

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 硫酸钡比浊法

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—barium sulfate turbidimetry

(送审稿)

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《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 硫酸钡比浊法。

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、国标（北京）检验认证股份有限公司、包头稀土研究院、四川省乐山锐丰冶金有限公司、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

本文件主要起草人： 王宝华、王金凤、黄荣兴、方雄洲、刘丽媛、李净岩、刘鹏宇、权龙海、叶桂芳、凌乐玖、薛建萍、缪峰梅、胡改霞、孙林敬

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 硫酸钡比浊法。

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。

目前，在众多稀土氧化物的生产和交易过程中，均有硫酸根的限制要求，但目前仍未建立相应的检测标准。业内试验室在检测过程中多数参考《氯化稀土、碳酸轻稀土化学分析方法 第12部分：硫酸根量的测定》，该方法试验条件并不完全适用于稀土氧化物，因此有必要建立统一、快速、准确的稀土氧化物中硫酸根含量测定的标准。鉴于此，增加本部分。比浊法具有检出限低、操作简单、快速、准确等优势，在稀土行业中广泛运用、历史悠久，分析技术已非常成熟。本文件采用硫酸钡比浊法，建立了规范、易操作、准确度高的检测标准。

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

硫酸钡比浊法

1. 范围

本文件描述了稀土氧化物中硫酸根含量的测定方法。

本文件适用于稀土氧化物中硫酸根含量的测定。测定范围（质量分数）： 0.010%～0.20%。

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. 方法提要

试样经酸溶解后，在稀盐酸介质中，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，依标准曲线求算出硫酸根含量。

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[*w*（H2O2）≥30%]。

5.2　高氯酸（*ρ=*1.67 g/mL）。

5.3　硝酸（1+1）。

5.4 盐酸（1+1）。

5.5　氨水（1+4）。

5.6　盐酸（1+9）。

5.7　氢氧化钠溶液（300 g/L）。

5.8　对硝基苯酚指示剂（1 g/L）：称取0.10 g对硝基酚，溶于无水乙醇，用无水乙醇稀释至100 mL。

5.9 丙三醇溶液（1+3）。

5.10 氯化钡溶液（250 g/L），现用现配，使用前先水浴60 ℃~70 ℃加热。

5.11 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［*w*＞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。

5.12 硫酸根标准溶液：移取硫酸根标准贮存溶液（5.11）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。

5.13 钠基体溶液：移取20 mL盐酸（5.4）于聚四氟乙烯烧杯中，于电热板上低温加热，取下，加入60 mL氢氧化钠溶液（5.7），混匀。冷却至室温，将溶液移入100 mL容量瓶中，用水定容，混匀。

6　仪器设备

可见光分光光度计或紫外-可见分光光度计。

在仪器最佳工作条件下，凡达到下列两项指标者均可使用：

——波长400 nm处光谱带宽不大于6 nm，波长测量精确至±1 nm；

——精密度：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0.30%。

7　样品

样品于烘箱105 ℃烘1 h，置于干燥器中冷却至室温，立即称量。

8　试验步骤

8.1　试料

按表1称取样品，精确至0.0001g。

表1 试料称样量和分取体积

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 硫酸根的质量分数% | 试料量g | 定容体积mL | 分取体积mL |
| 0.010~0.025 | 2.00 | 50 | 7.50 |
| >0.025~0.10 | 2.00 | 100 | 10.00 |
| >0.10~0.20 | 1.00 | 100 | 10.00 |

8.2　平行试验

平行做两份试验。

8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.4　分析试液的制备

8.4.1 稀土分离测试用分析试液的制备（适用于全部稀土氧化物）

8.4.1.1 稀土氧化物（除氧化铈外）的溶解：将试料置于聚四氟乙烯烧杯中，加20 mL盐酸（5.4），低温加热溶解至清亮，加入25 mL的氢氧化钠溶液（5.7），混匀。冷却至室温，按表1移入相应容量瓶中，用纯水定容，混匀。用慢速定量滤纸过滤沉淀物。

8.4.1.2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（5.3）和5 mL过氧化氢（5.1），低温加热溶解至清亮后，加入5 mL高氯酸（5.2）赶至近干，加入10 mL盐酸（5.4），低温加热溶解至清。加入25 mL的氢氧化钠溶液（5.7），混匀。冷却至室温，按表1移入相应容量瓶中，用纯水定容，混匀。用慢速定量滤纸过滤沉淀物。

8.4.2 稀土不分离测试用分析试液的制备（适用于除氧化铈、氧化镨、氧化钐、氧化铕、氧化镝和氧化钬外的稀土氧化物）

稀土氧化物的溶解：将试料置于聚四氟乙烯烧杯中，加20 mL盐酸（5.4），低温加热溶解至清亮，冷却至室温，按表1移入相应容量瓶中，用纯水定容，混匀。

8.5 测定

8.5.1 稀土分离测试用分析试液的测定

根据试料中硫酸根含量的范围，按表1移取试液（8.4.1）置于25 mL比色管中，加1滴~2滴对硝基酚指示剂（5.8），用盐酸（5.4）调至黄色刚消失，混匀。加3 mL盐酸（5.6）、4 mL丙三醇溶液（5.9），每加一种试剂需混匀。放置1 min，加5 mL氯化钡溶液（5.10），用水稀释至刻度，混匀。放置5 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。

8.5.2 稀土不分离测试用分析试液的测定

根据试料中硫酸根含量的范围，按表1移取试液（8.4.2）置于2个25 mL比色管中，加1滴~2滴对硝基酚指示剂（5.8），用氨水（5.5）和盐酸（5.6）调至黄色刚消失，混匀。加3 mL盐酸（5.6）、4 mL丙三醇溶液（5.9），每加一种试剂需混匀。放置1 min，其中一个直接用水稀释至刻度，另外一个加5 mL氯化钡溶液（5.10），用水稀释至刻度，混匀。放置5 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及试样空白的吸光度，再以吸光度从工作曲线上查出相应的硫酸根含量。

8.6 工作曲线的绘制与测定

8.6.1 稀土分离测试用工作曲线的绘制与测定

根据实际试料所含硫酸根量，移取适量体积的钠基体溶液（5.13）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（5.12），加1滴~2滴对硝基酚指示剂（5.8），用盐酸（5.4）调至黄色刚消失，摇匀，加3 mL盐酸（5.6）、4 mL丙三醇溶液（5.9），每加一种试剂需混匀。放置1 min，加5 mL氯化钡溶液（5.10)，用水稀释至刻度，混匀。放置5 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。

8.6.2 稀土不分离测试用工作曲线的绘制与测定

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（5.12）于6个25 mL比色管中，加1滴~2滴对硝基酚指示剂（5.8），用氨水（5.5）和盐酸（5.6）调至黄色刚消失，混匀。加3 mL盐酸（5.6）、4 mL丙三醇溶液（5.9），每加一种试剂需混匀。放置1 min，加5 mL氯化钡溶液（5.10)，用水稀释至刻度，混匀。放置5 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。

9　试验数据处理

硫酸根的含量以质量分数*w*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）。

两次平行测定结果的绝对差值不大于表2中相应重复性限时，取其平均值作为测定结果。结果保留两位有效数字，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

10　精密度

精密度数据是根据2023年，由7家实验室对氧化铈、氧化镨钕、氧化钆、氧化钇的5个不同水平样品进行协同试验确定的。每个实验室对氧化铈、氧化镨钕、氧化钆、氧化钇样品中硫酸根含量的每个水平在重复性条件下独立测定11次。试验数据按GB/T 6379.2进行统计分析。

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2数据采用线性内插法或外延法求得。

表2　重复性限（*r）*

|  |  |
| --- | --- |
| 硫酸根的质量分数% | 重复性限(*r*)% |
| 0.015 | 0.003 |
| 0.017 | 0.003 |
| 0.051 | 0.004 |
| 0.067 | 0.006 |
| 0.16 | 0.01 |
| 注1：重复性限（r）为2.8×Sr，Sr为重复性限标准偏差。 |

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3数据采用线性内插法或外延法求得。

表3　再现性限（*R*）

|  |  |
| --- | --- |
| 硫酸根的质量分数% | 再现性限(*R*)% |
| 0.015 | 0.003 |
| 0.017 | 0.003 |
| 0.051 | 0.005 |
| 0.067 | 0.009 |
| 0.16 | 0.02 |
| 注1：再现性限（R）为2.8×SR，SR为再现性限标准偏差。 |