

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

稀土金属及其氧化物中非稀土杂质

化学分析方法

第21部分：稀土氧化物中硫酸根含量的测定

Chemical analysis methods for non-rare earth impurity of rare earth metals and their oxides—

Part 21：Determination of sulfate radical content in rare earth oxides

(预审稿)

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

CCS H 14

CCSc

GB/T 12690.21—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 12690.21《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法》的第21部分。GB/T 12690已经发布了以下部分：

——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：稀土氧化物中水份量的测定 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；

——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、铀量的测定 电感耦合等离子体质谱法；

——第13部分：钨、钼量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法；

——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；

——第20部分：稀土氧化物中微量和痕量氟、氯的测定 离子色谱法；

——第21部分：稀土氧化物中硫酸根含量的测定。

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、包头稀土研究院、国合通用测试评价认证股份有限公司、四川省乐山锐丰冶金有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、赣州晨光稀土新材料有限公司、包头华美稀土高科有限公司、定南大华新材料资源有限公司、四川江铜稀土有限责任公司、包头市京瑞新材料有限公司、赣州稀土友利科技开发有限公司

本文件主要起草人：

引 言

在稀土产品化学成分分析领域，我国已经建立了针对稀土总量、非稀土杂质、稀土杂质等检测的较为全面的标准体系。本系列标准GB/T 12690《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法》以原标准GB/T 12690.12～26—1990《稀土金属及其氧化物化学分析方法》为基础，合并了GB/T 8762.3—1988《荧光级氧化钇中酸溶性二氧化硅量测定 钼蓝分光光度法》、GB/T 8762.4—1988《荧光级氧化钇中氧化铁、氧化铅、氧化镍和氧化铜量测定 发射光谱法》、GB/T 8762.6—1988《荧光级氧化铕中氧化铅、氧化镍、氧化铁和氧化铜量测定 发射光谱法》、GB/T 11074.3～7—1989《氧化钐化学分析方法》等标准，最后形成对所有稀土金属及其氧化物中非稀土杂质的综合分析标准。经整合后的系列方法标准引用了先进的检测方法，并基本覆盖了全部稀土金属及其稀土氧化物基体，为稀土金属及其氧化物中非稀土杂质含量的测定提供了快捷、准确的方法规范，具有良好的操作性。

根据检测对象、检测方法的不同以及各稀土金属与稀土氧化物基体的差异等，GB/T 12690由21个部分构成：

——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；

——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、铀含量的测定 电感耦合等离子体质谱法；

——第13部分：钼、钨量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法；

——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；

——第20部分：稀土氧化物中微量和痕量氟、氯的测定 离子色谱法；

——第21部分：稀土氧化物中硫酸根含量的测定。

上述各个部分标准按稀土金属及其氧化物生产与贸易中常规的检测元素依次设立，各部分包括一种或多种检测方法，分别明确适用范围、试剂材料与试验设备的选择，规范试验步骤，并经过多家实验室多次试验和验证给出精密度数据，为稀土金属及其氧化物品质核查建立严谨、规范的标准化工作基础。

本文件编制过程中，考虑了不同的因素对测定的影响，选择了合适的条件，从而确定了测定硫酸根含量的最佳条件，该方法具有操作简便快捷、精密度和准确度高的优点。

本文件的精密度数据是在2023年，分别由7家实验室对5个不同硫酸根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。

稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法

第21部分：稀土氧化物中硫酸根含量的测定

1. 范围

本文件描述了稀土氧化物和离子型稀土矿混合稀土氧化物中硫酸根含量的测定方法。

本部分适用于稀土氧化物和离子型稀土矿混合稀土氧化物中硫酸根含量的测定。包含：比浊法（方法1）和重量法（方法2）。比浊法（方法1）适用于稀土氧化物和离子型稀土矿混合稀土氧化物中硫酸根含量的测定，测定范围（质量分数）见表1；重量法（方法2）适用于离子型稀土矿混合稀土氧化物中硫酸根含量的测定，测定范围（质量分数）： 0.40%～5.0%。

表1 方法1测定范围

|  |  |
| --- | --- |
| 试样 | 测定范围  % |
| 稀土氧化物 | 0.010~0.20% |
| 离子型稀土矿混合稀土氧化物 | 0.10~0.50 |

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

1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

1. 比浊法（方法1）

4.1 方法提要

试样经酸溶解后，加入过量的氢氧化钠溶液，形成氢氧化稀土沉淀，过滤，使硫酸根与稀土分离。用盐酸调节酸度至pH1.5～2.0，在稳定剂存在的条件下，加入氯化钡，硫酸根与钡形成硫酸钡悬浊液，于分光光度计400 nm处测量其吸光度。

当本标准的两个方法测定范围出现重叠时，以方法1作为仲裁方法。

4.2　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。

4.2.1　过氧化氢[*ω*（H2O2）≥30%]。

4.2.2　高氯酸（*ρ=*1.67 g/mL）。

4.2.3 无水乙醇。

4.2.4　硝酸（1+1）。

4.2.5 盐酸（1+1）。

4.2.6　盐酸（1+19）。

4.2.7　氢氧化钠溶液（300 g/L）。

4.2.8　对硝基苯酚指示剂（1 g/L）。

4.2.9 聚乙烯醇溶液（5 g/L)：称取5 g聚乙烯醇置于500 mL烧杯中，加300 mL左右水，于电炉上边搅拌边加热，直至聚乙烯醇完全溶解，取下，冷却至室温后，移入1000 mL容量瓶中，用水定容，混匀。

4.2.10 氯化钡溶液（250 g/L），用时现配。

4.2.11 硫酸根标准贮存溶液：准确称取1.4786 g经105 ℃干燥至恒重，并冷却至室温的基准无水硫酸钠［*ω*＞99.9%］于250 mL烧杯中，加水溶解至清亮，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硫酸根。

4.2.12 硫酸根标准溶液：移取硫酸根标准贮存溶液（4.2.11）10.00 mL于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 μg硫酸根。

4.2.13 试剂空白溶液：移取20 mL盐酸（4.2.4）于聚四氟乙烯烧杯中，于电热板上低温加热，取下，加入30 mL氢氧化钠溶液（4.2.6），混匀，冷却至室温，将溶液移入100 mL容量瓶中，用水定容，混匀。

4.3　仪器设备

4.3.1 电子天平：分度值0.1 mg。

4.3.2 分光光度计。

4.4　样品

样品应在105 ℃~110 ℃烘1 h，置于干燥器中冷却至室温，立即称量。

4.5　试验步骤

4.5.1　试料

按表2称取样品，精确至0.0001g。

表2 称样量

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 试料 | 硫酸根的质量分数  % | 试料量  g |
| 稀土氧化物 | 0.010~0.10 | 2.00 |
| >0.10~0.20 | 1.00 |
| 离子型稀土矿混合稀土氧化物 | >0.10~0.50 | 0.50 |

4.5.2　测定次数

称取两份试样，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 稀土氧化物（除氧化铈外）和离子型稀土矿混合稀土氧化物试料的溶解：将试料置于聚四氟乙烯烧杯中，加20 mL盐酸（4.2.5），低温加热溶解至清，加入30 mL的氢氧化钠溶液（4.2.7），混匀，冷却至室温，将溶液移入100 mL容量瓶中，用纯水定容，混匀，用慢速定量滤纸过滤。

4.5.4.2 氧化铈试料的溶解：将试料置于聚四氟乙烯烧杯中，加20 mL硝酸（4.2.4）和5 mL过氧化氢（4.2.1），低温加热溶解至清后，加入5 mL高氯酸（4.2.2）赶至近干，加入10 mL盐酸（4.2.5），低温加热溶解至清。加入30 mL的氢氧化钠溶液（4.2.7），混匀，冷却至室温，将溶液移入100 mL容量瓶中，用纯水定容，混匀，用慢速定量滤纸过滤。

4.5.5 测定

移取10.00 mL试液（4.5.4）置于25 mL比色管中，加1滴对硝基酚指示剂（4.2.8），用盐酸（4.2.5）调至黄色刚消失，摇匀，加1.0 mL盐酸（4.2.6）、2.5 mL聚乙烯醇溶液（4.2.9）、2 mL无水乙醇（4.2.3），每加一种试剂需摇匀，放置1 min，加3 mL氯化钡溶液（4.2.10），用水稀释至刻度，混匀，放置10 min。移取制备好的试液于3 cm比色皿中，以水为参比，于分光光度计波长400 nm处测量其吸光度，并减去试剂空白的吸光度，再以吸光度从工作曲线上查出相应的硫酸根含量。

4.5.6 工作曲线的绘制与测定

移取10 mL试剂空白溶液（4.2.13）于6个25 mL比色管中，再依次移取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL硫酸根标准溶液（4.2.12），加1滴对硝基酚指示剂（4.2.8），用盐酸（4.2.5）调至黄色刚消失，摇匀，加1.0 mL盐酸（4.2.6）、2.5 mL聚乙烯醇溶液（4.2.9）、2 mL无水乙醇（4.2.3），每加一种试剂需混匀，放置1 min，加3 mL氯化钡溶液（4.2.10)，用水稀释至刻度，混匀，放置10 min。移取试液于3 cm比色皿中，以水为参比，于分光光度计波长400 nm处测量其吸光度，并减去试剂空白的吸光度。以硫酸根量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线，线性相关系数应不少于0.999。

4.6　试验数据处理

硫酸根的含量以质量分数*ω*1计，按公式（1）计算：

…………………（1）

式中：

m1——自工作曲线上查得的硫酸根含量，单位为微克（μg）；

*V*——试料溶液总体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试料的质量，单位为克（g）。

*V1*——分取试料溶液的体积，单位为毫升（mL）。

结果保留两位有效数字，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

4.7　精密度

4.7.1　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3数据采用线性内插法或外延法求得。

表3　重复性限(*r*)

|  |  |
| --- | --- |
| 硫酸根的质量分数  % | 重复性限(*r*)  % |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

4.7.2　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4数据采用线性内插法或外延法求得。

表4　再现性限（*R*）

|  |  |
| --- | --- |
| 硫酸根的质量分数  % | 再现性限（*R*）  % |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

5 重量法（方法2）

5.1 方法提要

试料经酸溶解，稀释后在pH为2左右的酸性条件下，使用氯化钡试剂沉淀硫酸根，经过滤，洗涤后于800 ℃灼烧恒重，计算转换硫酸钡重量为稀土氧化物中硫酸根含量。

5.2 试剂材料

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/T6682规定的三级水。优先使用有证标准溶液。

5.2.1 硝酸（*ρ*=1.42 g/mL）。

5.2.2 盐酸（*ρ*=1.19 g/mL）。

5.2.3 氢氟酸（*ρ*=1.13 g/mL）。

5.2.4 高氯酸（*ρ*=1.67 g/mL）。

5.2.5 过氧化氢[*ω*（H2O2）≥30%]。

5.2.6 氯化钡。

5.2.7 氯化钡-盐酸洗液：称取1 g氯化钡用盐酸溶液(1+99)溶解后，再用盐酸溶液(1+99)稀释至1 L，混匀。

5.2.8 氨水（1+9）。

5.2.9 盐酸（1+9）。

5.2.10 氯化钡溶液(100g/L)。

5.2.11 硝酸银溶液（10g/L）。

5.2.12 硫酸（1+1）。

5.3 仪器设备

5.3.1 分析天平:分度值0.1 mg。

5.3.2 高温炉（温度>1000 ℃）。

5.3.3 烘箱（温度>110 ℃）。

5.3.4 pH计。

5.3.5 瓷坩埚 30mL。

5.4 试样

样品应在105 ℃~110 ℃烘1 h，置于干燥器中冷却至室温，立即称量。

5.5试验步骤

5.5.1 试料

按表5称取样品，精确至0.0001 g。

表5 称样量

|  |  |
| --- | --- |
| 硫酸根的质量分数% | 试料量g |
| 0.40~2.00 | 2.00 |
| >2.00~5.00 | 0.50 |

5.5.2测定次数

称取两份试样，进行平行测定，取其平均值。

5.5.3 空白试验

随同试样做空白试验。

5.5.4 测定

5.5.4.1 试料的溶解

按表1将试料（5.5.1）置于100 mL聚四氟乙烯烧杯中，加入10 mL硝酸（5.2.1），4 mL过氧化氢（5.2.5），于加热板上低温加热至可溶物溶解。加入10 mL氢氟酸（5.2.3）溶解不溶物，加热至稀土沉淀后不溶物溶解。加入25 mL高氯酸（5.2.4）溶解氟化稀土，加热至白烟冒尽，多余的氟被除去，沉淀溶解。补加稀盐酸（5.2.9）5mL反复蒸干两次。若溶液未澄清，可补加2 mL硝酸（5.2.1）与2 mL过氧化氢（5.2.5）加热至溶液澄清。取下稍冷，用少量水吹洗杯壁。

5.5.4.2 沉淀分离

5.5.4.2.1将溶液（5.5.4.1）转移至300 mL玻璃烧杯中，用水稀释至150 mL，使用氨水（5.2.8）与盐酸（5.2.9）调节pH至2。加热至近沸，不断搅拌下，徐徐滴加10 mL氯化钡溶液（5.2.10），直至溶液上部澄清液不出现白色浑浊，再过量2 mL氯化钡溶液（5.2.10），将烧杯放在80 ℃~90 ℃水浴锅中，保温2 h以上，取下放置6 h。

5.5.4.2.2用定量慢速滤纸过滤滤液（5.5.4.2.1），将沉淀全部转移到滤纸上，使用盐酸-氯化钡洗液（5.2.7）洗涤1-2次，再用热水洗涤沉淀，至滤液中无氯离子为止[硝酸银溶液（5.2.11）检验]，弃去滤液。

5.5.4.3恒重

将沉淀连同滤纸（5.5.4.2.2）置于预先恒重的坩埚内，于电炉上灰化，然后移入高温炉内，800 ℃灼烧30 min。中途取出坩埚，滴加4滴硫酸（5.2.12），于电炉上低温蒸发至白烟冒尽，移入高温炉中灼烧30 min。将坩埚放入干燥器中冷却至室温，称重。重复操作直至恒重。

5.4 分析结果的计算与表述

硫酸根的含量以质量分数*ω*2计，按公式（2）计算：

 …………………（2）

式中：

m3—坩埚及烧成物的质量，单位为克（g）；

m4—空坩埚的质量，单位为克（g）；

m2—试样质量，单位为克（g）；

0.4166—硫酸根与硫酸钡的换算系数。

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。

5.5 精密度

5.5.1 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6数据采用线性内插法或外延法求得。

表6　重复性限(*r*)

|  |  |
| --- | --- |
| 硫酸根的质量分数  % | 重复性限(*r*)  % |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

5.5.2 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7数据采用线性内插法或外延法求得。

表7　再现性限（*R*）

|  |  |
| --- | --- |
| 硫酸根的质量分数  % | 再现性限(R)  % |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |