

# SN

## 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3014—2011

### 进出口铬矿石中氟和氯的测定 离子选择电极法

Determination of fluorine and chlorine contents in chrome ores  
for import and export—Ion selective electrode method

2011-09-09 发布

2012-04-01 实施



中 华 人 民 共 和 国 发 布  
国家质量监督检验检疫总局

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

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这些专利的责任。

本标准由中国国家认证认可监督管理委员会归口。

本标准起草单位：中华人民共和国辽宁出入境检验检疫局、中华人民共和国广东出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：胡晓静、曾泽、林晓梅、仇薪越、刘冉、王长文、聂冬锐、富瑶、钟志光。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。



## 进出口铬矿石中氟和氯的测定 离子选择电极法

**警告:**使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

### 1 范围

本标准规定了离子选择电极法测定进出口铬矿石中氟和氯的方法。

本标准适用于进出口铬矿石中氟和氯的测定。测定范围(质量分数):氟 0.020%~0.20%, 氯 0.020%~0.40%。

### 2 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。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 6730.1 铁矿石化学分析方法 分析用预干燥试样的制备

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线移液管

SN 0066 进口散装铬矿石取样、制样方法

### 3 氟含量的测定

#### 3.1 方法提要

试料用过氧化钠在镍坩埚中熔融,溶解于水和少量稀硝酸中,定容,干过滤。在滤液中加入柠檬酸溶液,用硝酸溶液调节试液 pH 值为  $6.5 \pm 0.3$ ,然后用氟离子选择电极直接进行电位法测定。

#### 3.2 试剂

除另有说明外,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的二级水或相当纯度的水。

##### 3.2.1 过氧化钠。

**警告:**过氧化钠易燃,操作时应隔离火源,避免用干棉絮擦拭。

##### 3.2.2 氢氧化钠:优级纯。

##### 3.2.3 氢氧化钠溶液(20 g/L)。

##### 3.2.4 硝酸( $\rho$ 1.42 g/mL)。

##### 3.2.5 硝酸(1+1)。

##### 3.2.6 柠檬酸:优级纯。

3.2.7 柠檬酸溶液(1 mol/L):称取 192.1 g 柠檬酸(3.2.6)溶解于 800 mL 水中,移入 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.2.8 氟标准储备溶液(1 000  $\mu\text{g/mL}$ ):称取 2.216 g 预先在 105  $^{\circ}\text{C}$  干燥过的氟化钠基准试剂溶于水



中,移入 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。1 mL 该溶液含 1 000  $\mu\text{g}$  氟,储存于塑料瓶中。

3.2.9 氟标准溶液(40  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):用移液管移取 10 mL 氟标准储备溶液(3.2.8)放入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度混匀。1 mL 该溶液含 40  $\mu\text{g}$  氟,储存于塑料瓶中。

### 3.3 仪器

除另有说明,使用的移液管和容量瓶应符合 GB/T 12806 和 GB/T 12808 规定的 A 级。

3.3.1 分析天平:感量 0.1 mg。

3.3.2 高温炉。

3.3.3 离子计或(酸度计):分辨率 0.1 mV。

3.3.4 氟离子选择电极。

3.3.5 甘汞参比电极。

注:可以使用复合电极代替氟离子选择电极和参比电极。

3.3.6 磁力搅拌器。

### 3.4 试样的制备

按照 SN 0066 的规定抽样和制样,试样应全部通过  $\phi 0.074\text{ mm}$ (200 目)标准筛,按 GB/T 6730.1 的规定,在 105  $^{\circ}\text{C}$ ~110  $^{\circ}\text{C}$  条件下对试样进行预干燥,置于干燥器中,冷却至室温备用。

### 3.5 分析步骤

#### 3.5.1 试料

称取约 0.5 g 试料,精确至 0.1 mg。每个试料平行称取 2~3 次,进行平行试验。

#### 3.5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

#### 3.5.3 测定

警告:使用熔融的过氧化钠要求戴安全眼镜,戴手套,溶解熔融物时需要小心。

##### 3.5.3.1 试料的分解

将试料(3.5.1)置于称有 3 g 过氧化钠(3.2.1)的镍坩埚中,混匀,再覆盖 1 g 过氧化钠(3.2.1),尽可能盖住试料。将坩埚置于高温炉中,于 650  $^{\circ}\text{C}$  熔融 10 min,取出坩埚旋转数秒后再放回炉内熔融 5 min。

取出坩埚,冷却后置于 200 mL 塑料烧杯中,用热水浸取熔融物,用少量硝酸(3.2.5)洗净坩埚并擦净坩埚壁。试液冷却至室温后移入 100 mL 塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

用致密定性滤纸过滤,弃去初始滤液,滤液收集于塑料烧杯中,供分取使用。

##### 3.5.3.2 标准曲线的配制

在一组塑料烧杯中加入 40 mL 空白溶液(3.5.2),20 mL 柠檬酸溶液(3.2.7),使用 pH 计,分别用稀硝酸溶液(3.2.5)和氢氧化钠溶液(3.2.3)调溶液 pH 在  $6.5 \pm 0.3$ ,将调好的溶液倒入一组 100 mL 塑料容量瓶中,同时分别加入 0.25 mL,0.50 mL,1.0 mL,2.0 mL,4.0 mL,8.0 mL,16.0 mL 的氟标准溶液(3.2.9),用水稀释至刻度,摇匀。此标准曲线的浓度分别为:0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.2  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.4  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.8  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.6  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、3.2  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、6.4  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。



### 3.5.3.3 分取及测定

移取待测溶液(3.5.3.1)40 mL于100 mL塑料烧杯中,加入20 mL柠檬酸溶液(3.2.7)混匀,用酸度计及稀硝酸溶液(3.2.5)和稀氢氧化钠溶液(3.2.3)调节溶液pH为 $6.5 \pm 0.3$ ,将溶液移入100 mL塑料容量瓶中,用水稀释至刻度混匀。

将标准曲线溶液(3.5.3.2)和待测溶液依次注入100 mL干燥的塑料烧杯中,加入磁力搅拌子。将烧杯放入磁力搅拌器上,以恒速搅拌溶液。测量时,按由低到高的顺序依次测定标准溶液和待测溶液,待电位漂移小于1 mV/min时读取稳定的电位值。

测定前电极应先活化30 min,再使用纯水将其恢复到初始状态。

每一次读数后,用水仔细洗涤电极并用滤纸擦干。

以电位值为纵坐标,氟离子浓度的负对数为横坐标,(或用对数坐标纸,以电位值为纵坐标,氟离子浓度为横坐标)绘制标准曲线,计算(或读取)试液中的氟离子浓度 $c$ 。

### 3.6 结果计算

按公式(1)计算氟的含量,以质量分数(%)表示:

$$w = \frac{c \times 100 \times V \times 10^{-6}}{m \times V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$w$ ——被测试料中元素氟的质量分数(%);

$c$ ——从工作曲线查得的试料溶液中被测元素氟的浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$V$ ——试料溶液的体积,单位为毫升(mL);

$m$ ——试料的质量,单位为克(g);

$V_1$ ——分取试料溶液的体积,单位为毫升(mL)。

计算结果表示到小数点后两位。

## 4 氟含量的测定

### 4.1 方法提要

试料用硫酸-磷酸混酸经微波炉消解,使用柠檬酸钠-硝酸钾作为总离子强度调节剂,用氢氧化钠调节试液pH值为2~4后定容,干过滤,然后用氯离子选择电极直接进行电位法测定。

### 4.2 试剂

除另有说明外,所用试剂均为分析纯,水为GB/T 6682规定的二级水或相当纯度的水。

4.2.1 硫酸( $\rho$  1.84 g/mL)。

4.2.2 磷酸( $\rho$  1.83 g/mL)。

4.2.3 硫-磷混酸(1+1)。

4.2.4 氢氧化钠:优级纯。

4.2.5 氢氧化钠溶液(500 g/L):称取50 g氢氧化钠(4.2.4)溶于水中,定容于100 mL容量瓶,贮存于塑料瓶中,备用。

4.2.6 硝酸( $\rho$  1.42 g/mL):优级纯。

4.2.7 硝酸溶液(1+2)。

4.2.8 柠檬酸三钠( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ):优级纯。

4.2.9 硝酸钾(优级纯)。



4.2.10 总离子强度调节剂(TISAB)(1 mol/L):称取 294.1 g 柠檬酸三钠(氯含量小于 0.001%) (4.2.8)和 50 g 硝酸钾(4.2.9)溶于 900 mL 水中,移入 1 L 容量瓶中,以水稀释至刻度混匀。

注:根据柠檬酸盐的含水量,确定称样量。

4.2.11 氯标准储备溶液(1 000  $\mu\text{g/mL}$ ):准确称取 1.648 5 g 基准氯化钠(预先在 500  $^{\circ}\text{C}$ ~600  $^{\circ}\text{C}$  高温炉烧 60 min)溶于水,并转移到 1 L 容量瓶中,以水稀释至刻度摇匀。1 mL 该溶液含 1 000  $\mu\text{g}$  氯,储存于塑料瓶中。

4.2.12 氯标准溶液(100  $\mu\text{g/mL}$ ):用移液管移取 10 mL 标准储备溶液(4.2.11)注入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度混匀。1 mL 该溶液含 100  $\mu\text{g}$  氯,储存于塑料瓶中。

### 4.3 仪器

除另有说明,使用的移液管和容量瓶应符合 GB/T 12806 和 GB/T 12808 规定的 A 级。

4.3.1 分析天平:感量 0.1 mg。

4.3.2 微波炉:带微波消解罐。

4.3.3 离子计或(酸度计):分辨率 0.1 mV。

4.3.4 氯离子选择电极。

4.3.5 甘汞参比电极。

注:可以使用复合电极代替氯离子选择电极和参比电极。

4.3.6 磁力搅拌器。

### 4.4 试样的制备

按照 SN 0066 的规定抽样和制样,试样应全部通过 0.074 mm(200 目)标准筛,按 GB/T 6730.1 的规定,在 105  $^{\circ}\text{C}$ ~110  $^{\circ}\text{C}$  条件下对试样进行预干燥,置于干燥器中,冷却至室温备用。

### 4.5 分析步骤

#### 4.5.1 试料

称取约 0.5 g 试料,精确至 0.1 mg。每个试料平行称取 2~3 次,进行平行试验。

#### 4.5.2 测定

警告:使用浓硫酸和浓磷酸要求戴安全眼镜,戴手套,操作时需要小心。

##### 4.5.2.1 试料的分解

将试料(4.5.1)置于微波消解罐中,用少量水湿润,加入 10 mL 硫-磷混酸(4.2.3),放置片刻,加盖,放入微波消解炉中,按已设定程序进行微波消解,微波炉消解程序参见附录 A 中表 A.1。取出微波消解罐,将溶液转移到 100 mL 小烧杯中,加入 20 mL 总离子强度调节剂(TISAB)(4.2.10),用氢氧化钠溶液(4.2.5)调至溶液 pH 值 3~4。试液冷却至室温后,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度混匀。用致密滤纸干过滤,弃去初始滤液,保存滤液待测定。

##### 4.5.2.2 标准曲线的配制

在一组 100 mL 的小烧杯中,加入 10 mL 硫-磷混酸(4.2.3),20 mL 总离子强度调节剂(TISAB)(4.2.10),用氢氧化钠溶液(4.2.5)调溶液 pH 在 3~4 之间,注入 100 mL 容量瓶中。然后分别加入 1.0 mL,2.5 mL,5.0 mL,10.0 mL,20.0 mL 的氯标准溶液(4.2.12),用水稀释至刻度混匀。此溶液中氯离子浓度分别为:1.0  $\mu\text{g/mL}$ 、2.5  $\mu\text{g/mL}$ 、5.0  $\mu\text{g/mL}$ 、10.0  $\mu\text{g/mL}$ 、20.0  $\mu\text{g/mL}$ 。



4.5.2.3 测定

将标准曲线溶液和待测溶液分别注入干燥的 100 mL 小烧杯中,加入磁力搅拌子,将烧杯放入磁力搅拌器上,以恒速搅拌溶液。测量时,按由低到高的顺序依次测定标准溶液和待测溶液,所有试液应按同一固定的响应时间读取稳定的电位值。

测定前电极应先活化 30 min,再使用纯水将其恢复到初始状态。

每一次读数后,用水仔细洗涤电极并用滤纸擦干。

以电位值为纵坐标,氯离子浓度的负对数为横坐标,(或用对数坐标纸,以电位值为纵坐标,氟离子浓度为横坐标)绘制标准曲线,计算(或读取)试液中的氯离子浓度  $c$ 。

4.6 结果计算

按公式(2)计算氯的含量,以质量分数(%)表示:

$$w = \frac{c \times 100 \times 10^{-6}}{m \times V} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- $w$  ——被测试料中元素氯的质量分数(%);
  - $c$  ——从工作曲线查得的试料溶液中被测元素氯的浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );
  - $m$  ——试料的质量,单位为克(g);
  - $V$  ——试料溶液的体积,单位为毫升(mL)。
- 计算结果表示到小数点后两位。

5 精密度

由 8 个实验室对 2 个水平的试样进行方法精密度试验,结果见表 1。

表 1 方法精密度 单位: %

元 素	水 平	重复性限 $r$	再现性限 $R$
氟	0.013	0.001 7	0.002 3
	0.030	0.003 6	0.004 7
氯	0.089	0.007 8	0.008 9
	0.040	0.005 8	0.008 7

附 录 A  
(资料性附录)  
微波炉消解条件

微波炉消解条件可参考表 A.1。

表 A.1 微波炉消解条件

溶 样 步 骤	溶样时间/s	加热功率/W	溶样温度/℃
1	5	250	180
2	5	400	200
3	5	650	220
4	5	250	200



中华人民共和国出入境检验检疫  
行 业 标 准  
进出口铬矿石中氟和氯的测定  
离子选择电极法  
SN/T 3014—2011

\*

中国标准出版社出版  
北京复兴门外三里河北街16号  
邮政编码:100045

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

\*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 13 千字

2012年3月第一版 2012年3月第一次印刷

印数 1—1 600

\*

书号:155066·2-22922 定价 16.00 元



SN/T 3014-2011