

**国家市场监督管理总局**

**国家标准化管理委员会** 发布

20XX-XX-XX实施

20XX-XX-XX发布

稀土金属中非稀土杂质

化学分析方法

第7部分：硅量的测定

Chemical analysis methods for non-rare earth impurities of rare earth metals and their oxides― Part 7: Determination of silicon content

(送审稿)

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

CCS H 14

 **GB/T 12690.7—202X**

代替 GB/T 12690.7—2003

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

GB/T 12690《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法》共分为19个部分：

――第1部分：碳、硫量的测定 高频-红外吸收法；

――第2部分：稀土氧化物中灼减量的测定 重量法；

――第3部分：稀土氧化物中水分量的测定 重量法；

――第4部分：氧、氮量的测定 脉冲-红外吸收法和脉冲-热导法；

――第5部分：钴、锰、铅、镍、铜、锌、铝、铬、镁、镉、钒、铁量的测定；

――第6部分：铁量的测定 硫氰酸钾、1，10-二氮杂菲分光光度法；

――第7部分：硅量的测定

――第8部分：钠量的测定 火焰原子吸收光谱法；

――第9部分：氯量的测定 硝酸银比浊法；

――第10部分：磷量的测定 钼蓝分光光度法；

――第11部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法；

――第12部分：钍量的测定；

――第13部分：钼、钨量的测定；

――第14部分：钛量的测定；

――第15部分：钙量的测定；

――第16部分：氟量的测定 离子选择性电极法；

――第17部分：稀土金属中铌、钽量的测定；

――第18部分：锆量的测定；

――第19部分：砷、汞量的测定。

本部分为第7部分。

本部分代替GB/T 12690.7-2003《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 硅量的测定》。本部分与GB/T 12690.7-2003 相比，除编辑性更改外主要技术变化如下：

a) 方法1增加了稀土金属及其氧化物中不同硅量试样的称取量、定容体积、分取体积（见表1）；

b) 更改了方法1中样品溶解及浸取方法，采用硝酸代替原标准的盐酸（见4.5.4，2003版6.4）；

c) 更改了方法1中测定全硅时熔融熔剂的用量，将混合熔剂用量由2 g改为4 g（见4.5.4，2003版6.4）；

d) 更改了方法1中抗坏血酸溶液的浓度及用量，将10 g/L加入2.5 mL改为50 g/L加入0.5 mL（见4.5.4.5，2003版6.4.5）；

e) 更改了方法1中硅钼杂多酸形成放置时间及显色时间，由放置10 min改为15 min（见4.5.4.5，2003版6.4.5）；

f) 更改了方法1中显色波长，由800 nm改为830 nm（见4.5.4.6，2003版6.4.6）；

g) 更改了方法1中重复性和允许差，由重复性及再现性取代（见4.7、4.8，2003版8.1、8.2）；

h) 增加了方法2电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本部分由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口。

本部分方法一起草单位：包头稀土研究院、赣州有色冶金研究所、淄博加华新材料资源有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、乐山有研稀土新材料有限公司、赣州湛海工贸有限公司、内蒙古自治区稀土产品质量监督检验研究院（国家稀土产品质量监督检验中心）、福建省长汀金龙稀土有限公司、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）、广东省科学院工业分析检测中心、钢研纳克检测技术股份有限公司、江苏金石稀土有限公司、厦门稀土材料研究所、国合通用测试评价认证股份公司。

本部分主要起草人：常诚、杜梅、周凯红、杨学正、刘晓杰、王东杰、###、刘延谟、###、王淼、张莉、文涛、夏爽、解一鸣、陆翌欣。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

――GB/T 12690.7-2003

稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第7部分：硅量的测定

1 范围

本部分规定了稀土氧化物中全硅量及稀土金属及其氧化物中酸溶硅量的测定方法。

本部分共包含二个方法：方法1钼蓝分光光度法，方法2电感耦合等离子体原子发射光谱法。方法1适用于稀土氧化物中全硅量及稀土金属及其氧化物中酸溶硅量的测定；方法2适用于稀土金属及其氧化物中酸溶硅含量的测定。方法1测定范围：0.0010%~0.20%；方法2测定范围：0.010%~0.20%。当方法1与方法2测定范围重合时以方法1作为仲裁方法。

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（包括所有的更改单）适用于本文件。

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 7729 冶金产品化学 分光光度法通则

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 全硅：样品中全部硅元素的含量。

3.2 酸溶硅：测定时溶解于酸溶液的硅。

4 方法1：钼蓝分光光度法

4.1方法原理

测定稀土氧化物中全硅含量时，试料用无水碳酸钠—硼酸混合熔剂熔融，稀硝酸浸出；测定稀土金属及其氧化物中酸溶硅含量时，试料用硝酸溶解。在0.12 mol/L ~0. 25 mol/L的酸性介质中，硅与钼酸铵生成硅钼杂多酸，用草-硫混酸分解磷、砷杂多酸，用抗坏血酸还原硅钼杂多酸为蓝色低价络合物，于分光光度计波长830 nm处测量其吸光度。

4.2试剂

 分析中除另有说明外，仅使用认可的分析纯试剂和符合GB/T6682规定的二级及以上蒸馏水或去离子水或纯度相当的水。

4.2.1 过氧化氢（30%）.

4.2.2 硝酸（1+2），优级纯。

4.2.3 硫酸（1+5），优级纯。

4.2.4 氨水（1+3），超纯。

4.2.5 抗坏血酸（50 g/L），用时配制。

4.2.6 草-硫混酸：1.0 g草酸（优级纯）溶于100 mL硫酸（4.2.3）中。

4.2.7 钼酸铵（50 g/L）：优级纯。

4.2.8 对硝基酚溶液（1 g/L）。

4.2.9 混合熔剂：称取2 g无水碳酸钠（优级纯）加1 g硼酸（优级纯），研匀

4.2.10 二氧化硅标准贮存溶液：称取0.1000 g二氧化硅（SiO2，纯度>99.9%，120℃烘干2 h），置于铂坩埚中，加入5 g无水碳酸钠（优级纯），于950℃~1000熔融至红色透明。稍冷后用热水浸出，冷却。移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 µg二氧化硅。

4.2.11 二氧化硅标准溶液：移取5.00 mL硅标准贮存溶液（4.2.10）置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含5 µg二氧化硅。

注：以上液体试剂均保存于塑料瓶中。

4.3仪器

 除非另有规定，所用容量瓶应符合GB/T 12806的规定，吸量管应符合GB/T12807和GB/T12808的规定。

4.3.1 电子天平：感量0.1 mg

4.3.2 分光光度计：按GB/T 7792对分光光度计性能的判断，所用分光光度计应达到下列要求：

a）在波长830 nm处测量吸光度时，光谱带宽应不大于10 nm，波长测量应精确至±2 nm；

b）用校准曲线最高浓度溶液测量10次吸光度，相对标准偏差不大于0.3%。

4.4试样

4.4.1氧化物试样于105 ℃烘2 h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量。

4.4.2 金属试样需去掉表面氧化层，取样后立即称量。

4.5分析步骤

4.5.1试料

按表1称取氧化物试样（4.4.1），精确至0. 0001 g。

按表2称取金属试样（4.4.2），精确至0. 0001 g。

表1 稀土氧化物称样量、定容体积、分取体积

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 二氧化硅含量范围/% | 试料量/ g | 定容体积/ mL | 分取试液体积/ mL |
| 0.0010~0.0050 | 1.0000 | 50.00 | 10.00 |
| >0.0050~0.020 | 0.5000 | 100.00 | 10.00 |
| >0.020~0.10 | 0.2000 | 100.00 | 10.00 |
| >0.10~0.20 | 0.2000 | 200.00 | 5.00 |

表2 稀土金属称样量、定容体积、稀释倍数及分取体积

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 二氧化硅含量范围/% | 试料量/ g | 定容体积/ mL | 稀释倍数 | 分取试液体/ mL |
| 0.0010~0.0050 | 2.0000 | 100 | \ | 10.00 |
| >0.0050~0.020 | 2.0000 | 200 | \ | 5.00 |
| >0.020~0.10 | 2.0000 | 100 | 10 | 10.00 |
| >0.10~0.20 | 2.0000 | 200 | 10 | 5.00 |

4.5.2测定次数

称取两份试料进行平行测定，取其平均值。

4.5.3空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4分析试液的制备

4.5.4.1 将（除二氧化铈外）试料（4.5.1）置于100 mL塑料杯中，加入10 mL硝酸（4.2.2），于沸水浴中或控温电热板上95℃加热至溶解完全，冷却。按4.5.1移入相应容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.5.4.2 将二氧化铈试料（4.5.1）置于100 mL塑料杯中，加入10 mL硝酸（4.2.2）及5 mL过氧化氢（4.2.1），于室温下放置5 min，于沸水浴中或控温电热板上95℃加热至溶解完全并蒸至溶液呈黄色，不再有小气泡出现，加入5 mL硝酸（4.2.2），冷却。按4.5.1移入相应容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.5.4.3 将稀土氧化物（除二氧化铈）试料（4.5.1）置于盛有3.00 g混合熔剂（4.2.9）的铂坩埚中，搅匀，以1.00 g混合熔剂（4.2.9）覆盖，盖上铂盖，于950℃~1000℃熔融15 min，中间取出摇动一次，取出冷却，将铂坩埚及铂盖置于聚四氟乙烯烧杯中，加10 mL水，20 mL硝酸（4.2.2），低温加热浸取，洗净坩埚，取出，于沸水浴中或控温电热板上95℃加热至溶解完全，冷却。按4.5.1移入相应容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.5.4.4 将二氧化铈试料（4.5.1）置于盛有3.00 g混合熔剂（4.2.9）的铂坩埚中，搅匀，以1.00 g混合熔剂（4.2.9）覆盖，盖上铂盖，于950℃-1000℃熔融15 min，中间取出摇动一次，取出冷却，将铂坩埚及铂盖置于聚四氟乙烯烧杯中，加10 mL水，20 mL硝酸（4.2.2），3滴~5滴过氧化氢（4.2.1），低温加热浸取，洗净钳祸，取出。加1 mL~2 mL过氧化氢（4.2.1）助溶，于沸水浴中或控温电热板上95℃加热至溶解完全并蒸至溶液呈黄色，不再有小气泡出现，加入5 mL硝酸（4.2.2），按4.5.1移入相应容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.5.4.5 按表1分取试液（4.5.4.1-4.5.4.2或4.5.4.3-4.5.4.4）于25 mL比色管中，加入1滴对硝基酚溶液（4.2.8），用氨水（4.2.4）调溶液至黄色，加入0.4 mL硫酸（4.2.3）,混匀。加入2.5 mL，钼酸铵溶液（4.2.7）,混匀。在不低于20℃的室温下放置15 min，加入5 mL草-硫混酸（4.2.6）,混匀。加入0.5 mL抗坏血酸（4.4.5），用水稀释至刻度，混匀，放置15 min。

4.5.4.6 移取部分溶液（4.5.4.5）于3 cm比色皿中，用空白试验溶液为参比（有色稀土离子试料用含有与被测溶液等浓度试料的空白溶液为参比），于分光光度计波长830 nm处测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的二氧化硅量。

4.5.5工作曲线的绘制

4.5.5.1 移取0 mL，0.40 mL，0.80 mL，1.20 mL，2.00 mL，3.00 mL，4.00 mL硅标准溶液（2.3.12），分别置于一组25 mL比色管中，用水（2.3.9）稀释至10 mL，以下按（4.5.4.5）进行。

4.5.5.2 移取部分溶液（4.5.5.1）于3 cm比色皿中，用试剂空白溶液为参比，于分光光度计波长830 nm处测量其吸光度。以二氧化硅量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

4.6分析结果的计算与表述

4.6.1按式（1）计算稀土氧化物中二氧化硅的质量分数，数值以%表示：

……………………………………（1）

式中：

— 自工作曲线上查得的二氧化硅量，单位为微克（µg）；

 — 试液总体积，单位为毫升（ mL）；

 — 试料的质量，单位为克（ g）；

 — 分取试液体积，单位为毫升（ mL）。

4.6.2 按式（2）计算稀土金属中硅的质量分数，数值以% 表示 ：

 ……………………………………（2）

式中：

— 由式（1）求得的二氧化硅的质量分数，%；

0.4675— 由二氧化硅量换算成硅量的系数。

4.7 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或外延法求得：

表3 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Si/% | 0.0018 | 0.013 | 0.10 | 0.20 |
| *r*/% | 0.0004 | 0.002 | 0.01 | 0.02 |

4.8 再现性

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4数据采用线性内插法或外延法求得：

表4 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Si/% | 0.0018 | 0.013 | 0.10 | 0.20 |
| R/% | 0.0005 | 0.003 | 0.01 | 0.02 |

5 方法2：电感耦合等离子体原子发射光谱法

5.1方法原理

试料用硝酸溶解，在稀酸介质中，直接以氩等离子体光源激发，采用基体匹配法进行光谱测定，计算试样中硅的含量。

5.2试剂

分析中除另有说明外，仅使用认可的分析纯试剂和符合GB/T 6682规定的二级及以上蒸馏水或去离子水或纯度相当的水。

5.2.1过氧化氢，优级纯30 %。

5.2.2硝酸（1+1），优级纯。

5.2.3二氧化硅标准贮存溶液：准确称取0.5000 g经120 ℃烘至恒重的二氧化硅[*w*（SiO2）≥99.9 %]，置于铂坩埚中加入5.0 g优级纯无水碳酸钠，于950 ℃~1000 ℃熔融至红色透明 。稍冷后于200 mL聚四氟乙烯烧杯中用热水浸取，加热至溶液澄清，冷却后移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg 二氧化硅。保存于塑料瓶中。

5.2.4二氧化硅标准溶液：移取10.00 mL硅标准贮存溶液（5.2.3）置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 µg 二氧化硅。保存于塑料瓶中。

5.2.5氧化镧基体溶液：称取25.000 g经950 ℃灼烧 1 h的氧化镧[*w*（La2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %，*w*（SiO2）＜0.0020 %或已知]，置于500 mL烧杯中，加入100 mL水，缓慢加入100 mL硝酸（5.2.2）低温加热至溶解完全，取下冷却至室温。溶液移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg氧化镧。

5.2.6氧化铈基体溶液：称取25.000 g经950 ℃灼烧1 h的氧化铈[*w*（CeO2/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %，*w*（SiO2）＜0.0020 %或已知]，置于500 mL烧杯中，加入100 mL水，缓慢加入100 mL硝酸（5.2.2），滴加过氧化氢（5.2.1）助溶。低温加热至溶解完全,并赶尽气泡，取下冷却至室温。溶液移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg氧化铈。

5.2.7氧化镨基体溶液：称取25.000 g经950 ℃灼烧1 h的氧化镨[*w*（Pr6O11/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %，*w*（SiO2）＜0.0020 %或已知]，置于500 mL烧杯中，加入100 mL水，缓慢加入100 mL硝酸（5.2.2）低温加热至溶解完全，取下冷却至室温。溶液移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg氧化镨。

5.2.8氧化钕基体溶液：称取25.000 g经950 ℃灼烧1 h的氧化钕[*w*（Nd2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5%，*w*（SiO2）＜0.0020 %或已知]，置于500 mL烧杯中，加入100 mL水，缓慢加入100 mL硝酸（5.2.2）低温加热至溶解完全，取下冷却至室温。溶液移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg氧化钕。

5.2.9氧化钐基体溶液：称取25.000 g经950 ℃灼烧1 h的氧化钐[*w*（Sm2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5%，*w*（SiO2）＜0.0020 %或已知]，置于500 mL烧杯中，加入100 mL水，缓慢加入100 mL硝酸（5.2.2）低温加热至溶解完全，取下冷却至室温。溶液移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg氧化钐。

5.2.10氧化铕基体溶液：称取25.000 g经950 ℃灼烧1 h的氧化铕[*w*（Eu2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5%，*w*（SiO2）＜0.0020 %或已知]，置于500 mL烧杯中，加入100 mL水，缓慢加入100 mL硝酸（5.2.2）低温加热至溶解完全，取下冷却至室温。溶液移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg氧化铕。

5.2.11氧化钆基体溶液：称取25.000 g经950 ℃灼烧1 h的氧化钆[*w*（ gd2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5%，*w*（SiO2）＜0.0020 %或已知]，置于500 mL烧杯中，加入100 mL水，缓慢加入100 mL硝酸（5.2.2）低温加热至溶解完全，取下冷却至室温。溶液移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg氧化钆。

5.2.12氧化铽基体溶液：称取25.000 g经950℃灼烧1 h的氧化铽[*w*（Tb4O7/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5%，*w*（SiO2）＜0.0020 %或已知]，置于500 mL烧杯中，加入100 mL水，缓慢加入100 mL硝酸（5.2.2），滴加过氧化氢（2.2.1）助溶。低温加热至溶解完全，并赶尽气泡，取下冷却至室温。溶液移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg氧化铽。

5.2.13氧化镝基体溶液：称取25.000 g经950 ℃灼烧1 h的氧化镝[*w*（Dy2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5%，*w*（SiO2）＜0.0020 %或已知]，置于500 mL烧杯中，加入100 mL水，缓慢加入100 mL硝酸（5.2.2）低温加热至溶解完全，取下冷却至室温。溶液移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg氧化镝。

5.2.14氧化钬基体溶液：称取25.000 g经950 ℃灼烧1 h的氧化钬[*w*（Ho2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5%，*w*（SiO2）＜0.0020 %或已知]，置于500 mL烧杯中，加入100 mL水，缓慢加入100 mL硝酸（5.2.2）低温加热至溶解完全，取下冷却至室温。溶液移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg氧化钬。

5.2.15氧化铒基体溶液：称取25.000 g经950 ℃灼烧1 h的氧化铒[*w*（Er2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5%，*w*（SiO2）＜0.0020 %或已知]，置于500 mL烧杯中，加入100 mL水，缓慢加入100 mL硝酸（5.2.2）低温加热至溶解完全，取下冷却至室温。溶液移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg氧化铒。

5.2.16氧化铥基体溶液：称取25.000 g经950 ℃灼烧1 h的氧化铥[*w*（Tm2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5%，*w*（SiO2）＜0.0020 %或已知]，置于500 mL烧杯中，加入100 mL水，缓慢加入100 mL硝酸（5.2.2）低温加热至溶解完全，取下冷却至室温。溶液移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg氧化铥。

5.2.17氧化镱基体溶液：称取25.000 g经950 ℃灼烧1 h的氧化镱[*w*（Yb2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5%，*w*（SiO2）＜0.0020 %或已知]，置于500 mL烧杯中，加入100 mL水，缓慢加入100 mL硝酸（5.2.2）低温加热至溶解完全，取下冷却至室温。溶液移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg氧化镱。

5.2.18氧化镥基体溶液：称取25.000 g经950 ℃灼烧1 h的氧化镥[*w*（Lu2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5%，*w*（SiO2）＜0.0020 %或已知]，置于500 mL烧杯中，加入100 mL水，缓慢加入100 mL硝酸（5.2.2），滴加过氧化氢（5.2.1）助溶。低温加热至溶解完全，并赶尽气泡，取下冷却至室温。溶液移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg氧化镥。

5.2.19氧化钇基体溶液：称取25.000 g经950 ℃灼烧1 h的氧化钇[*w*（Y2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5%，*w*（SiO2）＜0.0020 %或已知]，置于500 mL烧杯中，加入100 mL水，缓慢加入100 mL硝酸（5.2.2）低温加热至溶解完全，取下冷却至室温。溶液移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg氧化钇。

5.2.20氩气[φ（Ar）≥99.99 %]。

5.3仪器

5.3.1电感耦合等离子体发射光谱仪，分辨率小于0.006 nm（200 nm处）。

5.3.2光源：氩等离子体光源。

5.4试样

5.4.1氧化物试样于105 ℃烘1 h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量。

5.4.2金属试样应去掉表面氧化层，取样后立即称量。

5.5分析步骤

5.5.1试料

称取0.50 g氧化物试样（5.4.1），精确至0.0001 g；

称取金属试样（5.4.2）时，需结合表5中换算系数k折算0.50 g氧化物相应称样量, 精确至0.0001 g。

表5 换算系数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 试样种类 | 换算系数*k* | 试样种类 | 换算系数*k* |
| 镧 | 0.8526 | 镝 | 0.8713 |
| 铈 | 0.8141 | 钬 | 0.8730 |
| 镨 | 0.8277 | 铒 | 0.8745 |
| 钕 | 0.8573 | 铥 | 0.8756 |
| 钐 | 0.8624 | 镱 | 0.8782 |
| 铕 | 0.8636 | 镥 | 0.8794 |
| 钆 | 0.8676 | 钇 | 0.7874 |
| 铽 | 0.8502 | -- | -- |

5.5.2测定次数

称取两份试料进行平行测定，取其平均值。

5.5.3空白试验

随同试料做空白试验。

5.5.4分析试液的制备

按3.5.1准确称取试料于150 mL烧杯中，加水润湿，加入5 mL硝酸（5.2.2）及数滴过氧化氢（5.2.1），低温加热至试样完全溶解。冷却至室温后移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。待测。

5.5.5系列标准溶液的配制

5.5.5.1 分别移取二氧化硅标准溶液（5.2.4）0 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL于5个100 mL容量瓶中，加入1 mL硝酸（5.2.1），以水稀释至刻度，混匀，配制成工作曲线系列。该标准系列溶液中二氧化硅的质量浓度分别为0 µg/ mL、1.00 µg/ mL、5.00 µg/ mL、10.00 µg/ mL、20.00 µg/ mL。用于测定空白试液。

* + - 1. 5.5.5.2 根据所测试样种类，分别移取二氧化硅标准溶液（5.2.4）0 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL于5个已加入5 mg/ mL相应氧化物基体溶液（5.2.5~5.2.22）的100 mL容量瓶中，加入1 mL硝酸（5.2.2），以水稀释至刻度，混匀，配制成工作曲线系列。该标准系列溶液中二氧化硅的质量浓度分别为0 µg/ mL、1.00 µg/ mL、5.00 µg/ mL、10.00 µg/ mL、20.00 µg/ mL。用于测定待测试液。

5.6测定

5.6.1推荐分析线见表6。

表6 推荐分析线

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 基体元素 | 分析线/nm | 基体元素 | 分析线/nm |
| La | 251.611 | Dy | 212.412 |
| Ce | 251.611 | Ho | 251.611 |
| Pr | 251.611、212.412 | Er | 251.611 |
| Nd | 251.611 | Tm | 251.611、212.412 |
| Sm | 251.611 | Yb | 288.158、212.412 |
| Eu | 251.611 | Lu | 251.611 |
|  gd | 251.611 | Y | 251.611 |
| Tb | 250.690 | - | - |

5.6.2将空白试液（5.5.3）、分析试液（5.5.4）与系列标准溶液（5.5.5）同时进行氩等离子光谱测定。

5.7分析结果的计算与表述

5.7.1按式（3）计算稀土氧化物中二氧化硅的质量分数，数值以%表示：



……………………………………（3）

式中：

*ρ*——自工作曲线上查得的被测试液中二氧化硅的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/ mL）；

*ρ0*——自工作曲线上查得的空白试液中二氧化硅的的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/ mL）；

*V*——试液总体积，单位为毫升（ mL）；

*m*——试料的质量，单位为克（ g）。

5.7.2 按式（4）计算稀土金属中硅的质量分数，数值以% 表示 ：

 ……………………………………（4）

式中：

— 由式（3）求得的二氧化硅的质量分数，%；

0.4675— 由二氧化硅量换算成硅量的系数。

5.8 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7数据采用线性内插法或外延法求得：

表7 重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Si/% | 0.0077 | 0.011 | 0.028 | 0.051 | 0.097 | 0.22 |
| *r*/% | 0.0012 | 0.003 | 0.004 | 0.008 | 0.009 | 0.01 |

5.9 再现性

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8数据采用线性内插法或外延法求得：

表8 再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Si/% | 0.0077 | 0.011 | 0.028 | 0.051 | 0.099 | 0.22 |
| R/% | 0.0024 | 0.003 | 0.005 | 0.009 | 0.014 | 0.03 |

6 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。

附 录 A

（资料性）

方法1 精密度试验原始数据

方法1精密度数据是在2020年由多家实验室对稀土金属及其氧化物中硅量的多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稀土金属及其氧化物中硅量在重复性条件下独立测定7-11次。测量的原始数据见表A.1，结果单位为%。

表A.1 方法1硅钼蓝分光光度法精密度试验原始数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平数 | n |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | 1 | 0.0018 | 0.0019 | 0.0016 | 0.0016 | 0.0019 | 0.0018 | 0.0019 | 0.0018 | 0.0019 | 0.0018 | 0.0019 |
| 2 | 0.0130 | 0.0140 | 0.0130 | 0.0120 | 0.0130 | 0.0130 | 0.0120 | 0.0120 | 0.0140 | 0.0130 | 0.0130 |
| 3 | 0.102 | 0.099 | 0.103 | 0.103 | 0.098 | 0.100 | 0.098 | 0.099 | 0.103 | 0.098 | 0.103 |
| 4 | 0.193 | 0.201 | 0.199 | 0.198 | 0.195 | 0.198 | 0.206 | 0.202 | 0.194 | 0.191 | 0.200 |
| 2 | 1 | 0.0018 | 0.0019 | 0.0018 | 0.0019 | 0.0019 | 0.0018 | 0.0019 | 0.0019 | 0.0017 | 0.0016 | 0.0016 |
| 2 | 0.0130 | 0.0118 | 0.0141 | 0.0144 | 0.0122 | 0.0127 | 0.0140 | 0.0120 | 0.0145 | 0.0128 | 0.0124 |
| 3 | 0.101 | 0.103 | 0.102 | 0.105 | 0.102 | 0.103 | 0.104 | 0.102 | 0.103 | 0.106 | 0.103 |
| 4 | 0.203 | 0.194 | 0.202 | 0.208 | 0.203 | 0.210 | 0.205 | 0.199 | 0.201 | 0.204 | 0.201 |
| 3 | 1 | 0.0018 | 0.0018 | 0.0015 | 0.0017 | 0.0018 | 0.0019 | 0.0018 | 0.0019 | 0.0017 | 0.0018 | 0.0019 |
| 2 | 0.0120 | 0.0130 | 0.0150 | 0.0130 | 0.0140 | 0.0120 | 0.0130 | 0.0130 | 0.0120 | 0.0130 | 0.0120 |
| 3 | 0.099 | 0.104 | 0.098 | 0.102 | 0.101 | 0.103 | 0.102 | 0.102 | 0.103 | 0.103 | 0.102 |
| 4 | 0.205 | 0.195 | 0.201 | 0.204 | 0.197 | 0.196 | 0.194 | 0.201 | 0.205 | 0.198 | 0.197 |
| 4 | 1 | 0.0020 | 0.0018 | 0.0021 | 0.0021 | 0.002 | 0.0018 | 0.0020 | 0.0022 | 0.0020 | 0.0019 | 0.0021 |
| 2 | 0.0125 | 0.0132 | 0.0133 | 0.0131 | 0.0132 | 0.0120 | 0.0128 | 0.0126 | 0.0122 | 0.0120 | 0.0130 |
| 3 | 0.0997 | 0.1024 | 0.10012 | 0.0988 | 0.1017 | 0.1036 | 0.1025 | 0.1054 | 0.1018 | 0.1025 | 0.0994 |
| 4 | 0.198 | 0.202 | 0.200 | 0.199 | 0.202 | 0.204 | 0.203 | 0.205 | 0.202 | 0.203 | 0.199 |
| 5 | 1 | 0.0019 | 0.0018 | 0.0018 | 0.0019 | 0.0018 | 0.0019 | 0.0019 | 0.0018 | 0.0017 | 0.0018 | 0.0018 |
| 2 | 0.0120 | 0.0123 | 0.0122 | 0.0133 | 0.0118 | 0.0139 | 0.0128 | 0.0129 | 0.0126 | 0.0136 | 0.0131 |
| 3 | 0.097 | 0.097 | 0.104 | 0.0896 | 0.103 | 0.101 | 0.103 | 0.101 | 0.0836 | 0.102 | 0.0973 |
| 4 | 0.198 | 0.195 | 0.196 | 0.203 | 0.195 | 0.192 | 0.199 | 0.196 | 0.202 | 0.196 | 0.190 |
| 6 | 1 | 0.0018 | 0.0017 | 0.0019 | 0.0018 | 0.0017 | 0.0018 | 0.002 | \ | \ | \ | \ |
| 2 | 0.0120 | 0.0130 | 0.0130 | 0.0120 | 0.0120 | 0.0130 | 0.0140 | \ | \ | \ | \ |
| 3 | 0.105 | 0.110 | 0.110 | 0.100 | 0.096 | 0.098 | 0.101 | \ | \ | \ | \ |
| 4 | 0.204 | 0.206 | 0.206 | 0.194 | 0.202 | 0.204 | 0.199 | \ | \ | \ | \ |
| 7 | 1 | 0.0016 | 0.0017 | 0.0017 | 0.0016 | 0.0015 | 0.0018 | 0.0018 | 0.0017 | 0.0016 | 0.0016 | 0.0019 |
| 2 | 0.0120 | 0.0130 | 0.0120 | 0.0130 | 0.0120 | 0.0120 | 0.0130 | 0.0130 | 0.0140 | 0.0120 | 0.0130 |
| 3 | 0.103 | 0.103 | 0.102 | 0.100 | 0.099 | 0.105 | 0.102 | 0.103 | 0.102 | 0.103 | 0.099 |
| 4 | 0.202 | 0.193 | 0.206 | 0.204 | 0.195 | 0.198 | 0.192 | 0.201 | 0.201 | 0.198 | 0.193 |
| 8 | 1 | 0.0018 | 0.0014 | 0.0016 | 0.0015 | 0.0017 | 0.0016 | 0.0015 | 0.0016 | 0.0016 | 0.0016 | 0.0015 |
| 2 | 0.0100 | 0.0110 | 0.0120 | 0.0110 | 0.0110 | 0.0100 | 0.0120 | 0.0120 | 0.0110 | 0.0120 | 0.0120 |
| 3 | 0.102 | 0.101 | 0.099 | 0.099 | 0.111 | 0.109 | 0.102 | 0.100 | 0.102 | 0.112 | 0.101 |
| 4 | 0.206 | 0.199 | 0.203 | 0.197 | 0.198 | 0.200 | 0.199 | 0.201 | 0.195 | 0.201 | 0.202 |

附 录 B

（资料性）

方法2 精密度试验原始数据

方法2精密度数据是在2020年由多家实验室对稀土金属及其氧化物中硅量的多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稀土金属及其氧化物中硅量在重复性条件下独立测定11次。测量的原始数据见表B.1，结果单位为%。

表**B.1** 方法2电感耦合等离子体原子发射光谱法

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平数 | n |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | 1 | 0.00786 | 0.00780 | 0.00808 | 0.00825 | 0.00745 | 0.00783 | 0.00721 | 0.00714 | 0.00842 | 0.00739 | 0.00760 |
| 2 | 0.0113 | 0.00971 | 0.0107 | 0.0113 | 0.0112 | 0.0107 | 0.0112 | 0.0118 | 0.0103 | 0.00960 | 0.00928 |
| 3 | 0.0283 | 0.0281 | 0.0286 | 0.0273 | 0.0278 | 0.0280 | 0.0285 | 0.0281 | 0.0285 | 0.0269 | 0.0277 |
| 4 | 0.108 | 0.105 | 0.108 | 0.108 | 0.111 | 0.112 | 0.113 | 0.112 | 0.106 | 0.107 | 0.108 |
| 5 | 0.209 | 0.208 | 0.207 | 0.208 | 0.213 | 0.207 | 0.208 | 0.210 | 0.202 | 0.204 | 0.203 |
| 6 | 0.213 | 0.209 | 0.212 | 0.214 | 0.215 | 0.213 | 0.215 | 0.216 | 0.212 | 0.208 | 0.215 |
| 2 | 1 | 0.00717 | 0.00685 | 0.00649 | 0.00658 | 0.00669 | 0.00692 | 0.00736 | 0.00716 | 0.00739 | 0.00715 | 0.00670 |
| 2 | 0.0106 | 0.0105 | 0.0107 | 0.0107 | 0.0108 | 0.0109 | 0.0113 | 0.0108 | 0.0115 | 0.0114 | 0.0126 |
| 3 | 0.0302 |  0.0298 | 0.0296 |  0.0300 | 0.0300 | 0.0299 |  0.0295 | 0.0302 | 0.0299 | 0.0295 | 0.0306 |
| 4 | 0.108 | 0.109 | 0.107 | 0.109 | 0.108 | 0.108 | 0.107 | 0.108 | 0.108 | 0.109 | 0.108 |
| 5 | 0.213 | 0.214 | 0.212 | 0.214 | 0.214 | 0.212 | 0.212 | 0.215 | 0.215 | 0.213 | 0.213 |
| 6 | 0.217 | 0.221 | 0.220 | 0.221 | 0.220 | 0.220 | 0.220 | 0.220 | 0.220 | 0.221 | 0.219 |
| 3 | 1 | 0.0081 | 0.0083 | 0.0085 | 0.0085 | 0.0083 | 0.0083 | 0.0085 | 0.0085 | 0.0080 | 0.0081 | 0.0082 |
| 2 | 0.0110 | 0.0106 | 0.0108 | 0.0110 | 0.0106 | 0.0106 | 0.0107 | 0.0106 | 0.0104 | 0.0106 | 0.0112 |
| 3 | 0.0298 | 0.0303 | 0.0312 | 0.0305 | 0.0303 | 0.0304 | 0.0306 | 0.0308 | 0.0297 | 0.0298 | 0.0301 |
| 4 | 0.110 | 0.112 | 0.112 | 0.113 | 0.113 | 0.113 | 0.114 | 0.114 | 0.110 | 0.111 | 0.111 |
| 5 | 0.209 | 0.209 | 0.211 | 0.211 | 0.211 | 0.211 | 0.212 | 0.214 | 0.210 | 0.210 | 0.211 |
| 6 | 0.212 | 0.210 | 0.211 | 0.211 | 0.211 | 0.210 | 0.211 | 0.210 | 0.211 | 0.210 | 0.211 |
| 4 | 1 | 0.00737 | 0.00740 | 0.00762 | 0.00747 | 0.00773 | 0.00789 | 0.00753 | 0.00782 | 0.00770 | 0.00775 | 0.00780 |
| 2 | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / |
| 3 | 0.0279 | 0.0279 | 0.0281 | 0.0282 | 0.0279 | 0.0278 | 0.0276 | 0.0273 | 0.0275 | 0.0282 | 0.0272 |
| 4 | 0.106 | 0.109 | 0.105 | 0.107 | 0.109 | 0.111 | 0.112 | 0.105 | 0.105 | 0.109 | 0.108 |
| 5 | 0.207 | 0.210 | 0.206 | 0.202 | 0.204 | 0.206 | 0.210 | 0.203 | 0.202 | 0.207 | 0.209 |
| 6 | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / |
| 5 | 1 | 0.00712 | 0.00708 | 0.00811 | 0.00812 | 0.00764 | 0.00764 | 0.00779 | 0.00785 | 0.00785 | 0.00763 | 0.00778 |
| 2 | 0.0105 | 0.0104 | 0.0100 | 0.0105 | 0.0104 | 0.0105 | 0.0100 | 0.0100 | 0.0101 | 0.0101 | 0.0102 |
| 3 | 0.0265 | 0.0260 | 0.0270 | 0.0264 | 0.0265 | 0.0261 | 0.0260 | 0.0262 | 0.0263 | 0.0262 | 0.0267 |
| 4 | 0.116 | 0.112 | 0.114 | 0.114 | 0.114 | 0.112 | 0.115 | 0.114 | 0.111 | 0.108 | 0.109 |
|  | 5 | 0.214 | 0.213 | 0.216 | 0.215 | 0.211 | 0.212 | 0.215 | 0.211 | 0.214 | 0.212 | 0.212 |
|  | 6 | 0.213 | 0.220 | 0.212 | 0.224 | 0.223 | 0.222 | 0.219 | 0.216 | 0.217 | 0.225 | 0.223 |
| 6 | 1 | 0.0087 | 0.0091 | 0.0100 | 0.0093 | 0.0097 | 0.0086 | 0.00089 | 0.0086 | 0.0090 | 0.0093 | 0.0093 |
| 2 | 0.0123 | 0.0121 | 0.0128 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0128 | 0.0125 | 0.0127 | 0.0122 | 0.0125 | 0.0122 |
| 3 | 0.0262 | 0.0261 | 0.0264 | 0.0263 | 0.0260 | 0.0262 | 0.0261 | 0.0261 | 0.0262 | 0.0264 | 0.0261 |
| 4 | 0.115 | 0.115 | 0.0115 | 0.115 | 0.115 | 0.114 | 0.115 | 0.115 | 0.114 | 0.115 | 0.115 |
| 5 | 0.221 | 0.221 | 0.221 | 0.221 | 0.221 | 0.221 | 0.221 | 0.221 | 0.221 | 0.221 | 0.221 |
| 6 | 0.232 | 0.235 | 0.233 | 0.234 | 0.233 | 0.234 | 0.235 | 0.234 | 0.234 | 0.234 | 0.233 |
| 7 | 1 | 0.00640 | 0.00643 | 0.00616 | 0.00641 | 0.00647 | 0.00631 | 0.00627 | 0.00622 | 0.00661 | 0.00643 | 0.00649 |
| 2 | 0.0111 | 0.0112 | 0.0111 | 0.0109 | 0.0111 | 0.0105 | 0.0110 | 0.0109 | 0.0107 | 0.0110 | 0.0105 |
| 3 | 0.0287 | 0.0279 | 0.0276 | 0.0272 | 0.0286 | 0.0280 | 0.0278 | 0.0280 | 0.0280 | 0.0273 | 0.0279 |
| 4 | 0.108 | 0.110 | 0.110 | 0.108 | 0.113 | 0.108 | 0.108 | 0.112 | 0.107 | 0.109 | 0.112 |
| 5 | 0.209 | 0.207 | 0.207 | 0.207 | 0.204 | 0.211 | 0.208 | 0.212 | 0.207 | 0.211 | 0.210 |
| 6 | 0.222 | 0.217 | 0.217 | 0.224 | 0.214 | 0.220 | 0.218 | 0.219 | 0.213 | 0.211 | 0.214 |

**注：水平4、5为稀土氧化物中二氧化硅的质量分数（%），换算成硅的质量分数后为0.051 %、0.099 %。**