Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКИСИ

Метод определения церия и тербия

ГОСТ 23862.16—79

Rare-earth metals and their oxides.
Method of determination of cerium and terbium

МКС 77.120.99
ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 октября 1979 г. № 3988 дата введения установлена

01.01.81

Ограничение срока действия снято по протоколу № 7—95 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)

Настоящий стандарт устанавливает люминесцентный метод определения церия и тербия в редкоземельных металлах и их окисях.

Метод основан на возбуждении ртутной или ксеноновой лампой спектра люминесценции иона Ce^{3+} или иона Tb^{3+} в анализируемом растворе и регистрации полученного излучения. Массовую долю примесей находят методом добавок.

Интервалы определяемых массовых долей примесей окисей:

в лантане и его окиси:
- церия от $5 \cdot 10^{-5}$ % до 1м10^{-2} %
- тербия от $5 \cdot 10^{-6}$ % до 2м10^{-3} %

в неодиме и его окиси:
- церия от $5 \cdot 10^{-5}$ % до 1м10^{-2} %

в празеодиме и его окиси:
- церия от $5 \cdot 10^{-3}$ % до 5м10^{-2} %

в самарии и его окиси:
- церия от $5 \cdot 10^{-5}$ % до 1м10^{-2} %

в европии и его окиси:
- церия от $5 \cdot 10^{-5}$ % до 1м10^{-2} %

в гадолинии и его окиси:
- тербия от $5 \cdot 10^{-6}$ % до 2м10^{-3} %

в диспрозии и его окиси:
- церия от $5 \cdot 10^{-5}$ % до 1м10^{-2} %
- тербия от $1 \cdot 10^{-3}$ % до 5м10^{-2} %

в гольмии и его окиси:
- церия от $5 \cdot 10^{-5}$ % до 1м10^{-2} %

в тулии и его окиси:
- церия от $5 \cdot 10^{-5}$ % до 1м10^{-2} %
- тербия от $5 \cdot 10^{-6}$ % до 2м10^{-3} %

в иттербии и его окиси:
- церия от $5 \cdot 10^{-5}$ % до 1м10^{-2} %

в лютеции и его окиси:
- тербия от $5 \cdot 10^{-6}$ % до 2м10^{-3} %

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

Издание с Изменениями № 1, 2, утвержденными в апреле 1985 г., мае 1990 г. (ИУС 7—85, 8—90).

gost.e-ecolog.ru

в иттрии и его окиси:

церия от $5 \cdot 10^{-5}$ % до 1м10^{-2} %

тербия от $5 \cdot 10^{-6}$ % до 2м10^{-3} %.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 23862.0—79.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Спектрофлуориметр MPF-4 фирмы Хитачи с ксеноновой лампой или аналогичный прибор.

Цилиндры мерные с притертыми пробками вместимостью 10 см^3.

Колбы мерные вместимостью 100 см^3.

Стаканы вместимостью 100 см^3.

Пипетки стеклянные вместимостью 1 и 10 см^3.

Микропипетка ПЛО1—20, вместимостью 0,02 см^3.

Плитка электрическая.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77 или кислота соляная по ГОСТ 3118—77, х. ч., разбавленная 1 : 1.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, х. ч.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76.

Олово двухлористое.

Тербия окись марки Тв0-И.

Церия двуокись марки ЦеО-СС.

Раствор церия запасной, содержащий 0,3 мг/см^3 (в расчете на двуокись церия): 150 мг двуокиси церия помещают в стакан вместимостью 100 см^3, приливают 10 см^3 концентрированной серной кислоты, растворяют при нагревании на электрической плитке с добавлением 20 см^3 пероксида водорода. Раствор нейтрализуют аммиаком и добавляют избыток аммиака до выпадения осадка гидроокиси церия. Осадок отфильтровывают, дважды промывают горячей водой, растворяют в соляной кислоте, разбавленной 1 : 1. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят водой до метки.

Растворы церия рабочие 1—5 (см. табл. 1) готовят разбавлением запасного раствора церия водой в 1000, 500, 200, 100 и 20 раз.

Массовая доля двуокиси церия в пробах и рекомендуемые в качестве добавок для этих проб рабочие растворы с различной концентрацией двуокиси церия приведены в таблице 1.

Таблица 1

Массовая доля двуокиси церия, %	Масса навески, г	Номер рабочего раствора двуокиси церия	Массовая концентрация рабочих растворов (в расчете на двуокись церия) мг/см$^3 \cdot 10^3$
От $5 \cdot 10^{-5}$ % до $1 \cdot 10^{-4}$	1,0	1	0,3
От $1 \cdot 10^{-4}$ % до $5 \cdot 10^{-4}$	0,5	1	0,3
		2	0,6
От $5 \cdot 10^{-4}$ % до $1 \cdot 10^{-3}$	0,5	2	0,6
		3	1,5
От $1 \cdot 10^{-3}$ % до $5 \cdot 10^{-3}$	0,1	1	0,3
		2	0,6
От $5 \cdot 10^{-3}$ % до $1 \cdot 10^{-2}$	0,1	3	1,5
		3	1,5
		4	3,0
От $1 \cdot 10^{-2}$ % до $5 \cdot 10^{-2}$	0,1	4	3,0
		5	15,0

Растворы рекомендованы для двух добавок (меньшей и большей) к пробе при навеске пробы 1 г.

Раствор тербия запасной, содержащий 1 мг/см³ тербия (в расчете на окись тербия): 0,1 г окиси тербия помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 5 см³ соляной кислоты и растворяют при нагревании. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят водой до метки.

Растворы тербия рабочие с концентрацией 10 мкг/см³ и 100 мкг/см³ тербия (в пересчете на его окись) готовят разбавлением запасного раствора тербия соответственно в 100 и 10 раз.

Массовая доля окиси тербия в пробах и рекомендуемые в качестве добавок для этих проб растворы с различной концентрацией тербия приведены в табл. 1а.

Таблица 1а

Массовая доля окиси тербия, %	Масса навески, г	Массовая концентрация рабочих растворов (в пересчете на окись тербия), мкг/см³
От $5 \cdot 10^{-6}$ % до $1 \cdot 10^{-5}$	4	10
От $1 \cdot 10^{-5}$ % до $5 \cdot 10^{-5}$	2	10
От $5 \cdot 10^{-5}$ % до $1 \cdot 10^{-4}$	2	100
От $1 \cdot 10^{-4}$ % до $5 \cdot 10^{-4}$	1	100
От $5 \cdot 10^{-4}$ % до $2 \cdot 10^{-3}$	1	1000

Разд. 2. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ

3.1. Навеску анализируемой пробы массой 0,1—1 г (в зависимости от содержания церия) помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ соляной кислоты (1 : 1), растворяют при нагревании на плитке, добавляя несколько капель пероксида водорода. При наличии желтой окраски раствора добавляют несколько кристалликов (2—5 шт.) двухлористого олова до полного исчезновения окраски. Раствор упаривают до влажных солей, растворяют в минимальном количестве воды, приливают 1 см³ раствора соляной кислоты (1 : 1), переносят в мерный цилиндр и доводят водой до 10 см³.

В три пробирки вместимостью 15—20 см³ вводят пипеткой по 3 см³ анализируемого раствора.

В первую пробирку вводят 2 см³ воды, во вторую и третью по 1 и 2 см³ соответственно рабочих растворов церия так, чтобы количество церия было приблизительно равным и превышающим в два раза предполагаемое количество церия в анализируемой пробе.

Одновременно с анализом образца проводят контрольный опыт на реактивы.

3.2. Возбуждение и регистрация спектров люминесценции

Подготовленные растворы заливают поочередно в кварцевую кювету, начиная с большей добавки. Кварцевая кювета помещается в кюветодержатель спектрофлуориметра МРП-4 (спектрофотометра СФ-4 при анализе празеодима и его окиси).

Спектр люминесценции возбуждают излучением ксеноновой лампы, при анализе празеодима и его ртутной окиси. Длина волны линии возбуждения — (255±3) нм. Полоса возбуждения трехвалентного церия регистрируется в диапазоне 300—400 нм. Максимум полосы — 355 нм. Чувствительность усилителя и выходную щель регулируют в зависимости от величины сигнала.

Входная щель открыта полностью.

Напряжение на фотоумножителе — 800 В.

3.1, 3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3а. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРБИЯ

3а.1. Навеску анализируемой пробы массой 1—4 г (в зависимости от содержания тербия) помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 10—40 см³ соляной кислоты (1 : 1) и растворяют при нагревании. Раствор упаривают до 4—8 см³, переводят в мерный цилиндр вместимостью 10 см³ и доводят водой до 10 см³. Анализируемый раствор заливают в кварцевую кювету и регистрируют спектр люминесценции тербия в области длин волн 520—570 нм при возбуждении излучением

220 нм. Щель монохроматора возбуждения 20 нм, щель монохроматора эмиссии 10 нм, скорость сканирования 60 нм/мин.

В каждой регистрограмме измеряют высоту пика h полосы люминесценции тербия при 544 нм.

Измеряемый раствор переводят в тот же мерный цилиндр и вводят добавку рабочего раствора тербия (C_1) на уровне предполагаемого содержания его в пробе (см. табл. 1а).

Раствор тщательно перемешивают, вновь заливают в кварцевую кювету и регистрируют спектр люминесценции тербия, измеряют высоту пика (h_1).

Раствор с первой добавкой переводят в тот же мерный цилиндр и вводят вторую добавку равную первой. Таким образом вторая (суммарная) добавка C_2 ($C_2 = 2C_1$) превышает приблизительно в два раза предполагаемое содержание тербия в пробе (см. табл. 1а). Раствор тщательно перемешивают и регистрируют спектр люминесценции тербия, измеряя высоту пика (h_2).

Разд. 3а. **(Введен дополнительно, Изм. № 2).**

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. В каждой регистрограмме измеряют высоту (h) пика аналитической полосы церия.

Массовую долю двуокиси церия (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{h_{пр} - h_x}{h_д - h_{пр}} \cdot \frac{C \cdot a \cdot v}{V \cdot m \cdot 10},$$

где $h_{пр}$ — высота пика полосы церия для раствора пробы, деления шкалы;

$h_д$ — высота пика полосы церия в пробе с добавкой, деления шкалы;

h_x — высота пика полосы контрольного опыта, деления шкалы;

C — концентрация рабочего раствора церия, введенного в качестве добавки, мг/см^3;

a — количество введенного рабочего раствора церия, см^3;

V — объем раствора, взятый для измерения, см^3;

v — общий объем раствора, см^3;

m — масса навески анализируемой пробы, г.

За результат анализа принимают среднее значение двух результатов определений, полученных при расчете по двум добавкам.

4.2. Расхождения результатов параллельных определений, а также результатов двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 2 и 2а.

Таблица 2

Анализируемая основа	Массовая доля двуокиси церия, %	Допускаемое расхождение, %
Неодим, гольмий, тулий, иттербий и их окиси	$5 \cdot 10^{-5}$	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$
Лантан, самарий, европий, диспрозий, иттрий и их окиси	$5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
Лантан, неодим, самарий, европий, диспрозий, гольмий, тулий, иттербий, иттрий и их окиси	$5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$
Лантан, празеодим, неодим, самарий, европий, диспрозий, гольмий, тулий, иттербий, иттрий и их окиси	$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
Лантан, празеодим, неодим, самарий, европий, диспрозий, гольмий, тулий, иттербий, иттрий и их окиси	$5 \cdot 10^{-2}$	$0{,}7 \cdot 10^{-2}$

Таблица 2а

Анализируемая основа	Массовая доля окиси тербия, %	Допускаемое расхождение, %
Лантан, гадолиний, диспрозий, тулий, лютеций, иттрий и их окиси	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
	$5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$
	$2 \cdot 10^{-3}$	$0{,}4 \cdot 10^{-3}$

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

4.3. Массовую долю окиси тербия (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{C_{1,2} \cdot h}{(h_{1,2} - h) \cdot m} \cdot 10^{-4},$$

где $C_{1,2}$ — масса тербия в первой или второй (суммарной) добавке, мкг;

h — высота пика полосы люминесценции тербия для раствора пробы, мм;

$h_{1,2}$ — высота пика полосы люминесценции тербия для раствора пробы с добавкой первой или второй (суммарной), мм;

m — масса навески анализируемой пробы, г.

За результат анализа принимают среднее значение двух результатов определений, полученных при расчете по двум добавкам.

(Введен дополнительно, Изм. № 2).

gost.e-ecolog.ru