镍精矿化学分析方法

第 9 部分：氟含量的测定 离子选择电极法

编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

1.1 计划批准文件名称、文号及项目编号、项目名称、计划完成年限、项目名称更改说明、编制组成员

根据工业和信息化部办公厅关于印发 2022 年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知（工信厅科函[2022]94 号）下达的有色行业标准项目计划的要求，全国有色金属标准化技术委员会“关于印发《粗硒化学分析方法 第 4 部分：碲含量的测定 重量法》等 5 项行业标准任务落实会会议纪要的通知”（有色标秘[2022]46 号的文件精神，确定由金川集团股份有限公司负责对 YS/T 341.9-202x《镍精矿化学分析方法 第 9 部分：氟含量的测定 离子选择电极法》进行起草，项目计划编号：2022-0449T-YS，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243），项目计划完成时间为 2024 年 4 月。

本项目协助起草单位有北矿检测技术股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、铜陵有色金属集团控股有限公司、深圳中金岭南有色金属股份公司、国标（北京）检验认证有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、紫金铜业有限公司、广东邦普循环科技有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、金隆铜业有限公司、 昆明冶金研究院有限公司、黑龙江紫金铜业有限公司、荆门市格林美新材料有限公司。

1.2 项目编制组单位变化情况

项目编制组在整个项目运行过程中无变化。

（二）主要参加单位和工作组成员及其所做的工作

1、主要参加单位情况

本标准由金川集团股份有限公司负责起草。

北矿检测技术股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、铜陵有色金属集团控股有限公司、深圳中金岭南有色金属股份公司、国标（北京）检验认证有限公司为一验单位。

中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、紫金铜业有限公司、广东邦普循环科技有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、金隆铜业有限公司、 昆明冶金研究院有限公司、黑龙江紫金铜业有限公司、荆门市格林美新材料有限公司为二验单位。

2、主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表 1。

表 1　主要起草人及工作职责

起草人	工作职责

喻生洁、杨红玉	负责标准起草的组织协调、试验方案的确定和开展试验，以及各类报告、文本、材料的撰写工作。
（北矿）、（铜陵有色）、（深圳中金岭南）、（广东省科学院）、（国标北京检验）	参与标准试验一验的验证工作

（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司）、（山东恒邦）、（大冶有色设计院）、（紫金铜业）、（广东邦普循环科技）、（中国检验认证广西）、（长沙矿冶院）、（金隆铜业）、（昆明研究院）（黑龙江紫金铜业）、（荆门市格林美）	参与标准试验二验的验证工作

（三）主要工作过程

1、预研阶段

通过对金川集团、中金镍业、哈密天隆镍业有限责任公司、北方工业湛江发展有限公司、青海黄河矿业有限责任公司、大冶市宝辉矿业有限责任公司等国内镍生产或贸易企业的镍精矿，以及 Atlantic Nickel Mineracao Ltda、WESTERN AREAS LTD、METAL TRADE OVERSEAS AG 等国外的镍精矿中氟含量情况进行调研，镍精矿中氟含量基本在 1%以下，结合制酸及环保要求，将分析范围定为 0.010%～1.00%。

2、立项阶段

2020 年 9 月，金川集团股份有限公司向全体委员会提交了《镍精矿化学分析方法 第 9 部分：氟含量的测定 氟离子选择性电极法》行业标准制订项目建议书、标准草案及立项说明书等材料，经全体委员会议论证，同意在有色金属行业标准立项。

2022 年 7 月 11 日，工信厅科函[2022]94 号文件下达了制订行业标准《镍精矿化学分析方法 第 9 部分：氟含量的测定 氟离子选择性电极法》的任务，该项目的项目计划编号为 2022-0449T-YS，项目计划完成时间为 2024 年 4 月。技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）。

2022 年 7 月 22 日，全国有色金属标准化技术委员会于河南省洛阳市召开了《粗硒化学分析方法 第 4 部分：碲含量的测定 重量法》等 5 项行业标准任务落实会议，会议确定了标准的起草单位和验证单位，明确了项目的进度安排和分工。依据有色标秘[2022]46 号的会议精神，确定《镍精矿化学分析方法 第 9 部分：氟含量的测定 离子选择电极法》 由金川集团股份有限公司负责起草。

3、起草阶段

3.1 工作内容

金川集团股份有限公司接到本标准的“氟离子选择性电极法”的标准起草任务后，组织成立了有色金属行业标准起草小组，明确了标准的进度安排、任务分工、确定了编制标准的工作计划及技术路线，具体如下。

1）广泛调研国内各企业的自产镍精矿和国内外贸易镍精矿中氟含量的分布情况，确定氟含量的测定范围为 0.010%～1.00%。

2）收集来自国内镍生产企业和贸易镍精矿中具有代表性的镍精矿样品，选择了氟含量为 0.01x%、0.04x%、0.1x%、0.3x%和 0.8x%的 5 个镍精矿作为验证样品。

3）各项试验内容完成后，于 2023 年 5 月底形成试验报告和标准文本，随即将验证样品、试验报告和标准讨论稿交与各参加起草单位开展验证工作。

5）各验证单位于 2023 年 8 月全部完成验证工作，提交了验证报告。

6）2023 年 8 月～2023 年 9 月，负责起草单位金川集团股份有限公司对验证数据开展统计整理，

7）2023 年 10 月初，形成了《镍精矿化学分析方法 第 9 部分：氟含量的测定 氟离子选择性电极法》预审稿。

3.2 各验证单位在验证过程中提出的意见或建议

1）国标（北京）检验认证有限公司

① 缓冲溶液顺序：在实验过程中发现，在使用硝酸（1+2）调节到橙红色再由（1+9）调至黄色过程中容易滴过量酸，建议先用（1+2）硝酸调 pH 值，使溶液变为橙红色，后加 20 mL 柠檬酸钠-硝酸钾缓冲溶液，然后再用（1+9）硝酸调至刚好变黄，这样可以防止颜色变化不明显，加硝酸过量，使测定溶液偏酸，测定结果偏小。

——不采纳。试验中加入柠檬酸钠-硝酸钾溶液目的主要是调节离子强度和掩蔽干扰离子等作用。Al^{3+}对氟测定存在干扰，在碱性条件下，该试剂对Al^{3+}的掩蔽能力远大于在中性或酸性条件中。因此，选择先用柠檬酸钠-硝酸钾将干扰离子掩蔽后再加入硝酸调节溶液pH值。

②分取体积：建议在测试低浓度样品时，如 1#样品，增加分取体积，例如分取 20 mL，使其更靠近曲线中间点，结果会更准确。

——不采纳，1#样品分取 10 mL 时，被测溶液浓度高于测定下限（0.0052%），可以实现准确测定；由于工作曲线绘制时需加入和样品分取体积相同的空白试验溶液，如果样品分取量加倍，则需再绘制一组和样品溶液相匹配的工作曲线；另外，柠檬酸钠-硝酸钾的加入量及共存离子的干扰情况也需再做考察。因此，不采纳。

③在标准文本 4.4.1“低温加热熔化脱水，混匀，将其置于已升至 600℃马弗炉中熔融 10 min”部分，由于低温加热时间过长，建议在加入氢氧化钠后直接放入马弗炉中升温至 600℃后计时 10 min。

——采纳。

2）广东省科学院工业分析检测中心

注意标准中格式描述及字体是否符合标准规范。

——采纳，对标准文本和试验报告按照规范格式进行更改。

3）铜陵有色金属集团控股有限公司

在试验报告第三部分结果与讨论关于熔剂的选择试验中，建议选择 2g氢氧化钠+2g过氧化钠作为熔剂，理由是加入 4g氢氧化钠或 3g氢氧化钠+1g 过氧化钠作为熔剂时，样品较难洗出，低温加热浸取时间长。

——不采纳，针对熔剂的选择进行了重复试验，实验过程中发现无论采用哪种熔剂，都要通过加热浸取的方式将样品自坩埚中洗出。

4、征求意见阶段

4.1 标准预审会议

2023 年 12 月 20 日，全国有色金属标准化技术委员会在四川省成都市召开了行业标准《镍精矿化学分析方法 第 9 部分：氟含量的测定 氟离子选择性电极法》（项目计划编号 2022-0449T-YS）标准预审会，来自全国有色金属标准化技术委员会、金川集团股份有限公司、北矿检测技术股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、深圳中金岭南有色金属股份公司、广东省科学院工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、紫金铜业有限公司、广东邦普循环科技有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、金隆铜业有限公司、昆明冶金研究院有限公司、黑龙江紫金铜业有限公司、荆门市格林美新材料有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、江西铜业股份有限公司、锡矿山闪星锑业有限责任公司、浙江华友钴业股份有限公司、云南锡业集团（控股）有限责任公司、云南锡业股份有限公司、云南锡业矿冶检测中心有限公司等全国 50 多家单位的 70 余名代表参加了会议。会议对金川集团股份有限公司提出的标准预审稿进行了认真讨论，达成一致意见，形成会议纪要如下：

1）云南锡业集团（控股）有限责任公司

①将标准文本 8.3 中“在不含试料的 30mL 镍坩埚中，随同试料按 8.4.1～8.4.3 操作，此溶液用于 8.5 工作曲线的配制”修改为“随同试料做空白实验，此溶液用于 8.5 工作曲线的配制。”

——采纳，已修改。

2）紫金矿业集团股份有限公司

②将标准文本 8.4.4 修改为 8.4.4 和 8.4.5 两个条款。

8.4.4　移取 10.00 mL 滤液（8.4.3），置于 50 mL 容量瓶中。

8.4.5　加入 20 mL 柠檬酸钠-硝酸钾溶液（5.6），混匀，加入 1 滴苯酚红溶液（5.10），以硝酸（5.3）调至溶液至橙红色，再以硝酸（5.4）调节至溶液刚变黄色，用水稀释至刻度，混匀。

——采纳，已修改。

3）浙江华友钴业股份有限公司

③标准文本 8.4.5 修改为 8.4.6。

——采纳，已修改。

4）江西铜业股份有限公司

④将标准文本 8.5.1 中“ 以下按 8.4.4～8.4.5 操作 ”改为“ 以下按 8.4.5～8.4.6 操作 ”。

——采纳，已修改。

4.2 标准发函征求意见

2023 年 12 月，本标准编制组通过发函、在中国有色金属标准质量信息网上公开和会议讨论等形式对《镍精矿化学分析方法 第 9 部分：氟含量的测定 氟离子选择性电极法》标准征求意见稿进行意见征询。共发送单位 12 个，其中科研院所 2 个，占比 17%，用户 2 个，占比 17%，其它 8 个，占比 67%，回函 12 份，回函有意见或建议的单位 4 份。根据征求意见稿的回函情况，针对反馈意见，编写了《标准征求意见稿意见处理汇总表》。

5、审查阶段

5.1 标准技术专家审查

5.2 委员审查会议

6、报批阶段

二、标准编制原则

1 、 本标准是根据 GB/T1.1-2020《 标准化工作导则 第 1 部分 ： 标准 的结构和编写规则 》 和 GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第 4 部分：化学分析方法》的要求进行编写，编制本标准的目的是满足镍精矿中氟含量贸易和生产的需求。

2、按照 GB/T 6379.2-2004《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》确定方法的重现性和再现性。

（一）预期目标

镍精矿是硫化镍矿或硫化铜镍矿石经选矿浮选所得，镍精矿中氟含量是精炼步骤中非常重要的指标之一。因为其不仅污染环境，腐蚀管道设备，还影响镍产品质量。在现行有色行业标准《镍精矿化学分析方法》中没有氟的分析标准，一方面，无法对制酸过程中氟含量的波动提供技术支撑，另一方面，镍精矿在国内外贸易中没有可以依照的、被行业认可的分析标准，在贸易中极易发生质量纠纷。因此，建立一个行业认可、方法准确可靠的镍精矿中氟含量的测定方法，能够更好的满足国内外镍精矿的检测需求，指导镍精矿冶炼回收工艺，对今后的进出口贸易带来很好的经济效益和社会效益。

（二）主要技术路线

氟离子选择性电极法：本标准对该方法进行制订，起草单位金川集团股份有限公司开展氟离子选择性电极法测定氟含量：对熔剂的选择、熔融温度的选择、熔融时间的选择、离子强度调节剂的选择、柠檬酸钠-硝酸钾用量选择、测定体系 pH 的选择、方法检出限、共存元素干扰等试验，重点考察镍精矿中0.010%～1.00%氟含量的测定，按拟定的分析步骤，对氟含量 0.010%～1.00%的 5 个验证样品，考察分析结果的准确度和精密度。

三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

（一）、起草、验证阶段

1、熔融试验条件的优化

试验主要从熔剂的选择、熔融温度的选择、熔融时间的选择三个方面进行了考察，在进行熔融试验时，均以 6#样品（含氟 0.14%）为考察对象。

1）熔剂选择试验

在熔剂的选择试验中，分别选择 4g 氢氧化钠、4g 过氧化钠、1g 氢氧化钠+3g 过氧化钠、2g 氢氧化钠+2g 过氧化钠、3g 氢氧化钠+1g 过氧化钠作为熔剂按照试验步骤进行测定，从分析结果来看，选用不同的熔剂熔解样品时，所得结果基本一致。但由于过氧化钠对镍坩埚腐蚀性较强，在不影响分析结果的前提下，本实验选择 4g 氢氧化钠作为样品熔剂。

2）熔融温度选择试验

以 4g 氢氧化钠作为样品熔剂，将样品在 550 ℃~750 ℃进行熔融，由测定结果可知，氟含量测定结果基本一致，考虑到熔融温度较高时，对镍坩埚的腐蚀性也增强，实验选择 600 ℃的熔融温度。

3）熔融时间选择试验

以 4g 氢氧化钠作为样品熔剂，样品在 600 ℃下分别保持 5 min、10 min、15 min、20 min、30 min，从试验结果来看，不同的熔融时间对氟含量测定结果基本无影响，但熔融时间较长对坩埚的腐蚀也增强，本方法选择熔融时间为 10 min。

在熔融条件的选择实验中，5 家一验单位对该条件进行了验证，均得出了与起草单位一致的结论。

2、离子强度调节剂试验

1）离子强度调节剂的选择

分别以柠檬酸钠-硝酸钾和柠檬酸钠-硝酸钾+三乙醇胺作为离子强度调节剂测定在0.2 mg/L氟标准标准溶液、10.0 mg/L氟标准标准溶液和6#样品溶液中氟的电位值，电位值无显著差异，选择柠檬酸钠-硝酸钾作为离子强度调节剂。

2）柠檬酸钠-硝酸钾溶液用量的选择

在 0.2 mg/L 氟标准溶液、10.0 mg/L 氟标准溶液和 5# 样品溶液中加入 5 mL、10 mL、15 mL、20 mL、25 mL 柠檬酸钠-硝酸钾溶液，测定电位值，综合考虑不同用量下氟标准溶液和样品溶液中电位值的变化，选择加入 20 mL 柠檬酸钠-硝酸钾溶液。

3）测定体系pH值的选择

在0.2 mg/L氟标准溶液、10.0 mg/L氟标准溶液标准溶液和5# 样品溶液中，各加入20 mL柠檬酸钠-硝酸钾溶液，于pH计上调节测定溶液的pH值分别为4.5 、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5，测定电位值，由实验结果可知，当测定体系pH值在6.5～7.0时，被测溶液的电位值较为稳定，因此，选择测定体系pH值为6.5～7.0 。为了便于调节测定体系的pH值，选择苯酚红作为指示剂，先用硝酸（1+2）将溶液调节至橙红色，再以硝酸（1+9）将溶液调节至刚变黄色。

5家一验单位均得出了与起草单位一致的结论。

3、工作曲线的绘制及检出限的确定

起草单位根据氟的测定范围，确定了工作曲线的浓度，通过实验，在0.20 mg/L～10.0 mg/L范围内，电位值与氟离子浓度负对数呈良好的线性关系，工作曲线的线性相关系数为0.9998，可以满足测定要求。通过分析，得出方法的检出限为0.052 mg/L。

5家一验单位测定的工作曲线线性相关系数r均大于0.9995，北矿检测技术股份有限公司测出的检出限为0.054 mg/L，广东省工业分析检测中心测出的检出限为0.009 mg/L、国标（北京）检验认证有限公司

测出的检出限为0.088 mg/L、铜陵有色金属集团控股有限公司测出的检出限为0.065 mg/L、深圳市中金岭 南有色金属有限公司测出的检出限为0.052 mg/L。

4、干扰及消除

收集到的国内外不同品位镍精矿，镍精矿中主要共存元素有镍、铜、铁、钴、镁、钙、铝、铬、硅、硫及少量的铅、锌、砷、氯等元素。经过熔融后，绝大多数元素以沉淀形式与氟分离，硫经熔融后基本转化为硫酸根，但硅、铝、氯会进入滤液中。样品中二氧化硅、铝、氯、硫最高含量分别为 25%、5%、

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：https://d.book118.com/128116136107006051