

中华人民共和国国家市场监督管理总局

中国国家标准化管理委员会

202X-XX-XX实施

202X-XX-XX发布

离子型稀土矿混合稀土氧化物

化学分析方法

第4部分：三氧化二铁含量的测定

电感耦合等离子体发射光谱法

Chemical analysis methods of mixed rare earth oxide of ion-absorption

rare earth ore—

Part 4：Determination of iron trioxide content—Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

(送审稿)

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

CCS H 14

CCSc

GB/T 18882.4—202X

发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是GB/T 18882《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法》的第4部分。GB/T 18882已经发布了以下部分：

——第1部分：十五个稀土元素氧化物配分量的测定；

——第2部分：三氧化二铝量的测定；

——第3部分：二氧化硅含量的测定；

——第4部分：三氧化二铁含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法。

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专利的责任。

本文件由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口。

本文件起草单位：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、赣州有色冶金研究所有限公司、国瑞科创稀土功能材料（赣州）有限公司、国合通用测试评价认证股份公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、江西理工大学、赣州稀土友利科技开发有限公司。

本文件主要起草人： 王金凤、王宝华、黄荣兴、温斌、曾雪花、江媛、赖旺、王伟生、刘鹏宇、李淑萍、刘和连、胡巍钟、张春兰、刘为振、杨复光、孙浩然、叶信宇。

引 言

离子型稀土矿是我国特有的优势矿产，离子型稀土资源富含中、重稀土元素，是技术产业发展中不可或缺的必要战略资源，是发光材料、高性能磁性材料、激光材料、磁致冷材料、光导纤维、陶瓷材料、磁致伸缩材料的主要成分，在有色金属中添加中、重稀土可以制成高性能有色金属、有色金属合成材料。我国开发南方离子型稀土资源已有三十余年的历史，离子型稀土的生产和应用快速发展，从矿山提取、冶炼到应用形成了较完整的工业生产体系。GB/T 18882旨在通过实验研究建立一套完整、切实可行、且适应于离子型稀土矿混合稀土氧化物产品生产和贸易需求的化学成分分析的方法标准。

根据检测对象和检测手段的不同，GB/T 18882拟由4个部分组成。

——第1部分：十五个稀土元素氧化物配分量的测定；

——第2部分：三氧化二铝量的测定；

——第3部分：二氧化硅含量的测定；

——第4部分：三氧化二铁含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法。

上述各个部分标准通过明确适用范围、规范试剂、材料、试验设备和步骤，并经多家实验室反复的试验和验证给出精密度数据，为离子型稀土矿品质核查建立严谨、规范的标准化工作基础。

本文件采用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES），通过近似基体匹配的方式，实现对离子型稀土矿混合稀土氧化物、碳酸盐、草酸盐和氯化稀土料液中三氧化二铁含量的测定。在条件试验中考虑了样品均匀性、样品消解酸选择、谱线的选择、共存离子的干扰情况及基体配分的变化对测定的影响等，试验确定了测定三氧化二铁含量的最佳条件，该方法具有操作简便、精密度和准确度高等优点。

本文件的精密度数据是在2023年，由8家实验室对6个不同三氧化二铁含量水平样品进行协同试验确定的，共同试验数据按GB/T 6379.2《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》进行统计分析。

离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法

第4部分：三氧化二铁含量的测定

电感耦合等离子体发射光谱法

1. 范围

本文件描述了离子型稀土矿混合稀土氧化物、碳酸盐、草酸盐中三氧化二铁含量的测定方法。

本部分适用于离子型稀土矿混合稀土氧化物、碳酸盐、草酸盐中三氧化二铁含量的测定。测定范围（质量分数）：0.010%～1.80%。

1. 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 8170　数值修约规则与极限数值的表示和判定

JJG 768 发射光谱仪 检定规程

1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

1. 方法提要

试样经盐酸、氢氟酸分解，高氯酸冒尽烟后，用盐酸溶解至清亮，采用近似基体匹配法校正基体对测定的影响，直接以氩等离子体光源激发，进行光谱测定。

5　试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上试剂和符合实验室GB/T 6682规定的三级水。优先使用有证标准溶液。

5.1　过氧化氢[*ω*（H2O2）≥30%]。

5.2 氢氟酸（*ρ=*1.13 g/mL）。

5.3　高氯酸（*ρ=*1.67 g/mL）。

5.4　硝酸（*ρ=*1.42 g/mL）。

5.5 盐酸（1+1）。

5.6　三氧化二铁标准贮存溶液：准确称取1.000 0 g经105 ℃干燥至恒重的三氧化二铁［*ω*（Fe2O3）≥99.99%］于250 mL烧杯中，加20 mL盐酸（5.5），加入5 mL过氧化氢（5.1），低温加热分解至清亮，冷却至室温，移入1000 mL容量瓶中用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg三氧化二铁。

5.7　三氧化二铁标准溶液：移取三氧化二铁标准贮存溶液（5.6）10.00 mL于100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（5.5）以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 μg三氧化二铁。

5.8　混合稀土氧化物标准贮存溶液：按表1称取除氧化铈和氧化铽外的各单一稀土氧化物［*ω*（REO）≥99.5%，稀土相对纯度≥99.99%，*ω*（Fe2O3）＜0.0001%］于同一300 mL烧杯中，用少量水润湿、加入80 mL盐酸（5.5），低温加热分解至清亮，取下冷却至室温；按表1称取氧化铈和氧化铽［*ω*（REO）≥99.5%，稀土相对纯度≥99.99%，*ω*（Fe2O3）＜0.0001%］于同一100 mL烧杯中，用少量水润湿、加入5 mL硝酸（5.4），加入2 mL过氧化氢（5.1），低温加热分解至清亮，取下冷却至室温；将两组溶液移入同一1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此标准溶液1 mL含10 mg混合稀土氧化物。

表1 混合稀土氧化物标准贮存溶液称样量

 单位为毫克

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧化物 | 氧化镧 | 氧化铈 | 氧化镨 | 氧化钕 | 氧化钐 | 氧化铕  | 氧化钆 | 氧化铽 |
| 称样量 | 2000 | 300 | 500 | 2000 | 500 | 100 | 500 | 100 |
| 氧化物 | 氧化镝 | 氧化钬 | 氧化铒 | 氧化铥3 | 氧化镱 | 氧化镥 | 氧化钇 | 合计 |
| 称样量 | 500 | 50 | 300 | 50 | 300 | 50 | 2750 | 10 000 |

* 1. 氩气（体积分数≥99.99%）。

6　仪器设备

6.1 电子天平：分度值0.1 mg。

6.2 电感耦合等离子体发射光谱仪。

在仪器正常工作状态下，满足JJG 768中要求的技术指标均可使用。

7　样品

7.1 离子型稀土矿混合稀土氧化物样品应在105 ℃~110 ℃烘2 h，置于干燥器中冷却至室温，研磨均匀并通过0.074 mm筛，立即称量。

7.2 离子型稀土矿混合草酸盐、混合稀土碳酸盐样品经950 ℃灼烧至恒重后，置于干燥器中冷却至室温，研磨均匀并通过0.074 mm筛，立即称量。

8　试验步骤

8.1　试料

称取0.25 g试样（7.1、7.2），精确至0.0001 g。

8.2　平行试验

称取两份试样，进行平行测定，取其平均值。

8.3　空白试验

随同试料做空白试验。

8.4　分析试液的制备

将试料（8.1）置于聚四氟乙烯烧杯中，加5 mL盐酸（5.5），加入1 mL过氧化氢（5.1），低温加热分解3 min，加入5 mL氢氟酸（5.2）继续分解5 min，加入8 mL高氯酸（5.3）冒烟并蒸至近干，取下稍冷后加入5 mL盐酸（5.5），滴加3~5滴过氧化氢（5.1），加热溶解至清亮，取下冷却至室温，移入250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

8.5　系列标准溶液的配制

8.5.1 空白试验用系列标准溶液的配制

按表2准确移取相应的三氧化二铁标准溶液（5.7）于4个100mL容量瓶中，加入5 mL盐酸（5.5），用水稀释至刻度，混匀。此标准系列溶液每1 mL含0 μg、0.10 μg、0.25 μg、0.50 μg的三氧化二铁。

表2 空白试验用系列标准溶液移取体积

 单位为毫升

|  |  |
| --- | --- |
| 标液标号 | 三氧化二铁标准溶液（5.7） |
| 1 | 0 |
| 2 | 0.10 |
| 3 | 0.25 |
| 4 | 0.50 |

8.5.2 分析试验用系列标准溶液的配制

按表3准确移取相应的混合稀土氧化物标准贮存溶液（5.8）、三氧化二铁标准溶液（5.7）和三氧化二铁标准贮存溶液（5.6）于7个100 mL容量瓶中，加入5 mL盐酸（5.5），用水稀释至刻度，混匀。此标准系列溶液每1.00 mL含0 μg、0.10 μg、0.50 μg、2.00 μg、5.00 μg、10.00 μg、20.00 μg的三氧化二铁。

表3 分析试验用系列标准溶液移取体积

 单位为毫升

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标液编号 | 混合稀土氧化物标准贮存溶液（5.8） | 三氧化二铁标准溶液（5.7） | 三氧化二铁标准贮存溶液（5.6） |
| 1 | 10.00 | 0 | — |
| 2 | 10.00 | 0.10 | — |
| 3 | 10.00 | 0.50 | — |
| 4 | 10.00 | 2.00 | — |
| 5 | 10.00 | 5.00 | — |
| 6 | 10.00 | — | 1.00 |
| 7 | 10.00 | — | 2.00 |

8.6 标准曲线的绘制与测定

8.6.1 推荐分析谱线

推荐分析谱线波长见表4。

表4 推荐分析谱线波长

单位为纳米

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 波长 |
| Fe | 239.562、259.940 |

8.6.2 空白试验用标准曲线的绘制

在选定仪器工作条件下，将系列标准溶液（8.5.1）用选定的分析谱线进行氩等离子体光谱测定，以待测元素光信号强度为纵坐标，系列标准溶液质量浓度为横坐标，绘制工作曲线，线性相关系数应不少于0.999 5。

8.6.3 空白试液的测定

在工作曲线（8.6.2）符合测定的要求后，将空白试验（8.3）用的溶液用选定的分析谱线进行氩等离子体光谱测定。仪器根据工作曲线，自动进行数据处理，计算并输出空白试液中待测元素的质量浓度。

8.6.4 分析试验用标准曲线的绘制

在选定仪器工作条件下，将系列标准溶液（8.5.2）用选定的分析谱线进行氩等离子体光谱测定，以待测元素光信号强度为纵坐标，系列标准溶液质量浓度为横坐标，绘制工作曲线，线性相关系数应不少于0.999 5。

8.6.5 分析试液的测定

 在标准曲线（8.6.4）符合测定的要求后，将分析试液（8.4）用选定的分析谱线进行氩等离子体光谱测定。仪器根据标准曲线，自动进行数据处理，计算并输出分析试液中待测元素的质量浓度。

9　试验数据处理

离子型稀土矿混合稀土氧化物、混合稀土草酸盐、混合稀土碳酸盐中对应测量基础状态（烘后或烧后）试样中的三氧化二铁含量，三氧化二铁含量以质量分数（*ω）*计，按公式（1）计算：

…………………（1）

式中：

*ρ1*——自工作曲线上查得的或计算机输出的分析试液（8.4）中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*ρ0*——自工作曲线上查得的或计算机输出的空白试验（8.3）溶液中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V1*——分析试液（8.4）的体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试料的质量，单位为克（g）。

当结果小于1.00 %时保留两位有效数字，当结果大于等于1.00 %时保留三位有效数字，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

10　精密度

10.1　重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的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或外延法求得。

表5　重复性限(*r*)

|  |  |
| --- | --- |
| 三氧化二铁的质量分数% | 重复性限(*r*)% |
| 0.012 | 0.001 |
| 0.027 | 0.003 |
| 0.12 | 0.01 |
| 0.57 | 0.02 |
| 1.07 | 0.03 |
| 1.69 | 0.08 |
| 注1：重复性限（r）为2.8×Sr，Sr为重复性限标准偏差。注2：三氧化二铁重复性限方程：Y=0.0462X+0.0024。 |

10.2　再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的的绝对差值不大于再现性限（*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或外延法求得。

表6　再现性限（*R*）

|  |  |
| --- | --- |
| 三氧化二铁的质量分数% | 再现性限(*R*)% |
| 0.012 | 0.003 |
| 0.027 | 0.004 |
| 0.12 | 0.01 |
| 0.57 | 0.04 |
| 1.07 | 0.05 |
| 1.69 | 0.11 |
| 注1：再现性限（R）为2.8×SR，SR为再现性限标准偏差。注2：三氧化二铁再现性限方程：Y=0.0638X+0.0025。 |