



中华人民共和国国家标准

GB/T 12690.16—2010

稀土金属及其氧化物中非稀土杂质 化学分析方法 第 16 部分：氟量的测定 离子选择性电极法

Chemical analysis methods of non-rare earth impurities
in rare earth metals and the oxides—
Part 16: Determination of fluorine content—
Ion selective electrode analysis

2011-01-14 发布

2011-11-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
稀土金属及其氧化物中非稀土杂质
化学分析方法
第 16 部分:氟量的测定
离子选择性电极法
GB/T 12690.16—2010

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.5 字数 9 千字

2011 年 7 月第一版 2011 年 7 月第一次印刷

*

书号: 155066·1-42490 定价 14.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533

前 言

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 17 个部分：

- 第 1 部分：碳、硫量的测定 高频红外法；
- 第 2 部分：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：铝、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、铅量的测定；
- 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 钼蓝分光光度法；
- 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：钪量的测定；
- 第 13 部分：钨、钼量的测定；
- 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：稀土金属中铈、钽量的测定。

本部分为第 16 部分。

本部分由全国稀土标准化技术委员会(SAC/TC 229)归口。

本部分由北京有色金属研究总院、中国有色金属工业标准计量质量研究所负责起草。

本部分由北京有色金属研究总院起草。

本部分由包头稀土研究院、赣州虔东稀土集团股份有限公司参加起草。

本部分主要起草人：杨萍、陈云红。

本部分参加起草人：高励珍、姚南红、王安丽、郝茜、陈婕、朱霓。

稀土金属及其氧化物中非稀土杂质

化学分析方法

第 16 部分:氟量的测定

离子选择性电极法

1 范围

GB/T 12690 的本部分规定了稀土金属及氧化物中氟量的测定方法。

本部分适用于稀土金属及氧化物中氟量的测定。测定范围:0.010%~0.50%。

2 方法原理

试料经稀硝酸溶解后,加入过量氢氧化钠,使氟与铁、稀土等分离。在 pH 6.5~7.0 溶液中,以氟离子选择性电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,测量两极间的平衡电极电位值,用格氏作图法求得氟含量。

3 试剂

3.1 过氧化氢(30%)。

3.2 硝酸(1+3)。

3.3 氢氧化钠溶液(300 g/L)。

3.4 氢氧化钠溶液(50 g/L)。

3.5 柠檬酸钠缓冲液(300 g/L)。

3.6 氟标准贮存溶液:称取 2.210 1 g 优级纯氟化钠(120 °C 干燥至恒重)于 250 mL 塑料烧杯中,加水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,立即保存于塑料瓶中,此溶液 1 mL 含 1 mg 氟。

3.7 氟标准溶液:移取 10.00 mL 氟标准贮存溶液(3.6)于 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀,立即保存于塑料瓶中。此溶液 1 mL 含 100 μg 氟。

3.8 氟标准溶液:移取 20.00 mL 氟标准溶液(3.7)于 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀,立即保存于塑料瓶中。此溶液 1 mL 含 20 μg 氟。

3.9 溴甲酚绿指示剂(1 g/L):称取 0.1 g 溴甲酚绿溶于 20 mL 乙醇中,以水稀释至 100 mL,混匀。

4 仪器设备

4.1 电位测量仪,精度 0.1 mV。

4.2 氟离子选择性电极:氟离子检测下限应不大于 2.5×10^{-4} mg/mL,电极在使用前应在 1×10^{-3} mol/L 氟化钠溶液中浸泡 1 h 以上,使之活化,然后用水洗至电极电位不大于 -370 mV 后方可进行测定。

4.3 双液接饱和甘汞电极。

5 试样

5.1 稀土氧化物试样的制备:试样于 900 ℃灼烧 1 h,置于干燥器中冷却至室温。

5.2 稀土金属试样的制备:试样去掉表面氧化层,取样后,立即称量。

6 分析步骤

6.1 试料

按表 1 称取试样(5),精确至 0.000 1 g。

表 1

氟含量范围(质量分数)/%	试料量/g	溶液总体积/mL	移取体积/mL
0.010~0.040	1.00	100.00	10.00 或 20.00
>0.040~0.070	0.50	100.00	10.00
>0.070~0.20	0.20	100.00	10.00
>0.20~0.50	0.10	100.00	5.00

6.2 测定次数

称取两份试料(6.1)进行平行测定,取其平均值。

6.3 空白试验

随同试料做空白试验。

6.4 测定

6.4.1 稀土金属试样:将试料(6.1)置于 150 mL 塑料烧杯中,将烧杯置于冷水浴中,加入 15 mL 水、10 mL 硝酸(3.2),试样溶解完全后,加入 30 mL 氢氧化钠溶液(3.3)混匀,在 60 ℃~80 ℃保温约 10 min,冷却至室温,将溶液移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

6.4.2 稀土氧化物试样:将试料(6.1)置于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入少许水润湿试样,加 10 mL 硝酸(3.2),低温溶解,试样若不清亮可加入数滴过氧化氢(3.1)使溶液完全溶解。加入 30 mL 氢氧化钠溶液(3.3)混匀,在 60 ℃~80 ℃保温约 10 min,冷却至室温,将溶液移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

6.4.3 按表 1 分取上清液(6.4.1 或 6.4.2)于 50 mL 容量瓶中,加 1 滴溴甲酚绿指试剂(3.9),用硝酸(3.2)和氢氧化钠(3.4)调至溶液刚变为黄色,加入 10 mL 柠檬酸钠缓冲溶液(3.5),用水稀释至刻度,混匀。

6.4.4 将溶液(6.4.3)倒入 50 mL 干烧杯中,加入搅拌子,将烧杯置于磁力搅拌器上,插入氟离子选择性电极(4.2)和饱和甘汞电极(4.3),用电位测量仪测定溶液平衡电极电位。待其读数稳定(电极电位每分钟的变化不大于 0.2 mV 时)后,读取电位值。

6.4.5 再于试液(6.4.4)中分 5 次加入氟标准溶液(3.8),每次加入 0.50 mL,测定其平衡电极电位值。待其读数稳定(电极电位每分钟的变化不大于 0.2 mV 时)后,读取电位值。累加的体积分别为 0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL,相应加入的氟量分别为 10.00 μg、20.00 μg、30.00 μg、40.00 μg、

50.00 μg。

6.4.6 空白试液按 6.4.5 进行。

6.4.7 用格氏作图法,以氟量为横坐标,平衡电极电位为纵坐标,在反对数坐标纸上作曲线,在工作曲线上查出测定溶液(6.4.4)和空白溶液(6.3)的氟量和空白值。

7 分析结果的计算与表述

按式(1)计算氟的质量分数(%):

$$w(F) = \frac{(m_1 - m_0)V \times 10^{-6}}{mV_1} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- m_1 ——自工作曲线上查得的分析试液氟量,单位为微克(μg);
- m_0 ——自工作曲线上查得的空白试液氟量,单位为微克(μg);
- m ——试料的质量,单位为克(g);
- V ——试液总体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——分取试液体积,单位为毫升(mL)。

8 精密度

8.1 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 2 数据采用线性内插法求得。

表 2

氟质量分数/%	重复性限(r)/%
0.010	0.002
0.052	0.004
0.11	0.02
0.42	0.06
注:重复性限(r)为 $2.8 \times S_r$, S_r 为重复性标准差。	

8.2 允许差

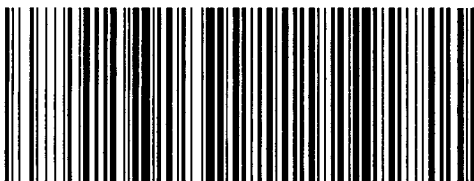
实验室之间分析结果的差值应不大于表 3 所列允许差。

表 3

氟含量范围(质量分数)/%	允许差/%
0.010~0.020	0.006
>0.020~0.080	0.010
>0.080~0.20	0.030
>0.20~0.50	0.06

9 质量保证和控制

每周用自制的控制标样(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。



GB/T 12690.16-2010

版权专有 侵权必究

*

书号:155066 • 1-42490

定价: 14.00 元