试验。

5.15.3 计算

按公式(1)计算 Na_2EDTA 标准滴定溶液的浓度：

$$c = \frac{c_1 \cdot V}{V_1 - V_0} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

c —— Na_2EDTA 标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

c_1 ——钙标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V —分取钙标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_1 —滴定钙标准溶液消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_0 —空白试验消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)。

三次平行测定钙标准溶液所消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液体积的极差不超过 0.10mL,否则重新标定。

6 样品

6.1 试样粒度应不大于 $74\mu\text{m}$ 。

6.2 试样应在 $105\text{℃}\pm 5\text{℃}$ 烘干 2 h 后，置于干燥器中冷却至室温。

7 试验步骤

7.1 试料

称取 0.50 g 样品，精确至 0.0001 g。

7.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

7.3 空白试验

随同试料做空白试验。

7.4 测定

7.4.1 将试料 (7.1) 置于 100 mL 烧杯中，加 15 mL 含钙乙酸溶液 (5.6)，盖上表面皿，室温放置 30 min，每 5 min 摇动或搅拌一次。

7.4.2 浸取液用慢速滤纸加纸浆过滤，用水洗净烧杯 3~5 次，用水洗涤残渣 7~8 次。

7.4.3 将沉淀连同滤纸移入原烧杯中，加入 20 mL 三氯化铝溶液 (5.8)，用玻璃棒打开滤纸，盖上表面皿，在电热板上加热微沸 2~3 min，再转移至沸水浴上加热 2 h，期间不时摇动并补加水，以保持溶液体积约 40 mL。

7.4.4 取下冷却，用水冲洗表面皿和烧杯，用快速滤纸将滤液过滤至 250 mL 容量瓶中，用水洗烧杯 5~6 次，洗滤纸及纸浆 7~8 次，冷却至室温，用水稀释至刻度，混匀。

7.4.5 按表 1 分取试液于 250 mL 锥形瓶中，加水稀释至 50mL。加入 10 mL 蔗糖溶液(5.9)、6mL 酒石酸溶液(5.10)、5 mL 三乙醇胺溶液(5.7)、20mL 氢氧化钾溶液(5.11)、2 mL L-半胱氨酸溶液(5.12)，搅匀，加 0.08~0.10g 混合指示剂(5.13)，用 Na_2EDTA 标准滴定溶液(5.15)滴定至至试液绿色荧光消失（在黑色背景的衬垫上观察）为终点。同时做空白试验。

表 1 试液分取体积

| 氟化钙的质量分数 / % | 分取体积 / mL |
|--------------|-----------|
| 9.00~20.00 | 50.00 |
| >20.00~40.00 | 25.00 |

8 试验数据处理

氟化钙含量以氟化钙的质量分数 w_{CaF_2} 计，按公式 (2) 计算：

$$w_{\text{CaF}_2} = \frac{c \cdot (V_3 - V_2) \cdot V_4 \times 78.07}{m \cdot V_5 \times 1000} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

式中：

- w_{CaF_2} ——氟化钙的质量分数，数值以%表示；
 - c —— Na_2EDTA 标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
 - V_3 ——滴定试料溶液消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
 - V_2 ——滴定空白试验溶液消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
 - V_4 ——试液定容的体积，单位为毫升(mL)；
 - V_5 ——分取试液的体积，单位为毫升(mL)；
 - m ——试料质量，单位为克(g)；
 - 78.07——氟化钙(CaF_2)的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。
- 计算结果表示至少小数点后两位。

9 精密度

9.1 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 1 数据采用线性内插法或外延法求得。测试的原始数据见附录 A。

表 2 重复性限

| $w_{\text{CaF}_2}/\%$ | 9.xx | 17.xx | 26.xx | 40.xx |
|-----------------------|------|-------|-------|-------|
| $r/\%$ | | | | |

9.2 再现性

在再现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 再现性限

| $w_{\text{CaF}_2}/\%$ | 9.xx | 17.xx | 26.xx | 40.xx |
|-----------------------|------|-------|-------|-------|
| $R/\%$ | | | | |

10 试验报告

试验报告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 2024 年由 8 家实验室对氟化钙含量的 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化钙含量在重复性条件下独立测定 7 次。测试的原始数据见表 A.1。

表 A.1 氟化钙精密度试验原始数据

| 实验室 | 水平 | $W_{CaF_2}/\%$ | | | | | | |
|-----|----|----------------|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 1 | | | | | | | |
| | 2 | | | | | | | |
| | 3 | | | | | | | |
| | 4 | | | | | | | |
| 2 | 1 | | | | | | | |
| | 2 | | | | | | | |
| | 3 | | | | | | | |
| | 4 | | | | | | | |
| 3 | 1 | | | | | | | |
| | 2 | | | | | | | |
| | 3 | | | | | | | |
| | 4 | | | | | | | |
| 4 | 1 | | | | | | | |
| | 2 | | | | | | | |
| | 3 | | | | | | | |
| | 4 | | | | | | | |
| 5 | 1 | | | | | | | |
| | 2 | | | | | | | |
| | 3 | | | | | | | |
| | 4 | | | | | | | |
| 6 | 1 | | | | | | | |

| | | | | | | | | |
|---|---|--|--|--|--|--|--|--|
| | 2 | | | | | | | |
| | 3 | | | | | | | |
| | 4 | | | | | | | |
| 7 | 1 | | | | | | | |
| | 2 | | | | | | | |
| | 3 | | | | | | | |
| | 4 | | | | | | | |
| 8 | 1 | | | | | | | |
| | 2 | | | | | | | |
| | 3 | | | | | | | |
| | 4 | | | | | | | |
