

国家市场监督管理总局

中 国 国 家 标 准 化 管 理 委 员 会发布

202×-××-××实施

202×-××-××发布

镧铈金属及其化合物化学分析方法

第1部分：铈量的测定

硫酸亚铁铵滴定法

**Chemical analysis methods of lanthanum-cerium metals and their compounds**

**Part 1: Determination of cerium content**

**Ammonium ferrous sulfate titration method**

(送审稿)

GB/T ××××—202×

中华人民共和国国家标准

**ICS** 77.120.99

**H** 65

前言

GB/T XXXXX《镧铈金属及其化合物化学分析方法》共分为2个部分：

——镧铈金属及其化合物化学分析方法第1部分：铈量的测定 硫酸亚铁铵滴定法；

——镧铈金属及其化合物化学分析方法第2部分：稀土量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本部分GB/T XXXXX的第1部分。

本部分按照GB/T 1.1-2020给出的规则起草。

本部分由全国稀土标准化技术委员会(SAC/TC 229)提出并归口。

本部分起草单位：国标（北京）检验认证有限公司、虔东稀土集团股份有限公司（赣州艾科锐检测技术有限公司）、湖南稀土金属材料研究院、乐山有研稀土新材料有限公司、赣州有色冶金研究所、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、四川江铜稀土有限责任公司、四川省乐山锐丰冶金有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心

本部分主要起草人：张婉、李凤艳、邓楠、刘鹏宇、田佳、温斌、王贵超、姚南红、周林、赵之连、徐宁、康亚先、黄鹏、王芳

镧铈金属及其化合物化学分析方法

第1部分：铈量的测定

硫酸亚铁铵滴定法

1. 范围

本部分规定了镧铈金属中铈量，以及氧化镧铈、碳酸镧铈和氯化镧铈中氧化铈量的测定方法。

本部分适用于镧铈金属中铈量，测定范围是55.00%~85.00%；氧化镧铈中氧化铈量，测定范围是55.00%~85.00%；碳酸镧铈中氧化铈量的测定，测定范围是25.00%~50.00%；氯化镧铈中氧化铈的测定，测定范围是20.00%~45.00%。

1. 方法原理

试料用盐酸或硝酸溶解后，在磷酸介质中，高氯酸将三价铈氧化为四价，于稀硫酸介质中，在尿素存在下，用亚硝酸钠溶液将紫红色的高价锰还原成无色的二价锰，消除锰的干扰；以苯代邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液对铈进行滴定。

1. 试剂和材料
   1. 磷酸(*ρ*1.69g/mL)。
   2. 高氯酸(*ρ*1.67g/mL)。
   3. 过氧化氢(30%)。
   4. 盐酸(1+1)。
   5. 硝酸(1+1)。
   6. 硫酸(5+95)。
   7. 尿素溶液(200 g/L)。
   8. 亚硝酸钠溶液(2g/L)。
   9. 苯代邻氨基苯甲酸(2g/L)：称取0.2g苯代邻氨基苯甲酸，0.2g无水碳酸钠，溶于100mL

水中，混匀。

* 1. 硫酸高铈溶液：c[Ce(SO4)2]≈0.01mol/L：称取1.66g无水硫酸高铈于250mL烧杯中，加入100mL硫酸(3.6)溶解，移入500mL容量瓶中，用硫酸(3.6)稀释至刻度，混匀。
  2. 重铬酸钾标准溶液：c(1/6K2Cr2O7)=0.025mol/L：称取2.4515g经140℃～150℃干燥2h的基准重铬酸钾于250 mL烧杯中，加入100mL水溶解，移入2000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。
  3. 硫酸亚铁铵标准滴定溶液c[(NH4)2Fe(SO4)2]≈0.015mol/L。

3.12.1配制：称取5.88g硫酸亚铁铵[(NH4)2·Fe(SO4)2·6H2O]于500 mL烧杯中，加入150 mL硫酸(3.6)溶解，移入1000 mL容量瓶中，以硫酸(3.6)稀释至刻度，混匀。

3.12.2标定：移取15.00 mL重铬酸钾标准溶液(3.11)，置于250mL锥形瓶中，加入50mL硫酸(3.6)，滴加2滴苯代邻氨基苯甲酸(3.9)，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(3.12)滴定由玫瑰红色突变为亮绿色为终点。平行滴定三份，所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液(3.12)的体积极差值不大于0.10 mL。取其平均值。

3.12.3随同标定做空白试验。

3.12.4按公式(1)计算硫酸亚铁铵标准滴定溶液(3.12)的浓度：

………………………………………(1)

式中：*c* ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

*c1*——重铬酸钾标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

*V*1——移取重铬酸钾标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

*V*2——消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

*V*0——滴定空白溶液时所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)。

1. 试样
   1. 镧铈金属试样的制备：试样应去除表面氧化层，取样后立即称量。
   2. 氧化镧铈试样的制备：试样于105℃烘1h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量。
   3. 碳酸镧铈试样的制备：试样开封后立即称量。
   4. 氯化镧铈试样的制备：将试样破碎，迅速置于称量瓶中，立即称量。
2. 分析步骤
   1. 试料

按表1准确称取试料，精确至0.0001g。

**表1 试料称样量**

|  |  |
| --- | --- |
| 试料 | 称样量(m/g) |
| 镧铈金属 | 1.00 |
| 氧化镧铈 | 0.10 |
| 碳酸镧铈 | 5.00 |
| 氯化镧铈 | 5.00 |

* 1. 测定数量

独立进行两次平行测定，取其平均值。

* 1. 空白试验

移取5.00mL硫酸高铈溶液(3.10)于300mL锥形瓶中，加入50mL硫酸(3.6)，加入10mL磷酸(3.1)，以下步骤同5.4.3操作，至终点后，再移取5.00mL硫酸高铈溶液(3.10)于该锥形瓶中，用相同浓度的硫酸亚铁铵标准滴定溶液(3.12)滴定至终点。第一次消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积减第二次消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，该体积差即为空白值。

* 1. 测定

5.4.1试料的溶解

5.4.1.1 镧铈金属试料的溶解：将试料(5.1)置于250mL烧杯中，加入5 mL盐酸(3.4)，低温加热至试料溶解完全，冷却后，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.4.1.2氧化镧铈试料的溶解：将试料(5.1)置于250mL烧杯中，加入5mL硝酸(3.5)和5滴过氧化氢(3.3)，低温加热至试料溶解完全。

5.4.1.3碳酸镧铈试料的溶解：将试料(5.1)置于250mL烧杯中，加入10 mL盐酸(3.4)，低温加热至试料溶解完全，冷却后，移入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.4.1.4 氯化镧铈试料的溶解：将试料(5.1)置于250mL烧杯中，加入10 mL盐酸(3.4)，低温加热至试料溶解完全，冷却后，移入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.4.2 氧化

按表2移取试液(5.4.1)于250mL三角瓶中，加入10mL磷酸(3.1)，3mL高氯酸(3.2)，于电炉上加热，至冒浓烈的高氯酸烟，且剧烈反应，溶液中出现致密小泡，当液面趋于平静后，取下，稍冷，边摇动锥形瓶边加入50mL硫酸(3.6)，流水冷却至室温。

表2 试液体积及移取体积

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 试料 | 定容体积/mL | 分取体积/mL |
| 镧铈金属 | 100 | 10.00 |
| 氧化镧铈 | —— | —— |
| 碳酸镧铈 | 250 | 10.00 |
| 氯化镧铈 | 250 | 10.00 |

5.4.3 滴定

在试液(5.4.2)中，加入5mL尿素溶液(3.7)，滴加亚硝酸钠溶液(3.8)至高价锰的紫红色消失，再过量2滴[若试液(5.4.2)中无紫红色，则省略上述步骤]。加入2滴苯代邻氨基苯甲酸指示剂(3.9)，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(3.12)滴定溶液由紫红色突变成亮黄色为终点。

1. 分析结果的计算与表述
   1. 镧铈金属中铈量的计算与表述

按公式(2)计算铈的质量分数（%）：

**………………………(2)

式中：*c*——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

*V*3——试液总体积，单位为毫升(mL)；

*V*5——滴定试液时所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

*V*0——空白试验中得到的空白值，单位为毫升(mL)；

*m*——试料的质量，单位为克(g)；

*V*4——分取试液体积，单位为毫升(mL)；

140.12——铈的相对摩尔质量，单位为克每摩尔 (g/mol)。

* 1. 氧化镧铈、碳酸镧铈及氯化镧铈中氧化铈量的计算与表述

按公式(3)计算氧化铈的质量分数（%）：

**………………………(3)

式中：*c*——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*6——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V*8——滴定试液时所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0——空白试验中得到的空白值，单位为毫升（mL）；

*m*——试料的质量，单位为克（g）；

*V*7——分取试液体积，单位为毫升（mL）；

172.12——氧化铈的相对摩尔质量，单位为克每摩尔 (g/mol)。

1. 精密度
   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3数据采用线性内插法求得；超过表3中含量的测定值时，其重复性限*(r*)用外推法计算求得。

表3 重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 镧铈金属中  铈质量分数/% | 重复性限(*r)*/% | 氧化镧铈中  氧化铈质量分数/% | 重复性限(*r)*/% | 碳酸镧铈中  氧化铈质量分数/% | 重复性限(*r)*/% | |
| 61.46 | 0.37 | 59.81 | 0.32 | 34.97 | 0.24 | |
| 67.12 | 0.38 | 65.05 | 0.32 | 42.70 | 0.30 | |
| 81.36 | 0.47 | 67.08 | 0.46 |  |  | |
| 注：重复性限（*r*）为2.8×Sr，Sr为重复性标准差。 | | | | | |

* 1. 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表4所列允许差。

表4 允许差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 铈质量分数/% | 允许差/% | 氧化铈质量分数/% | 允许差/% |
| 55.00～85.00 | 0.50 | 20.00～50.00 | 0.30 |
| —— | —— | 55.00～85.00 | 0.50 |

1. 质量保证和控制

定期用自制的控制标样(如有国家级或行业级标样时，应首先使用)校核一次本标准分析方法的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误，重新进行校核。