



中华人民共和国国家标准

GB/T 14635—2020
代替 GB/T 14635—2008

稀土金属及其化合物化学分析方法 稀土总量的测定

Rare earth metals and their compounds—
Determination of total rare earth content

2020-11-19 发布

2021-10-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 14635—2008《稀土金属及其化合物化学分析方法 稀土总量的测定》，与 GB/T 14635—2008 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 修改了方法 1 和方法 2 的适用范围，增加了硫化稀土和草酸稀土，并相应增加了试样的前处理以及硫化稀土的溶解方法（见第 1 章和 2.4.2、2.5.3.1.7、3.3.2、3.4.3.1.6，2008 年版的第 1 章和第 9 章）；
- 修改了方法 1 和方法 2 中氢氧化稀土的测定范围，由 55.0%~75.0% 调整为 25.0%~90.0%，修改了氟化稀土的测定范围，由 65.0%~80.0% 调整为 65.0%~90.0%，修改了氯化稀土的测定范围，由 40.0%~60.0% 调整为 40.0%~70.0%（见第 1 章，2008 年版的第 1 章和第 9 章）；
- 修改了方法 1 中碳酸稀土的测定范围，由 10.0%~60.0% 调整为 10.0%~70.0%（见第 1 章，2008 年版的第 1 章）；
- 修改了方法 2 中稀土氧化物的测定范围，由 98.0%~99.5% 调整为 95.0%~99.5%（见第 1 章，2008 年版的第 1 章）；
- 修改了方法 1 的不适用范围，将“不适用于以钪、铪、铌、钽、镨为主体的单一和混合稀土金属及其化合物”修改为“不适用于以铪、铌、钽、镨为主体或钍、钍含量各大于 0.1% 的单一和混合稀土金属及其化合物中稀土总量的测定”（见第 1 章，2008 年版的第 1 章）；
- 修改了方法 2 的不适用范围，将“不适用于钍、铀、钍的总量大于 0.5% 的物料中稀土总量的测定”修改为“不适用于钍、铀、钍含量各大于 0.1% 的物料中稀土总量的测定”（见第 1 章，2008 年版的第 9 章）；
- 修改了方法 1 的仪器设备，将“铂坩埚”修改为“坩埚（铂坩埚或瓷坩埚）”（见 2.3.4，2008 年版的 4.4）；
- 修改了方法 1 和方法 2 中稀土氧化物试样的前处理条件，由“950℃ 灼烧 1 h”修改为“直接称取样品”“烘箱中 105℃ 烘 1 h，于干燥器中冷却至室温，立即称量”和“在马弗炉中 950℃ 灼烧 1 h，于干燥器中冷却至室温、立即称量”三种方式（见 2.4.2 和 3.3.2，2008 年版的 5.2 和 12.2）；
- 修改了方法 1 和方法 2 中氢氧化稀土、氟化稀土试样的前处理条件，由“烘箱中 105℃ 烘干后称量”改为直接称取样品（见 2.4.2 和 3.3.2，2008 年版的 5.4 和 12.4）；
- 删除了方法 1 中离子型稀土矿的碳酸稀土试样前处理方式，归入碳酸稀土类，采用直接称取大样的方式（见 2.4.2，2008 年版的 5.3）；
- 删除了方法 1 中离子型稀土矿的碳酸稀土试料中稀土总量的计算公式（2008 年版的 7.2）；
- 修改了方法 2 中 EDTA 标准滴定液的浓度及浓度计算公式（见 3.2.13，2008 年版的 11.12）；
- 修改了方法 2 中滴定时移取试液的体积（见 3.4.1，2008 年版的 13.3.2）；
- 增加了方法 2 中调酸度时的另一种指示剂（见 3.4.3.2，2008 年版的 13.3.2）；
- 修改了方法 1 和方法 2 中各类稀土及其化合物中稀土总量的计算公式，并在方法 1 和方法 2 分析结果的计算中调整了以稀土金属（RE）计和稀土氧化物（REO）计的公式顺序（见 2.6 和 3.5，2008 年版的第 7 章和 14 章）；
- 修改了方法 1 和方法 2 中部分物料的称样量（见表 4 和表 9，2008 年版的表 2 和表 7）；
- 修改了方法 1 和方法 2 中重复性限和允许差（见 2.7 和 3.6，2008 年版的第 8 章和 15 章）。

本标准由全国稀土标准化技术委员会(SAC/TC 229)提出并归口。

本标准起草单位:国标(北京)检验认证有限公司、赣州有色冶金研究所、江阴加华新材料资源有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、包头稀土研究院、赣州晨光稀土新材料股份有限公司、江西南方稀土高技术股份有限公司、江苏金石稀土有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、定南大华新材料资源有限公司、赣县红金稀土有限公司。

本标准主要起草人:田佳、刘鹏宇、邝静、刘冰、刘鸿、张婉、陈涛、陈玉娇、温斌、杨学正、张鹏、姚京璧、姚南红、金斯琴高娃、赵红、张海英、石翠萍、黄环、梁斌、缪峰梅、肖强、吴英、秦群、王亚文、古吉汉、林庆。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 8762.1—1988;
- GB/T 12687.1—1990;
- GB/T 14635.1—1993;
- GB/T 14635.2—1993;
- GB/T 14635.3—1993;
- GB/T 16484.19—1996;
- GB/T 18882.1—2002;
- GB/T 14635—2008。



稀土金属及其化合物化学分析方法
稀土总量的测定

1 范围

本标准规定了稀土金属及其化合物中稀土总量的测定方法。

本标准适用于稀土金属及其化合物中稀土总量的测定。本标准共包含两个方法：方法 1 草酸盐重量法，方法 2 EDTA 滴定法。方法 1 适用于单一和混合稀土金属及其化合物中稀土总量的测定，测定范围见表 1；不适用于以铈、铈、镨、镨为主体或钍、钍含量各大于 0.1% 的单一和混合稀土金属及其化合物中稀土总量的测定。方法 2 适用于单一稀土金属和以重稀土钍、铈、铈、镨、镨为主体的混合稀土金属及其化合物中稀土总量的测定，测定范围见表 2；不适用于单一稀土相对纯度小于 99.5%，其他杂质元素含量大于 0.5% 的单一稀土金属及其化合物中稀土总量的测定；不适用于钍、钍、钍含量各大于 0.1% 的物料中稀土总量的测定。

表 1 方法 1 测定范围

试样	测定范围 %
稀土金属	95.0~99.5
稀土氧化物	95.0~99.5
草酸稀土	95.0~99.8
氢氧化稀土	25.0~90.0
氟化稀土	65.0~90.0
氯化稀土	40.0~70.0
碳酸稀土	10.0~70.0
硝酸稀土	30.0~70.0
硫化稀土	55.0~90.0
离子型稀土矿混合稀土氧化物	80.0~99.0

表 2 方法 2 测定范围

试样	测定范围 %
稀土金属	98.0~99.5
稀土氧化物	95.0~99.5
草酸稀土	95.0~99.5
氢氧化稀土	25.0~90.0

表 2 (续)

试样	测定范围 %
氟化稀土	65.0~90.0
氯化稀土	40.0~70.0
硫化稀土	55.0~90.0

2 方法 1:草酸盐重量法

2.1 方法原理

试料经酸分解后,氨水沉淀稀土,以分离钙、镁等。以盐酸溶解稀土,在 pH 1.8~2.0 的条件下用草酸沉淀稀土,以分离铁等。于 950 °C 将草酸稀土灼烧成氧化物,称其质量,计算稀土总量。

当本标准的两个方法的测定范围出现重叠时,通常以准确度较高的方法 1 作为仲裁方法。

2.2 试剂和材料

2.2.1 高氯酸($\rho=1.67$ g/mL)。

2.2.2 过氧化氢(30%)。

2.2.3 盐酸(1+1)。

2.2.4 硝酸(1+1)。

2.2.5 氨水(1+1)。

2.2.6 草酸溶液(50 g/L)。

2.2.7 氯化铵-氨水洗液:100 mL 水中含 2 g 氯化铵和 2 mL 氨水(2.2.5)。

2.2.8 草酸洗液(2 g/L)。

2.2.9 盐酸洗液:100 mL 水中含 2 mL 盐酸(2.2.3)。

2.2.10 精密 pH 试纸(0.5~5.0)。

2.2.11 甲酚红溶液(2 g/L),50%乙醇溶液。

2.3 仪器设备

2.3.1 分析天平,分度值不大于 0.1 mg。

2.3.2 高温炉,温度上限不低于 1 000 °C。

2.3.3 干燥箱。

2.3.4 坩埚(铂坩埚或瓷坩埚)。

2.4 试样

2.4.1 金属试样应去掉表面氧化层,取样后立即称量。

2.4.2 稀土化合物种类较多,化学性质有差异,不同化合物试样测定稀土总量的基础状态不同,各个不同化合物的测量基础状态见表 3。通常有如下 3 种方式:

- 原样测定稀土总量:直接称取样品。
- 烘干处理后测定稀土总量:样品在烘箱中 105 °C 烘 1 h,于干燥器中冷却至室温,立即称量。
- 灼烧处理后测定稀土总量:样品在马弗炉中 950 °C 灼烧 1 h,于干燥器中冷却至室温,立即称量。

表 3 稀土化合物试样稀土总量测定的基础状态

试样	基础状态
稀土氧化物	a)或 b)或 c)
硫化稀土	a)或 b)
草酸稀土	c)
其他稀土(氢氧化稀土、氟化稀土、氯化稀土、碳酸稀土、硝酸稀土等)	a)

2.5 分析步骤

2.5.1 试料

按表 4 称取试样(2.4),精确至 0.000 1 g。

表 4 试料称样量

试样	试样 g
稀土氧化物、离子型稀土矿混合稀土氧化物、草酸稀土	0.20~0.25
氟化稀土、硫化稀土	0.40
稀土金属、氢氧化稀土	1.00
氯化稀土、硝酸稀土、碳酸稀土	10.00

2.5.2 测定次数

称取两份试料进行平行测定,取其平均值。

2.5.3 测定



2.5.3.1 试料的溶解

2.5.3.1.1 稀土金属试料的溶解:将试料(2.5.1)置于 200 mL 烧杯中,加入 20 mL 水、10 mL 盐酸(2.2.3),低温加热至溶解完全,蒸发至 1 mL 左右。加入 20 mL 水,加热使盐类溶解至清。转移至 100 mL 容量瓶中[如有不溶物,过滤,滤液接收于 100 mL 容量瓶中,用盐酸洗液(2.2.9)洗涤烧杯和滤纸 5 次~6 次,弃去滤纸],以水稀释至刻度,混匀。移取 20 mL 试液于 300 mL 烧杯中。

2.5.3.1.2 稀土氧化物试料的溶解:将试料(2.5.1)置于 200 mL 烧杯中,加入 20 mL 水、5 mL 盐酸(2.2.3)[溶解含铈量高的试料应用硝酸(2.2.4)溶解]及 1 mL 过氧化氢(2.2.2),低温加热至溶解完全,蒸发至 1 mL 左右。加入 20 mL 水,加热使盐类溶解至清。过滤,滤液接收于 300 mL 烧杯中,用盐酸洗液(2.2.9)洗涤烧杯和滤纸 5 次~6 次,弃去滤纸。

2.5.3.1.3 氢氧化稀土试料的溶解:将试料(2.5.1)置于 200 mL 烧杯中,加入 20 mL 水、10 mL 盐酸(2.2.3)[溶解含铈量高的试料应用硝酸(2.2.4)溶解]及 1 mL 过氧化氢(2.2.2),低温加热至溶解完全,蒸发至 1 mL 左右。加入 20 mL 水,加热使盐类溶解至清。转移至 100 mL 容量瓶中[如有不溶物,过滤,滤液接收于 100 mL 容量瓶中,用盐酸洗液(2.2.9)洗涤烧杯和滤纸 5 次~6 次,弃去滤纸],以水稀释至刻度,混匀。移取 50 mL 试液于 300 mL 烧杯中。

2.5.3.1.4 氟化稀土试料的溶解:将试料(2.5.1)置于 200 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加 10 mL 硝酸(2.2.4),1 mL 过氧化氢(2.2.2)及 3 mL 高氯酸(2.2.1),低温加热至冒高氯酸烟。稍冷,用水洗器壁。加 2 mL 高氯酸(2.2.1),低温加热至冒高氯酸烟,待试料溶解完全(若溶解不完全,再重复一次),蒸发至 1 mL 左右。加 20 mL 水,加热使盐类溶解至清。过滤,滤液接收于 300 mL 烧杯中,用盐酸洗液(2.2.9)洗涤烧杯和滤纸 5 次~6 次,弃去滤纸。

2.5.3.1.5 离子型稀土矿混合稀土氧化物的溶解:将试料(2.5.1)置于 200 mL 烧杯中,加入 5 mL 水、4 mL 盐酸(2.2.3),1 mL 过氧化氢(2.2.2)及 3 mL 高氯酸(2.2.1)[含铈高的稀土样品应加入 10 mL 硝酸(2.2.4)溶解],分解后再加入 3 mL 高氯酸(2.2.1),加热至溶解完全。继续加热至冒高氯酸白烟,蒸发至 1 mL 左右。取下,稍冷后,加入 20 mL 盐酸(2.2.3),用热水洗器壁,加 10 mL 水,加热使盐类溶解至清。用定量慢速滤纸过滤,滤液接收于 300 mL 烧杯中,用盐酸洗液(2.2.9)洗净烧杯和滤纸 5 次~6 次,再用热水洗 2 次,弃去滤纸。

2.5.3.1.6 氯化稀土、硝酸稀土、碳酸稀土试料的溶解:将试料(2.5.1)置于 300 mL 烧杯中,加入 20 mL 水,20 mL 盐酸(2.2.3)及 1 mL 过氧化氢(2.2.2),低温加热至溶解完全,蒸发至 5 mL 左右[溶解难溶试料时,应用 20 mL 硝酸(2.2.4)和 3 mL 高氯酸(2.2.1)溶解]。加入 50 mL 水,加热使盐类溶解至清。过滤,滤液接收于 200 mL 容量瓶中,用盐酸洗液(2.2.9)洗涤烧杯和滤纸 5 次~6 次,弃去滤纸。以水稀释滤液至刻度,混匀。移取 10 mL 试液于 300 mL 烧杯中。

2.5.3.1.7 硫化稀土试料的溶解:将试料(2.5.1)置于 200 mL 烧杯中,加入 20 mL 水,10 mL 盐酸(2.2.3),低温加热,并蒸发至 5 mL 左右,取下冷却。加入 5 mL 高氯酸(2.2.1),低温加热至冒高氯酸白烟,并蒸发至 1 mL~2 mL,取下。稍冷后加入 5 mL 硝酸(2.2.4),低温加热并滴加过氧化氢(2.2.2)至溶解完全。取下冷却,慢速滤纸过滤,滤液接收于 300 mL 烧杯中,用盐酸洗液(2.2.9)洗涤烧杯和滤纸 5 次~6 次,弃去滤纸。

2.5.3.2 沉淀分离

2.5.3.2.1 将试液(2.5.3.1)以水稀释至约 100 mL,加热至近沸,滴加氨水(2.2.5)至刚出现沉淀,加 0.1 mL 过氧化氢(2.2.2),30 mL 氨水(2.2.5),煮沸。取下,用中速定量滤纸过滤。用氯化铵-氨水洗液(2.2.7)洗涤烧杯 2 次~3 次,沉淀 6 次~7 次,弃去滤液。

2.5.3.2.2 将沉淀和滤纸放于原烧杯中,加 10 mL 盐酸(2.2.3),捣碎滤纸。加入 100 mL 水,煮沸。加入近沸的 50 mL 草酸溶液(2.2.6),用氨水(2.2.5)、盐酸(2.2.3)和精密 pH 试纸(2.2.10)调节 pH 为 2.0;或加 4 滴~6 滴甲酚红溶液(2.2.11),用氨水(2.2.5)调至溶液呈橘黄色(pH 1.8~2.0)。加热煮沸,或于 80 °C~90 °C 保温 40 min,冷却至室温,放置 2 h。

2.5.3.2.3 用慢速定量滤纸过滤,草酸洗液(2.2.8)洗涤烧杯 2 次~3 次,用小块滤纸擦净烧杯,将沉淀全部转移至滤纸上,洗涤沉淀 8 次~10 次。将沉淀连同滤纸放入于 950 °C 灼烧至质量恒定的坩埚中,低温加热,将沉淀和滤纸灰化。

2.5.3.2.4 将坩埚(2.5.3.2.3)于 950 °C 高温炉中灼烧 1 h。将坩埚及烧成的稀土氧化物置于干燥器中,冷却至室温,称其质量。

2.5.3.2.5 重复 2.5.3.2.4 操作,直至坩埚连同烧成物的质量恒定。

2.6 分析结果的计算

2.6.1 稀土金属试料中稀土总量的计算与表述

稀土总量以稀土金属(RE)的质量分数 $w(\text{RE})$ 计,按公式(1)计算:

$$w(\text{RE}) = \frac{(m_1 - m_2) \cdot V_1}{m_3 \cdot V_2} \times \sum (X_i \cdot k_i) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_1 ——坩埚及烧成物的质量，单位为克(g)；

m_2 ——坩埚的质量，单位为克(g)；

V_1 ——原试液总体积，单位为毫升(mL)；

m_3 ——试料的质量，单位为克(g)；

V_2 ——分取试液体积，单位为毫升(mL)；

X_i ——各稀土氧化物在试料所含相应的混合稀土氧化物总量中所占的质量分数，%；

k_i ——各稀土元素单质与其氧化物的换算系数，见表 5。

表 5 换算系数

元素	k	元素	k
La	0.852 6	Dy	0.871 3
Ce	0.814 0	Ho	0.873 0
Pr	0.827 7	Er	0.874 5
Nd	0.857 3	Tm	0.875 6
Sm	0.862 4	Yb	0.878 2
Eu	0.863 6	Lu	0.879 4
Gd	0.867 6	Y	0.787 4
Tb	0.850 2		

2.6.2 稀土化合物试料中稀土总量的计算与表述

各稀土化合物中稀土总量的测定结果均为对应测量基础状态试样中的稀土总量，稀土总量以稀土氧化物(REO)的质量分数 $w(\text{REO})$ 计，按公式(2)计算：

$$w(\text{REO}) = \frac{(m_4 - m_5) \cdot V_3}{m_6 \cdot V_4} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

m_4 ——坩埚及烧成物的质量，单位为克(g)；

m_5 ——坩埚的质量，单位为克(g)；

V_3 ——原试液总体积，单位为毫升(mL)；

m_6 ——试料的质量，单位为克(g)；

V_4 ——分取试液体积，单位为毫升(mL)。

2.7 精密度

2.7.1 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 6 数据采用线性内插法求得：

表 6 重复性限

试样	稀土总量质量分数 %	重复性限 r %	试样	稀土总量质量分数 %	重复性限 r %
混稀碳酸稀土	20.98	0.28	氟化钆	84.35	0.44
氢氧化铈	28.19	0.45	离子型稀土矿混合稀土氧化物	90.83	0.44
碳酸富钇	32.21	0.43	氧化钇	98.18	0.44
硝酸镧铈	38.62	0.39	氧化铈	99.04	0.39
氯化稀土	44.79	0.33	氧化镨钕	99.37	0.40
硫化镧铈	77.95	0.46	氧化钪	99.63	0.46
硫化铈	82.00	0.51	金属钆	99.64	0.41

2.7.2 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 7 所列的允许差：

表 7 允许差

稀土总量质量分数 %	允许差 %
10.00~30.00	0.30(氢氧化稀土 0.50)
>30.00~60.00	0.50
>60.00~90.00	0.60
>90.00~99.80	0.60

3 方法 2:EDTA 滴定法

3.1 方法原理

试料用酸溶解,采用磺基水杨酸掩蔽铁等离子,在 pH 5.5 条件下,以二甲酚橙为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定稀土。

3.2 试剂

3.2.1 抗坏血酸。

3.2.2 高氯酸($\rho=1.67\text{ g/mL}$)。

3.2.3 过氧化氢(30%)。

3.2.4 硝酸(1+1)。

3.2.5 盐酸(1+1)。

3.2.6 氨水(1+1)。

3.2.7 磺基水杨酸(100 g/L)。

- 3.2.8 二甲酚橙(2 g/L)。
- 3.2.9 甲基橙(2 g/L)。
- 3.2.10 对硝基酚(2 g/L)。
- 3.2.11 六次甲基四胺缓冲溶液(pH 5.5):称取 200 g 六次甲基四胺于 500 mL 烧杯中,加 200 mL 水溶解,加 70 mL 盐酸(3.2.5),用水稀释至 1 L。
- 3.2.12 锌标准溶液(1 g/L):称取 0.200 0 g 纯锌[$w(\text{Zn})\geq 99.99\%$]于 150 mL 烧杯中,加 10 mL 水、10 mL 盐酸(3.2.5),低温加热至完全溶解。冷却后移入 200 mL 容量瓶中,加 5 mL 盐酸(3.2.5),以水稀释至刻度,混匀。
- 3.2.13 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液($c\approx 0.01\text{ mol/L}$):
- a) 配制:称取约 7.5 g 乙二胺四乙酸二钠(3.2.13)于 250 mL 烧杯中,加入少量水溶解,将溶液转移至 2 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。
 - b) 标定:移取 25.00 mL 锌标准溶液(3.2.12)于 250 mL 三角瓶中,加 50 mL 水,1 滴甲基橙(3.2.9)或对硝基酚(3.2.10)指示剂。用氨水(3.2.6)和盐酸(3.2.5)调节溶液刚变为黄色,加 5 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(3.2.11),2 滴二甲酚橙(3.2.8),用 EDTA 标准滴定溶液(3.2.13)滴定至溶液由红色(甲基橙调酸度时)或紫红色(对硝基酚调酸度)刚变为黄色为终点。平行标定 3 份,所消耗的 EDTA 标准滴定溶液(3.2.13)体积的极差值不应超过 0.10 mL,取其平均值。

EDTA 标准滴定溶液的浓度 c 以摩尔每升(mol/L)计,按公式(3)计算:

$$c = \frac{\rho \cdot V_5}{V_6 \cdot M_1}$$

.....(3)


式中:

- ρ ——锌标准溶液的质量浓度,单位为克每升(g/L);
- V_5 ——分取锌标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_6 ——滴定锌消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- M_1 ——锌的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

3.3 试样

- 3.3.1 金属试样应去掉表面氧化层,取样后立即称量。
- 3.3.2 稀土化合物种类较多,化学性质有差异,不同化合物试样测定稀土总量的基础状态不同,各个不同化合物的测量基础状态见表 8。通常有如下 3 种方式:
- a) 原样测定稀土总量:直接称取样品。
 - b) 烘干处理后测定稀土总量:样品在烘箱中 105 ℃烘 1 h,于干燥器中冷却至室温,立即称量。
 - c) 灼烧处理后测定稀土总量:样品在马弗炉中 950 ℃灼烧 1 h,于干燥器中冷却至室温,立即称量。

表 8 稀土化合物试样稀土总量测定的基础状态

试样	基础状态
 稀土氧化物	a)或 b)或 c)
草酸稀土	c)
硫化稀土	a)或 b)
其他稀土(氯化稀土、氟化稀土、氢氧化稀土等)	a)

3.4 分析步骤

3.4.1 试料

按表 9 称取试样(3.3),精确至 0.000 1 g。

表 9 试料称样量和分取体积

试样	试料 g	试液总体积 mL	分取试液体积 mL
稀土金属,稀土氧化物,草酸稀土 氟化稀土,氢氧化稀土,硫化稀土	0.60	200	钇基体试样分取 15.00 mL, 其余分取 20.00 mL
氯化稀土	2.00	200	

3.4.2 测定次数

称取两份试料进行平行测定,取其平均值。

3.4.3 测定



3.4.3.1 试料的溶解

3.4.3.1.1 稀土金属的溶解:将试料(3.4.1)置于 150 mL 的烧杯中,加 20 mL 水、5 mL 盐酸(3.2.5),盖上表面皿,低温加热溶解完全后,取下冷却至室温。将溶液移入 200 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

3.4.3.1.2 稀土氧化物和氢氧化稀土(除氧化铈、氧化铽和氢氧化铈)的溶解:将试料(3.4.1)置于 150 mL 的烧杯中,加入 10 mL 盐酸(3.2.5),盖上表面皿,低温加热溶解完全后,取下冷却至室温。将溶液移入 200 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

3.4.3.1.3 氧化铈、氧化铽和氢氧化铈的溶解:将试料(3.4.1)置于 150 mL 的烧杯中,加入 10 mL 硝酸(3.2.4)、1 mL 过氧化氢(3.2.3),盖上表面皿,低温加热溶解完全后并蒸至无小气泡(体积约 1 mL~2 mL),取下冷却。加 2 mL 盐酸(3.2.5),用水洗杯壁和表面皿,低温溶解盐类,取下冷却至室温。将溶液移入 200 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

3.4.3.1.4 氟化稀土的溶解:将试料(3.4.1)置于 150 mL 的烧杯中,加 5 mL 高氯酸(3.2.2)、5 mL 硝酸(3.2.4),低温加热至冒高氯酸白烟。取下稍冷,加 2 mL 高氯酸(3.2.2),盖上表面皿,低温加热溶解至冒高氯酸白烟(若溶解不完全,再重复一次),并蒸至 1 mL 左右,取下冷却。加 2 mL 盐酸(3.2.5),用水洗杯壁和表面皿,低温溶解盐类,取下冷却至室温。将溶液移入 200 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

3.4.3.1.5 氯化稀土的溶解:将试料(3.4.1)置于 200 mL 的烧杯中,加 20 mL 水、10 mL 盐酸(3.2.5),盖上表面皿,低温加热溶解完全后,取下冷却至室温。将溶液移入 200 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

3.4.3.1.6 硫化稀土的溶解:将试料(3.4.1)置于 150 mL 烧杯中,加 20 mL 水、10 mL 盐酸(3.2.5),低温加热至 5 mL 左右,取下冷却。加入 5 mL 高氯酸(3.2.2),低温加热至冒高氯酸白烟,并蒸发至 1 mL~2 mL,取下。稍冷后加入 5 mL 硝酸(3.2.4),低温加热并滴加过氧化氢(3.2.3)至样品溶解完全。取下冷却,用水洗杯壁和表面皿,低温溶解盐类,冷却至室温。将溶液移入 200 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

3.4.3.2 滴定

按表 9 移取试液(3.4.3.1)于 250 mL 三角瓶中,加 50 mL 水、0.2 g 抗坏血酸(3.2.1)、2 mL 磺基水杨酸(3.2.7)、1 滴甲基橙(3.2.9)或对硝基酚(3.2.10)。用氨水(3.2.6)和盐酸(3.2.5)调节溶液刚变为黄色,加 5 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(3.2.11)、2 滴二甲酚橙(3.2.8),用 EDTA 标准滴定溶液(3.2.13)滴定至溶液由红色(甲基橙调酸度时)或紫红色(对硝基酚调酸度)刚变为黄色即为终点。

3.5 分析结果的计算与表述

3.5.1 稀土金属试料中稀土总量的计算与表述

稀土总量以稀土金属(RE)的质量分数 $w(\text{RE})$ 计,按公式(4)计算:

$$w(\text{RE}) = \frac{M_2 \cdot c \cdot V_7 \cdot V_8}{V_9 \cdot m_7 \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

M_2 ——试料中所含稀土元素的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

c ——EDTA 标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_7 ——消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_8 ——试液的总体积,单位为毫升(mL);

V_9 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

m_7 ——试料的质量,单位为克(g)。

3.5.2 稀土化合物试料中稀土总量的计算与表述

各稀土化合物中稀土总量的测定结果均为对应测量基础状态试样中的稀土总量,稀土总量以稀土氧化物(REO)的质量分数 $w(\text{REO})$ 计,按公式(5)计算:

$$w(\text{REO}) = \frac{M_3 \cdot c \cdot V_{10} \cdot V_{11}}{V_{12} \cdot m_8 \cdot x \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

M_3 ——试料中所含稀土氧化物的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

c ——EDTA 标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_{10} ——消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{11} ——试液的总体积,单位为毫升(mL);

V_{12} ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

m_8 ——试料的质量,单位为克(g);

x ——试料中主体稀土氧化物(RE_xO_y)分子中稀土的原子数目。

3.5.3 以重稀土钪、铪、铌、钽、钨为主体的混合稀土金属试料中稀土总量的计算与表述

稀土总量以稀土金属(RE)的质量分数 $w(\text{RE})$ 计,按公式(6)计算:

$$w(\text{RE}) = \frac{\overline{M}_1 \cdot c \cdot V_{13} \cdot V_{14}}{V_{15} \cdot m_9 \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

c ——EDTA 标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_{13} ——消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{14} ——试液的总体积,单位为毫升(mL);

V_{15} ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

m_9 ——试料的质量,单位为克(g);

\overline{M}_1 ——混合稀土金属平均相对原子量,单位为克每摩尔(g/mol),按公式(7)计算:

$$\overline{M}_1 = \frac{m_{\text{total}}}{n_{\text{total}}} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{M_i}} = \frac{m_1 + m_2 + \cdots + m_N}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \cdots + \frac{m_N}{M_N}} \quad \text{..... (7)}$$

式中:

m_{total} ——稀土元素的总质量,单位为克(g);

n_{total} ——稀土元素的总物质的量,单位为摩尔(mol);

m_i ——混合稀土中各稀土金属的质量,单位为克(g);

M_i ——混合稀土中各金属的相对原子质量,单位为克每摩尔(g/mol);

i —— $i=1, 2, \cdots, N$ 。

3.5.4 以重稀土钪、铪、铈、镧为主体的混合稀土化合物试料中稀土总量的计算与表述

各稀土化合物中稀土总量的测定结果均为对应测量基础状态试样中的稀土总量,稀土总量以稀土氧化物(REO)的质量分数 $w(\text{REO})$ 计,按公式(8)计算:

$$w(\text{REO}) = \frac{\overline{M}_2 \cdot c \cdot V_{16} \cdot V_{17}}{V_{18} \cdot m_{10} \times 1\,000} \times 100\% \quad \text{..... (8)}$$

式中:

c ——EDTA 标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_{16} ——消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{17} ——试液的总体积,单位为毫升(mL);

V_{18} ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

m_{10} ——试料的质量,单位为克(g);

\overline{M}_2 ——混合稀土氧化物平均摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);按公式(9)计算:

$$\overline{M}_2 = \frac{m_{\text{total}}}{n_{\text{total}}} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{M_i}} = \frac{m_1 + m_2 + \cdots + m_N}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \cdots + \frac{m_N}{M_N}} \quad \text{..... (9)}$$

式中:

m_{total} ——混合稀土的总质量,单位为克(g);

n_{total} ——混合稀土的总物质的量,单位为摩尔(mol);

m_i ——各稀土化合物金属的质量,单位为克(g);

M_i ——各稀土化合物的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

i —— $i=1, 2, \cdots, N$, 计算的基本单元是 $1/x(\text{RE}_x\text{B}_y)$ 。

3.6 精密度

3.6.1 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 10 数据采用线性内插法求得。

表 10 重复性限

试样	稀土总量质量分数 %	重复性限 r %	试样	稀土总量质量分数 %	重复性限 r %
氢氧化铈	28.40	0.34	铈镧富集物	98.69	0.64
硫化铈	81.78	0.60	氧化铈	98.87	0.45
氟化铈	84.32	0.35	金属铈	99.52	0.42
氧化铈	98.50	0.41	氧化镧铈	99.69	0.47

3.6.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 11 所列允许差。

表 11 允许差

稀土总量质量分数 %	允许差 %
25.00~70.00	0.40
>70.00~90.00	0.60
>90.00~99.50	0.80

4 质量保证与控制

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。

