

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局

中 国 国 家 标 准 化 管 理 委 员 会

201X-XX-XX实施

201X-XX-XX发布

离子型稀土矿混合稀土氧化物 化学分析方法 第3部分：二氧化硅量的测定

Chemical analysis methods for mixed rare earth oxide
of ion-absorpted type rare earth ore—

Part 3: Determination of silicon dioxide content

征求意见稿(II)

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

H 14

 **GB/T18882.3-201X**

**发布**

1. 前 言

GB/T 18882《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法》共分为3个部分：

——第1部分：十五个稀土元素氧化物的配分量的测定；

——第2部分：三氧化二铝量的测定；

——第3部分：二氧化硅量的测定。

本部分为第3部分。

本部分按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本部分包含两个方法，方法1为分光光度法，方法2为重量法。当两个方法的测定范围出现重叠时，以方法2作为仲裁方法。

本部分由全国稀土标准化技术委员会(SAC/TC 229)提出并归口。

本部分负责起草单位：赣州有色冶金研究所。

本部分参加起草单位：赣州虔东稀土集团股份有限公司、赣县红金稀土有限公司、广东珠江稀土有限公司、江西新世纪新材料股份有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、定南大华新资源有限公司、包头稀土研究院、湖南稀土金属材料研究院、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、江西理工大学、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、广东省工业分析检验中心。

本部分主要起草人：谢玲君、黎英、刘鸿、张文星、温斌、梁斌、王丹、袁娇、杨峰、陈涛、谢璐、梁志杰、刘富裕、邬启帆、刘荣丽、孙林敬、吴伟明、周志平、胡贞贞、鲍叶琳、姚南红、杨丹莹、刘竹英、龙旭东、李净岩、宋丽平、张燕萍、易师、刘和连、谢辉、熊晓燕。

离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法

第3部分：二氧化硅量的测定

1. 范围

GB/T 18882的本部分规定了离子型稀土矿混合稀土氧化物中二氧化硅量的测定方法。

本部分适用于离子型稀土矿混合稀土氧化物中二氧化硅量的测定，共包含两个方法，方法1分光光度法，方法2重量法。方法1的测定范围（质量分数）：0.10%～2.00%，方法2的测定范围（质量分数）：1.00%～5.00%。

2 方法1：分光光度法

2.1 方法原理

试料用碳酸钠—硼酸混合试剂熔融分解，在硫酸介质中，硅与钼酸铵生成硅钼杂多酸，用草-硫混酸消除磷、砷杂多酸干扰，抗坏血酸还原硅钼杂多酸为低价硅钼蓝杂多酸。于分光光度计波长650nm处测量其吸光度。

2.2 试剂和材料

除非另有说明，本部分所用试剂均为符合国家标准或行业标准的分析纯试剂，所用水均为二级水。

2.2.1无水碳酸钠。

2.2.2硼酸。

2.2.3碳酸钠-硼酸混合熔剂：无水碳酸钠（2.2.1）与硼酸（2.2.2）质量比3:1的均匀混合而成。

2.2.4草酸。

2.2.5盐酸(ρ l.19 g/mL)，优级纯。

2.2.6硫酸(ρ l.85 g/mL) ，优级纯。

2.2.7氨水，优级纯。

2.2.8盐酸（1 + 1)。

2.2.9硫酸（1 + 1) 。

2.2.10硫酸（1 + 35) 。

2.2.11 对硝基苯酚溶液（1 g/L）。

2.2.12氨水（1 + 2)。

2.2.13钼酸铵溶液（80 g/L）。

2.2.14草-硫混酸:称取2.0 g 草酸(2.2.4)溶于100 mL硫酸(2.2.9)中。

2.2.15抗坏血酸溶液（20 g/L），用时现配。

2.2.16硅标准贮存溶液：称取0.4280 g光谱纯二氧化硅[*w*（SiO2）＞99.9%，120℃烘2h冷却至室温]置于预先盛有5g碳酸钠（2.2.1）的铂坩埚中，混匀后，再履盖1g碳酸钠（2.2.1），置于900～950℃高温熔融30 min，稍冷，将坩埚外部用水吹洗干净后置于300mL聚四氟乙烯烧杯中，加80 mL热水浸出，洗净坩埚，冷却，以水稀释至200 mL，贮存于聚四氟乙烯瓶中。此溶液1 mL含1 mg硅。

2.2.17硅标准溶液：移取2.00 mL硅标准贮存溶液（2.2.16）置于200 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，立即转移至聚四氟乙烯瓶中。此溶液1 mL含10 μg硅。

2.3 仪器设备

2.3.1分析天平：感量0.0001g。

2.3.2分光光度计。

2.4 试样

2.4.1试样应通过0.074mm筛。

2.4.2试样预先在105℃〜110 ℃烘2 h，置于干燥器中冷却至室温。

2.5 分析步骤

2.5.1 试料

按照表1称取试样（2.4），精确至0.0001g 。

表1

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 含量（质量分数）范围/% | 试料/g | 分取试液的体积/mL |
| 0. 10~0.50 | 0.20 | 10.00 |
| ＞0.50~2.00 | 0.10 | 5.00 |

2.5.2测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

2.5.3空白试验

随同试料（2.5.1）进行空白试验。

2.6测定

2.6.1将试料（2.5.1）置于预先盛有1 g碳酸钠-硼酸混合熔剂（2.2.3）的30 mL铂坩埚中，再覆盖2 g碳酸钠-硼酸混合熔剂（2.2.3），置于马弗炉中，由低温逐渐升温至950℃熔融30 min。取出，冷却。

2.6.2将坩埚外部用水吹洗干净后放入150 mL聚四氟乙烯烧杯中,加入20mL热水，缓慢加入10 mL盐酸(2.2.8)，将烧杯置于电炉上低温加热，待熔融物浸出后将坩埚洗出，溶液转移200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，静置，待测。

2.6.3按表1分取（2.6.2）溶液于50mL比色管中，加入2~3滴对硝基苯酚（2.2.11），用氨水（2.2.12）调溶液至成黄色，加入硫酸（2.2.10）至黄色恰好消失后再过量4mL，加入5.0mL钼酸铵（2.2.13），混匀，在不低于20℃的室温下放置10min。加入5mL草-硫混酸（2.2.14），2.5mL抗坏血酸溶液（2.2.15）,用水稀释至刻度，混匀，静置显色20min。

2.6.4 将部分试料溶液移入3cm比色皿中，以试料空白溶液（2.5.3）作参比，于分光光度计波长650nm处，测量其吸光度。在标准曲线上求出溶液（2.6.3）的硅量。

2.6.5 标准曲线的绘制

2.6.5.1 分取0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL硅标准溶液（2.2.17）于6个50mL比色管中，以下按2.6.3操作。

2.6.5.2 将部分试料溶液（2.6.5.1）移入3m比色皿中，以试剂空白溶液作参比，于分光光度计650nm处测量其吸光度。以硅含量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。

2.7 分析结果的计算与表述

按式（1）计算二氧化硅的质量分数 *w*（%）：

*w*(SiO2)% = $\frac{m\_{1}V\_{0}}{m\_{0}V\_{1}×10^{6}}$ ×2.1390×100--------------------------式（1）

式中：

*m1* ——从工作曲线上查得的硅量，单位为微克（μg）；

*V0* ——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V1* ——分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*m0* ——试料的质量，单位为克（g）。

2.1390——由硅量换算成二氧化硅量的系数。

2.8 精密度

2.8.1 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，在以下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求得：

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *wSiO2/%* | 0.15 | 0.64 | 1.31 | 1.83 |
| *r/%* | 0.03 | 0.05 | 0.07 | 0.10 |

2.8.2 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，在以下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求得：

表3 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *wSiO2/%* | 0.15 | 0.64 | 1.31 | 1.83 |
| *R/%* | 0.04 | 0.10 | 0.14 | 0.17 |

2.8.3 允许差

实验室之间分析结果的差值不应大于表4所列允许差。

表4 允许差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *wSiO2/%* | 0.10~0.50 | >0.50~1.00 | >1.00~1.50 | >1.50~2.00 |
| 允许差*/%* | 0.05 | 0.10 | 0.15 | 0.20 |

2.9质量保证和控制

分析时，用标准样品或控制样品进行校核，或每月至少用标准样品或控制样品对分析方法校核一次。当过程失控时，应找出原因。纠正错误后，重新进行校核。

3 方法2：重量法

3.1方法原理

试料经氢氧化钠-过氧化钠熔融，盐酸浸取后，用高氯酸二次冒烟使硅酸脱水，经二次过滤洗涤后，将沉淀于1050℃灼烧至恒重，然后加氢氟酸、硫酸处理使硅成四氟化硅挥发除去，再灼烧至恒重，由氢氟酸处理前后的质量差计算二氧化硅含量。

3.2 试剂和材料

3.2.1氢氧化钠。

3.2.2盐酸(ρ1.19 g/mL)。

3.2.3高氯酸(ρ1.67 g/mL)。

3.2.4氢氟酸(ρ1.13 g/mL)。

3.2.5盐酸（1+1）。

3.2.6盐酸：（1+19）。

3.2.7硫酸（1+1）。

3.2.8 硝酸银溶液（10g/L）：将1g硝酸银溶于90mL水中，加入5~10mL硝酸，贮存于棕色瓶中。

3.3 仪器设备

3.3.1分析天平：感量0.0001g。

3.3.2马弗炉：温度可达1050℃。

3.4试样

3.4.1试样应通过0.074 mm筛。

3.4.2试样预先在105℃〜110 ℃烘2 h,置于干燥器中冷却至室温。

3.5分析步骤

3.5.1试料

称取0.5g试样（3.4），精确至0.0001g。

3.5.2测定数量
 独立地进行两次测定，取其平均值。

3.5.3空白试验

随同试料（3.5.1）进行空白试验。

3.6 测定

3.6.1称取试料（3.5.1 ) 于预先盛有3g氢氧化钠（3.2.1）的镍坩埚中，再覆盖1g氢氧化钠（3.2.1），低温加热脱水片刻后冷却，于750℃的马弗炉中熔融20min后取出稍冷，用水洗净坩埚外壁，置于盛有100mL热水塑料烧杯中，盖上表面皿，待剧烈反应停止后，从烧杯中取出坩埚并先后用热水和盐酸（3.2.6）清洗，在搅拌下缓慢加入盐酸（3.2.2）于塑料烧杯中至溶液清亮后加入10mL盐酸（3.2.2）。

3.6.2将溶液移至400mL玻璃烧杯中，加入20mL高氯酸（3.2.3），低温加热至盐类析出，呈湿盐状。将烧杯取下稍冷，加入20mL盐酸（3.2.5）和50mL热水，缓慢加热溶解可溶性盐类，趁热用中速定量滤纸过滤于用400mL烧杯中，用带橡皮头的玻璃棒擦洗烧杯壁并用水洗净烧杯，沉淀用热盐酸（3.2.6）洗涤5~6次，再用热水洗至无氯离子[用硝酸银溶液（3.2.8）检验]。将沉淀连同滤纸放入铂坩埚中待用。

3.6.3在盛有滤液的烧杯中加入10mL高氯酸（3.2.3），以下按照（3.6.2）操作。

3.6.4将两次过滤后的滤纸连同沉淀放入铂坩埚中，干燥，低温灰化后于1050℃马弗炉中灼烧30min，置于干燥器中，冷却至室温，称重。加入5滴硫酸（3.2.7）和5mL 氢氟酸（3.2.4）于电热板上冒烟至净，并重复一次，将坩埚放入1050℃马弗炉中再次灼烧30min，干燥器中冷却至室温，称重。

3.7分析结果的计算

 按式(2)计算二氧化硅的质量分数*w*(SiO2)，数值以%表示：

*w*(SiO2)% =$ \frac{(m\_{1}-m\_{2}) - (m\_{3}-m\_{4})}{m\_{0}}$ ×100--------------------------式（2）

式中：

*m1*——氢氟酸处理前沉淀与坩埚质量，单位为克(g);

*m2*——氢氟酸处理后残渣与坩埚质量，单位为克(g);

*m3*——氢氟酸处理前空白坩埚质量，单位为克(g);

*m4*——氢氟酸处理后空白坩埚质量，单位为克(g);

*m0*——试料的质量，单位为克(g);

3.8　精密度

3.8.1 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，在以下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5数据采用线性内插法求得：

表5 重复性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *wSiO2/%* | 1.33  | 2.94  | 4.57  |
| *r/%* | 0.14 | 0.16 | 0.21 |

3.8.2 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，在以下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6数据采用线性内插法求得：

表6 再现性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *wSiO2/%* | 1.33  | 2.94  | 4.57  |
| *R/%* | 0.15 | 0.21 | 0.30 |

3.8.3 允许差

实验室之间分析结果的差值不应大于表7所列允许差。

表7 允许差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *wSiO2/%* | 1.00~1.50 | >1.50~2.50 | >2.50~3.50 | >3.50~5.00 |
| 允许差*/%* | 0.15 | 0.20 | 0.30 | 0.35 |

3.9 质量保证和控制

分析时，用标准样品或控制样品进行校核，或每月至少用标准样品或控制样品对分析方法校核一次。当过程失控时，应找出原因。纠正错误后，重新进行校核。