Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ЛАНТАН, ЦЕРИЙ, ИТТЕРБИЙ, ЛЮТЕЦИЙ, ИТТРИЙ И ИХ ОКИСИ

Химико-спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов

ГОСТ 23862.8—79

Lanthanum, cerium, ytterbium, lutecium, yttrium and their oxides. Chemical-spectral method of determination of impurities in oxides of rare earth elements.

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 химико-спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов в лантане, церии, иттербии, лютеции, иттрии и их окисях.

Метод основан на экстракционно-хроматографическом концентрировании редкоземельных примесей. Полученный концентрат анализируют спектральным методом при испарении из тонкого слоя с торца угольного электрода в атмосфере аргон-кислород, возбуждении и фотографической регистрации дугового эмиссионного спектра с последующим определением массовых долей примесей по градуировочному графику.

Интервалы определяемых массовых долей примесей окисей:

в лантане и его окиси:

церия	от $2 \cdot 10^{-5}$ % до 1м10^{-2} %
празеодима	от $2 \cdot 10^{-5}$ % до 1м10^{-2} %
неодима	от $2 \cdot 10^{-5}$ % до 2м10^{-2} %
самария	от $2 \cdot 10^{-5}$ % до 1м10^{-2} %
европия	от $2 \cdot 10^{-6}$ % до 1м10^{-2} %
гадолиния	от $4 \cdot 10^{-6}$ % до 5м10^{-3} %
тербия	от $2 \cdot 10^{-5}$ % до 2м10^{-2} %
диспрозия	от $4 \cdot 10^{-6}$ % до 5м10^{-3} %
гольмия	от $4 \cdot 10^{-6}$ % до 1м10^{-3} %
эрбия	от $4 \cdot 10^{-6}$ % до 5м10^{-3} %
тулия	от $2 \cdot 10^{-6}$ % до 5м10^{-3} %
иттербия	от $2 \cdot 10^{-6}$ % до 1м10^{-3} %
лютеция	от $4 \cdot 10^{-6}$ % до 2м10^{-3} %

в церии и его двуокиси:

лантана	от $1 \cdot 10^{-6}$ % до 2м10^{-2} %
празеодима	от $1 \cdot 10^{-5}$ % до 5м10^{-2} %
неодима	от $1 \cdot 10^{-5}$ % до 5м10^{-2} %
самария	от $1 \cdot 10^{-5}$ % до 5м10^{-2} %
европия	от $1 \cdot 10^{-6}$ % до 2м10^{-2} %
гадолиния	от $2 \cdot 10^{-6}$ % до 2м10^{-2} %
тербия	от $1 \cdot 10^{-5}$ % до 5м10^{-2} %
диспрозия	от $2 \cdot 10^{-6}$ % до 1м10^{-2} %
гольмия	от $2 \cdot 10^{-6}$ % до 5м10^{-3} %
тулия	от $1 \cdot 10^{-6}$ % до 5м10^{-3} %
иттербия	от $1 \cdot 10^{-6}$ % до 2м10^{-3} %
лютеция	от $2 \cdot 10^{-6}$ % до 1м10^{-2} %

в иттербии и его окиси:

лантана	от $4 \cdot 10^{-6}$ % до 5м10^{-3} %
церия	от $4 \cdot 10^{-5}$ % до 2м10^{-2} %
празеодима	от $4 \cdot 10^{-5}$ % до 2м10^{-2} %
неодима	от $4 \cdot 10^{-5}$ % до 5м10^{-3} %
самария	от $4 \cdot 10^{-5}$ % до 1м10^{-2} %
европия	от $4 \cdot 10^{-6}$ % до 1м10^{-2} %
гадолиния	от $1 \cdot 10^{-5}$ % до 5м10^{-3} %
тербия	от $4 \cdot 10^{-5}$ % до 2м10^{-2} %
диспрозия	от $1 \cdot 10^{-5}$ % до 2м10^{-2} %
гольмия	от $1 \cdot 10^{-5}$ % до $1 \cdot 10^{-3}$ %
эрбия	от $1 \cdot 10^{-5}$ % до 2м10^{-2} %
тулия	от $4 \cdot 10^{-6}$ % до 1м10^{-3} %

в иттрии и его окиси:

лантана	от $1 \cdot 10^{-6}$ % до $5 \cdot 10^{-3}$ %
церия	от $1 \cdot 10^{-5}$ % до $1 \cdot 10^{-2}$ %
празеодима	от $1 \cdot 10^{-5}$ % до $1 \cdot 10^{-2}$ %
неодима	от $1 \cdot 10^{-5}$ % до $5 \cdot 10^{-3}$ %
самария	от $1 \cdot 10^{-5}$ % до $1 \cdot 10^{-2}$ %

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

Издание с Изменением № 1, утвержденным в апреле 1985 г. (ИУС 7—85).

gost.e-ecolog.ru

европия	от $1 \cdot 10^{-6}$ % до $1 \cdot 10^{-2}$ %
гадолиния	от $4 \cdot 10^{-6}$ % до $2 \cdot 10^{-3}$ %
тербия	от $2 \cdot 10^{-5}$ % до $1 \cdot 10^{-2}$ %
диспрозия	от $4 \cdot 10^{-6}$ % до $2 \cdot 10^{-3}$ %
гольмия	от $4 \cdot 10^{-6}$ % до $2 \cdot 10^{-3}$ %
эрбия	от $4 \cdot 10^{-6}$ % до $2 \cdot 10^{-3}$ %
тулия	от $2 \cdot 10^{-5}$ % до $1 \cdot 10^{-3}$ %
иттербия	от $2 \cdot 10^{-5}$ % до $1 \cdot 10^{-3}$ %
лютеция	от $4 \cdot 10^{-6}$ % до $2 \cdot 10^{-3}$ %
в окиси лютеция:	
лантана	от $4 \cdot 10^{-6}$ % до 5м10^{-3} %
церия	от $4 \cdot 10^{-5}$ % до 1м10^{-2} %
празеодима	от $4 \cdot 10^{-5}$ % до 1м10^{-2} %
неодима	от $4 \cdot 10^{-5}$ % до 5м10^{-3} %
самария	от $4 \cdot 10^{-5}$ % до 2м10^{-2} %
европия	от $4 \cdot 10^{-6}$ % до 5м10^{-2} %
гадолиния	от $1 \cdot 10^{-5}$ % до 2м10^{-3} %
тербия	от $4 \cdot 10^{-5}$ % до 5м10^{-3} %
диспрозия	от $1 \cdot 10^{-5}$ % до 2м10^{-3} %
гольмия	от $1 \cdot 10^{-5}$ % до $2 \cdot 10^{-3}$ %
эрбия	от $1 \cdot 10^{-5}$ % до 1м10^{-3} %
тулия	от $4 \cdot 10^{-6}$ % до 2м10^{-3} %
иттербия	от $4 \cdot 10^{-6}$ % до 1м10^{-3} %

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Колонки хроматографические из молибденового стекла высотой 600—800 мм двух типов: колонки с водяной рубашкой, колонки без водяной рубашки (см. черт. 1) ГОСТ 23862.7—79.

Колонки кварцевые внутренним диаметром 15 мм, высотой 35 мм.

Испарители из молибденового стекла (см. черт. 2, ГОСТ 23862.7—79).

Термостат ТС-16 или аналогичный, обеспечивающий нагрев воды до (40±2) °С.

Потенциометр ЛПУ-01 или аналогичный, для измерения pH в интервале от 1 до 11.

Мельница шаровая металлическая диаметром 210 мм, высотой 200 мм, массой 4 кг.

Шары металлические диаметром 30 мм, 25 шт.

Сита металлические.

Шкаф сушильный с терморегулятором, обеспечивающим температуру до 200 °С.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающим температуру до 1000 °С.

Мотор швейный ДШС-2.

Спектрограф дифракционный ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм, работающий в первом порядке отражения и однолинзовой системой освещения или аналогичный.

Генератор дуговой типа ДГ-2 с дополнительным реостатом или аналогичный, пригодный для поджига дуги постоянного тока высокочастотным разрядом.

Выпрямитель 250—300 В, 30—50 А.

Микрофотометр нерегистрирующий типа МФ-2 или аналогичный.

Спектропроектор ПС-18 или аналогичный.

Весы аналитические.

Весы торсионные типа ВТ-500 или аналогичные.

Станок для заточки электродов.

Плитка электрическая.

Насос водоструйный лабораторный стеклянный по ГОСТ 25336—82.

Камера из кварца, состоящая из цилиндра высотой 42 мм, диаметром 50 мм, изготовленного из оптического кварца, и двух круглых пластин диаметром 70 мм из технического кварца, которые закреплены в штативе прибора. Кварцевый цилиндр свободно лежит на нижней пластине, верхнюю

пластину опускают на цилиндр. В каждой из пластин имеется по отводной трубке для подачи газов и по отверстию для электродов.

Ротаметры типа РС-3.

Редукторы кислородные.

Манометры по ГОСТ 2405—88 на 1—4 кгс/см^2.

Угли спектральные ОСЧ-7—3, диаметром 6 мм.

Электроды, выточенные из углей спектральных ОСЧ-7—3, диаметром 6 мм, заточенные на усеченный конус с углом при вершине 15° и с площадкой диаметром 1,5 мм.

Электроды, выточенные из углей спектральных ОСЧ-7—3, диаметром 6 мм с бортиком высотой 1 мм.

Порошок графитовый особой чистоты по ГОСТ 23463—79.

Пластинки фотографические спектрографические тип I, размером 9-24 или аналогичные, обеспечивающие нормальные почернения аналитических линий в спектре.

Стаканы химические стеклянные.

Воронки делительные вместимостью 1000, 2000 см^3.

Воронки Бюхнера диаметром 132 мм.

Колбы Бунзена вместимостью 200, 500, 1000 см^3.

Пипетки.

Микропипетки на 0,1 см^3 гидрофобизированные: высушенные в сушильном шкафу при 120—150 °С пипетки охлаждают, промывают внутреннюю поверхность каждой пипетки диметилдихлорсиланом и высушивают в сушильном шкафу при 120 °С.

Бюретки на 25 см^3.

Цилиндры стеклянные вместимостью 1000 см^3 с притертой пробкой.

Колбы стеклянные конические.

Колба стеклянная вместимостью 1000 см^3 с обратным холодильником.

Колбы мерные.

Мешалка стеклянная пропеллерная.

Тигли кварцевые вместимостью 10—15 см^3 гидрофобизированные: внутренние стенки тигля обмывают диметилдихлорсиланом и высушивают при 120 °С.

Прибор для перегонки с колбой Вюрца, вместимостью 500—1000 см^3.

Пробки резиновые.

Пленка полиэтиленовая.

Бумага универсальная индикаторная pH 1—10.

Силикагель марки КСК № 2 или № 2,5.

Фторопласт-4 (тефлон), порошок с размером гранул ~ 0,1 мм.

Вата тефлоновая.

Окиси редкоземельных элементов: лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция и иттрия, чистые по определяемым примесям.

Медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165—78, 0,5 моль/дм^3 раствор.

Стандартные растворы лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция, содержащие 10 мг/см^3 одного из РЗЭ в расчете на окись. Каждый раствор готовят отдельно:

1 г соответствующей окиси РЗЭ (свежепрокаленной) помещают в стакан вместимостью 100 см^3, прибавляют 10 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и нагревают до полного растворения окиси; раствор охлаждают переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем до метки водой.

Растворы внутреннего стандарта, содержащие 1 мг/см^3 церия или 1 мг/см^3 эрбия в расчете на окись, готовят разбавлением 10 см^3 стандартного раствора, содержащего 10 мг/см^3 церия или эрбия в расчете на окись.

Раствор 1, содержащий по 0,1 мг/см^3 лантана, церия, празеодима, неодима, самария и европия в расчете на окись: по 1 см^3 каждого стандартного раствора (10 мг/см^3) лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия в расчете на окись помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем до метки 1 моль/дм^3 раствором соляной кислоты.

Раствор 2, содержащий по 0,1 мг/см³ гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция в расчете на окись: по 1 см³ каждого стандартного раствора (10 мг/см³) гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция в расчете на окись помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки 1 моль/дм³ раствором соляной кислоты.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, х. ч., насыщенный раствор.

Натрий углекислый кристаллический по ГОСТ 84—76, х. ч., раствор с концентрацией 50 г/дм³.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, растворы с концентрацией 100 г/дм³ и 20 г/дм³.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, х. ч.

Калий бромноватокислый по ГОСТ 4457—74, х. ч.: 0,1 моль/дм³ раствор (16,8 г растворяют в 1000 см³ воды); 0,1 моль/дм³ раствор в 3,5 моль/дм³ растворе азотной кислоты; 0,1 моль/дм³ раствор в 7 моль/дм³ растворе азотной кислоты. Готовят в день употребления.

Аммоний роданистый 0,3 моль/дм³, 0,8 моль/дм³ растворы с pH 4,7.

Вода дистиллированная, дважды перегнанная в кварцевом перегонном приборе.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, х. ч., концентрированная и титрованные растворы: 0,01; 0,1; 0,3; 0,4; 0,5; 0,8; 1; 1,1; 1,2; 1,5; 2; 2,2; 2,4; 2,5; 3; 4; 5; 7 моль/дм³.

Кислота соляная, дважды перегнанная, 1,5 моль/дм³ раствор.

Кислота щавелевая, по ГОСТ 22180—76 х. ч., насыщенный раствор.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, х. ч., концентрированная, 3,5; 7 моль/дм³ растворы.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78, х. ч., концентрированная, 1 моль/дм³ раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, х. ч., концентрированный, раствор с концентрацией 50 г/дм³.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

Арсеназо-III, раствор с концентрацией 0,2 г/дм³.

Фенолфталеин по НТД, спиртовой раствор с концентрацией 10 г/дм³.

Ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (Д2ЭГФК), техническая (50—70 %) и улучшенная (не менее 95 %).

Д2ЭГФК 100 % получают из технической Д2ЭГФК или улучшенной Д2ЭГФК, очисткой по ГОСТ 23862.7—79 (пп. 3.1 и 3.2).

Трибутилфосфат (ТБФ) очищенный по ГОСТ 23862.7—79, п. 3.3.

Эфир этиловый.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Диметилдихлорсилан.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Диметилдихлорсилан, раствор в четыреххлористом углероде (1 : 4).

Этиленгликоль по ГОСТ 10164—75.

Кислота аскорбиновая, раствор с концентрацией 5 г/дм³ в 1 моль/дм³ соляной кислоте; готовят в день употребления.

Бензол по ГОСТ 5955—75.

Полистирол.

Раствор полистирола в бензоле с концентрацией 20 г/дм³; готовят в день употребления.

Аргон газообразный по ГОСТ 10157—79.

Кислород газообразный по ГОСТ 5583—78.

Азот газообразный по ГОСТ 9293—74.

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

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление образцов сравнения

Готовят две серии образцов сравнения (ОС). Одна серия (ЛОС) содержит лантан, церий, празеодим, неодим, самарий и европий (легкие РЗЭ). Другая серия (ТОС) содержит гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций (тяжелые РЗЭ).

3.1.1. Образцы сравнения ЛОС готовят разбавлением раствора 1, а ТОС — разбавлением раствора 2. Соответствующие количества раствора 1 или 2, указанные для каждого образца в табл. 1,

отбирают пипеткой, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и разбавляют 1 моль/дм³ соляной кислотой до метки.

3.2. Подготовка электродов

Электроды пропитывают полистиролом, погружая каждый электрод заточенной частью в раствор полистирола в бензоле концентрацией 20 г/дм³ на глубину 10—15 мм, выдерживают 2—3 с и высушивают на воздухе в течение 1 ч. Операцию пропитки и просушивания следует проводить в вытяжном шкафу.

Таблица 1

Обозначение образца	Количество лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия в расчете на окись, мг/см³	Количество раствора 1, взятое для разбавления, см³	Обозначение образца	Количество гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция в расчете на окись, мг/см³	Количество раствора 2, взятое для разбавления, см³
ЛОС-1	$5 \cdot 10^{-2}$	50	ТОС-1	$5 \cdot 10^{-2}$	50
ЛОС-2	$2 \cdot 10^{-2}$	20	ТОС-2	$2 \cdot 10^{-2}$	20
ЛОС-3	$1 \cdot 10^{-2}$	10	ТОС-3	$1 \cdot 10^{-2}$	10
ЛОС-4	$5 \cdot 10^{-3}$	5	ТОС-4	$5 \cdot 10^{-3}$	5
ЛОС-5	$2 \cdot 10^{-3}$	2	ТОС-5	$2 \cdot 10^{-3}$	2
ЛОС-6	$1 \cdot 10^{-3}$	1	ТОС-6	$1 \cdot 10^{-3}$	1
ЛОС-7	$5 \cdot 10^{-4}$	0,5	ТОС-7	$5 \cdot 10^{-4}$	0,5

Перед проведением анализа на электроды наносят по 0,02 см³ раствора хлористого натрия с концентрацией 20 г/дм³ и высушивают под лампой накаливания.

3.1.1, 3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3.3. Заполнение кварцевой колонки

В патрубок кварцевой колонки помещают неплотный комочек тефлоновой ваты и 100 мг порошка тефлона. Тефлон в колонке промывают 5—10 см³ ацетона, 5 см³ воды и 3 см³ раствора аммиака (1 : 20).

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Получение концентратов примесей РЗЭ

Концентраты редкоземельных примесей получают в экстракционно-хроматографических колонках. Приготовление экстракционно-хроматографических колонок и техника хроматографических разделений по ГОСТ 23862.7—79 (разд. 3).

4.2. Анализ лантана или его окиси

Выделение концентрата примесей: церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция.

Концентрат примесей РЗЭ получают в экстракционно-хроматографической колонке с водяной рубашкой. Внутренний диаметр колонки 16 мм. Колонка заполнена сорбентом (25 г силикагеля с размером зерна 0,06—0,07 мм + 15 см³ 100 %-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 40 см³).

Навеску металлического лантана массой 0,85 г или 1 г его окиси помещают в стакан вместимостью 100 см³, добавляют 6—8 см³ 7 моль/дм³ соляной кислоты, 0,5 см³ пероксида водорода и нагревают до растворения. Раствор упаривают почти досуха, хлориды РЗЭ растворяют в 50 см³ 0,01 моль/дм³ соляной кислоты и пропускают через экстракционно-хроматографическую колонку. Техника работы на экстракционно-хроматографической колонке по разд. 3 ГОСТ 23862.7—79. Стакан, в котором растворялась проба, промывают 50 см³ 0,3 моль/дм³ соляной кислотой, и промывной раствор пропускают через колонку. Через колонку пропускают 0,3 моль/дм³ соляную кислоту. 180 см³ элюата (включая объем пробы и промывного раствора) собирают в мерный цилиндр вместимостью 250 см³ (раствор чистого лантана). Далее элюат собирают в пробирки порциями по 5 см³, в каждой из которых определяют наличие лантана по разд. 3 ГОСТ 23862.7—79. Порции элюата, не содержащие лантан, переносят в мерный цилиндр вместимостью 1000 см³. Через колонку пропускают 450 см³ 7 моль/дм³ соляной кислоты, собирая элюат в тот же мерный цилиндр. Элюат упаривают в испарителе до объема 15—20 см³ и переносят в мерный цилиндр вместимостью 25 см³. Ра-

створ делят на две равные части, каждую переносят в отдельный стакан вместимостью 50 см³. В один стакан добавляют 0,02 см³ «внутреннего стандарта» эрбия (1 мг/см³) — концентрат легких РЗЭ: в другой добавляют 0,02 см³ «внутреннего стандарта» церия (1 мг/см³) — концентрат тяжелых РЗЭ.

4.3. Анализ церия или его двуокиси

Выделение концентрата примесей: лантана, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция

Концентрат примесей РЗЭ получают в экстракционно-хроматографической колонке без водяной рубашки. Внутренний диаметр колонки 29 мм. Колонка заполнена сорбентом (42 г силикагеля с размером зерна 0,1 мм + 25 см³ ТБФ, свободный объем колонки 60 см³).

Навеску металлического церия массой 1,62 г помещают в стакан вместимостью 100 см³, добавляют 30 см³ концентрированной азотной кислоты и растворяют при нагревании.

Навеску двуокиси церия массой 2 г помещают в стакан вместимостью 100 см³, смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, добавляют 5—6 капель фтористоводородной кислоты, 30 см³ концентрированной азотной кислоты и растворяют при нагревании.

Раствор пробы упаривают до объема 15 см³, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 30 см³ 0,1 моль/дм³ раствора бромноватокислого калия в воде. Через колонку пропускают 100 см³ 0,1 моль/дм³ раствора бромноватокислого калия в 7 моль/дм³ азотной кислоте. Элюат отбрасывают. Затем через колонку пропускают раствор пробы. Выделение концентрата примесей РЗЭ проводят при комнатной температуре. Техника работы на колонке — по разд. 3 ГОСТ 23862.7—79.

Стакан, в котором растворялась проба, промывают 10 см³ 0,1 моль/дм³ раствора бромноватокислого калия в 3,5 моль/дм³ азотной кислоте. Промывной раствор пропускают через колонку. Элюат собирают в мерный цилиндр вместимостью 250 см³. Через колонку пропускают 70 см³ 0,1 моль/дм³ раствора бромноватокислого калия в 3,5 моль/дм³ азотной кислоте, собирая элюат в тот же цилиндр. Собирают 120 см³ элюата (включая объем пробы и промывного раствора). Элюат упаривают в испарителе до объема 20 см³, переносят в стакан вместимостью 100 см³ и добавляют 0,04 см³ «внутреннего стандарта» эрбия (1 мг/см³) (концентрат примесей РЗЭ). Через колонку пропускают 100 см³ 1 моль/дм³ соляной кислоты, 100 см³ раствора аскорбиновой кислоты и 100 см³ 7 моль/дм³ соляной кислоты. Элюаты собирают в стакан вместимостью 500 см³ (раствор чистого церия). Через колонку пропускают 100 см³ 0,1 моль/дм³ соляной кислоты. Элюат отбрасывают.

4.4. Анализ иттербия или его окиси

Выделение концентрата примесей: лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия

Концентрат примесей получают в экстракционно-хроматографической колонке с водяной рубашкой. Внутренний диаметр колонки 26 мм. Колонка заполнена сорбентом (100 г силикагеля с размером зерна 0,06—0,07 мм + 60 см³ 100 %-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 160 см³).

Навеску металлического иттербия массой 0,44 г или 0,5 г его окиси помещают в стакан вместимостью 50 см³, добавляют 6—8 см³ 7 моль/дм³ соляной кислоты и 0,5 см³ пероксида водорода, нагревают до полного растворения и упаривают до влажных солей. Хлориды РЗЭ растворяют в 15 см³ 4 моль/дм³ соляной кислоты и пропускают через экстракционно-хроматографическую колонку. Техника работы на экстракционно-хроматографической колонке — по разд. 3 ГОСТ 23862.7—79. Стакан, в котором растворялась проба, промывают 15 см³ 5 моль/дм³ соляной кислоты. Промывной раствор пропускают через экстракционно-хроматографическую колонку. Затем через колонку пропускают 5 моль/дм³ соляную кислоту. Первые 60 см³ элюата, включая объемы раствора пробы и промывного раствора, отбрасывают, следующие 500 см³ элюата собирают в мерный цилиндр вместимостью 1000 см³, далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 см³, в каждой из которых определяют наличие иттербия по разд. 3 ГОСТ 23862.7—79.

Порции элюата, не содержащие иттербий, добавляют к элюату в мерном цилиндре, элюат упаривают в испарителе до объема 15—20 см³ и переносят в мерный цилиндр вместимостью 25 см³. Раствор делят на две равные части, каждую переносят в отдельный стакан вместимостью 50 см³. В один стакан добавляют 0,02 см³ «внутреннего стандарта» эрбия (1 мг/см³) — концентрат легких РЗЭ; в другой — 0,02 см³ «внутреннего стандарта» церия (1 мг/см³) — концентрат тяжелых РЗЭ.

Через колонку пропускают 7 моль/дм³ соляную кислоту. В мерный цилиндр вместимостью 2000 см³ собирают 2000 см³ элюата (раствор чистого иттербия).

4.3, 4.4. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4.5. Анализ лютеция или его окиси

Выделение концентрата примесей: лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия

Концентрат примесей получают в экстракционно-хроматографической колонке с водяной рубашкой. Внутренний диаметр колонки 30 мм. Колонка заполнена сорбентом (115 г силикагеля с размером зерна 0,06—0,07 мм + 70 см³ 100%-ной Д2ЭГФК. Свободный объем сорбента 180 см³).

Навеску металлического лютеция массой 0,44 г или 0,5 г его окиси помещают в стакан вместимостью 50 см³, добавляют 6—8 см³ 7 моль/дм³ соляной кислоты, 0,5 см³ пероксида водорода, нагревают до полного растворения и упаривают до влажных солей. Хлориды РЗЭ растворяют в 15 см³ 7 моль/дм³ соляной кислоты и пропускают через экстракционно-хроматографическую колонку. Техника работы на экстракционно-хроматографической колонке по разд. 3 ГОСТ 23862.7—79.

Стакан, в котором растворялась проба, промывают 15 см³ 7 моль/дм³ соляной кислоты. Промывной раствор пропускают через колонку. Затем через колонку пропускают 7 моль/дм³ соляную кислоту. Первые 70 см³ элюата, включая объем раствора пробы и промывного раствора, отбрасывают, следующие 700 см³ элюата собирают в мерный цилиндр вместимостью 1000 см³. Далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 см³, в каждой из которых определяют наличие лютеция по разд. 3 ГОСТ 23862.7—79. Порции элюата, не содержащие лютеций, добавляют в цилиндр с элюатом и упаривают в испарителе до объема 15—20 см³. Раствор переносят в мерный цилиндр вместимостью 25 см³, делят на две равные части, каждую переносят в отдельный стакан вместимостью 50 см³. В один стакан добавляют 0,02 см³ внутреннего стандарта эрбия (1 мг/см³) — концентрат легких РЗЭ; в другой — 0,02 см³ внутреннего стандарта церия (1 мг/см³) — концентрат тяжелых РЗЭ.

Колонку промывают 1600 см³ 7 моль/дм³ соляной кислоты, собирая элюат в стакан (раствор чистого лютеция).

4.6. Анализ иттрия или его окиси

Выделение концентрата примесей: лантана, церия, празеодима, неодима, самария и европия

Концентрат примесей получают в экстракционно-хроматографической колонке внутренним диаметром 25 мм, заполненной сорбентом (50 г силикагеля с размером зерна 0,06—0,07 мм + 30 см³ 100 %-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 75 см³).

Навеску металлического иттрия массой 0,79 г или 1 г его окиси помещают в стакан вместимостью 50 см³, добавляют 5—6 см³ 7 моль/дм³ соляной кислоты, 0,5 см³ пероксида водорода и нагревают до полного растворения. Раствор упаривают до влажных солей, которые растворяют в 30 см³ 2,5 моль/дм³ соляной кислоты и пропускают через экстракционно-хроматографическую колонку. Техника работы на колонке по разд. 3 ГОСТ 23862.7—79.

Стакан, в котором растворялась проба, промывают 15 см³ 2,5 моль/дм³ соляной кислоты. Далее колонку промывают 2,5 моль/дм³ соляной кислотой, 85 см³ элюата собирают в мерный цилиндр вместимостью 100 см³. Далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 см³, в каждой из которых определяют наличие иттрия (разд. 3 ГОСТ 23862.7—79). Порции элюата, не содержащие иттрий, добавляют к основной порции элюата в мерном цилиндре, упаривают в испарителе до объема 15—20 см³ и переносят в стакан вместимостью 50 см³, добавляют 0,02 см³ раствора внутреннего стандарта эрбия (1 мг/см³) (концентрат примесей легких РЗЭ). Затем через колонку пропускают 250 см³ 7 моль/дм³ соляной кислоты. Элюат собирают в стакан (раствор чистого иттрия).

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.7. Анализ иттрия или его окиси

Выделение концентрата примесей: гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция

Концентрат примесей РЗЭ получают в экстракционно-хроматографической колонке без водяной рубашки диаметром 28 мм, заполненной сорбентом (58 г силикагеля с размером зерна 0,1 мм + 35 см³ ТБФ, свободный объем сорбента 85 см³).

Навеску металлического иттрия массой 0,39 г или 0,5 г его окиси помещают в стакан вместимостью 100 см³, добавляют 5—7 см³ 7 моль/дм³ соляной кислоты, 0,5 см³ пероксида водорода и нагревают до полного растворения. Раствор упаривают до влажных солей, растворяют в 30 см³ 0,8 моль/дм³ раствора роданистого аммония и пропускают через экстракционно-хроматографическую колонку, предварительно промытую 300 см³ дистиллированной воды до pH 4,4 и 150 см³ 0,8 моль/дм³ раствора роданистого аммония. Техника работы на колонке по разд. 3 ГОСТ 23862.7—79. Выделение концентрата примесей РЗЭ проводят при комнатной температуре.

Стакан, в котором растворялась проба, промывают 30 $см^3$ 0,8 моль/$дм^3$ раствора роданистого аммония. Далее колонку промывают 0,3 моль/$дм^3$ раствором роданистого аммония. Первые 100 $см^3$, включая объем раствора пробы и промывного раствора, отбрасывают. Далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 $см^3$, в каждой из которых определяют наличие иттрия по ГОСТ 23862.7—79 п. 3.8. Порции элюата, не содержащие иттрий, отбрасывают. Далее 180 $см^3$ элюата собирают в стакан (раствор чистого иттрия). Затем элюат собирают в пробирки порциями по 10 $см^3$, в каждой из которых определяют наличие иттрия по разд. 3 ГОСТ 23862.7—79. Порции элюата, не содержащие иттрий, переносят в испаритель и в дальнейшем упаривают вместе с последующими порциями элюата. Последующие порции элюата получают, пропуская через колонку 200 $см^3$ 1 моль/$дм^3$ соляной кислоты. Элюат упаривают в испарителе до объема 15—20 $см^3$, переносят в стакан вместимостью 50 $см^3$ и добавляют 0,02 $см^3$ раствора внутреннего стандарта церия 1 мг/$см^3$ (концентрат примесей РЗЭ).

4.8. Очистка концентратов редкоземельных примесей и подготовка их к спектральному анализу

Концентраты примесей РЗЭ, выделенные из лантана, иттербия, лютеция и примеси легких РЗЭ из иттрия упаривают до объема 2—3 $см^3$, а концентраты примесей, выделенные из церия, и примеси тяжелых РЗЭ из иттрия упаривают до появления осадка.

Каждый из упаренных растворов нейтрализуют аммиаком до pH 10 по фенолфталеину и фильтруют через кварцевую колонку, промытую перед анализом 5 $см^3$ ацетона и 5 $см^3$ раствора аммиака 1 : 20. Затем осадок в колонке промывают 5 $см^3$ раствора аммиака 1 : 20 и 10 $см^3$ 1 моль/$дм^3$ фтористоводородной кислоты порциями по 2—3 $см^3$ (порции фтористоводородной кислоты отмеряют полиэтиленовой пипеткой) и 2 $см^3$ ацетона. Элюаты отбрасывают. Далее через колонку пропускают 6 $см^3$ 1,5 моль/$дм^3$ соляной кислоты, элюат собирают в гидрофобизированный кварцевый тигель.

Растворы в гидрофобизированных кварцевых тиглях упаривают до 2—3 капель. Каждую каплю переносят гидрофобизированной кварцевой пипеткой на торец подготовленного электрода и высушивают под лампой накаливания. Промывают тигель 1—2 каплями 7 моль/$дм^3$ соляной кислоты и той же пипеткой каждую каплю промывного раствора переносят на электрод и высушивают.

4.9. Спектральный анализ подготовленных концентратов РЗЭ

Спектральный анализ проводят на спектрографе ДФС-13. Ширина щели — 15 мкм. Система освещения щели — однолинзовая. На щель проектируется увеличенное четкое изображение электродов. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока 10 А в контролируемой атмосфере, для чего нижний электрод с пробой или образцом сравнения — анод, а верхний электрод, заточенный на конус, — катод помещают в кварцевую камеру, через которую непрерывно пропускают аргон и кислород из баллонов. Скорость подачи аргона 5,0 $дм^3$/мин, кислорода 2,5 $дм^3$/мин. Состав газовой смеси в камере: 70 % аргона, 30 % кислорода.

4.9.1. Определение легких РЗЭ

На подготовленные электроды (ГОСТ 23862.8—79 п. 3.2) наносят гидрофобизированной микропипеткой на 0,1 $см^3$ по 0,02 $см^3$ раствора внутреннего стандарта эрбия (1 мг/$см^3$), высушивают и наносят по 0,02 $см^3$ одного из образцов сравнения в порядке возрастания концентраций (ЛОС-7 — ЛОС-1). Каждый из образцов сравнения наносят на два электрода.

Спектры подготовленных к спектральному анализу концентратов примесей легких РЗЭ фотографируют вместе с образцами сравнения ЛОС-7 — ЛОС-1.

Спектры фотографируют на пластинках типа 1 в области 390—425 нм. Время экспозиции 20 с.

Экспонированные фотопластинки проявляют 3 мин, промывают водой, фиксируют, промывают в проточной воде (15 мин) и сушат.

4.9.2. Определение тяжелых РЗЭ

На подготовленные электроды (ГОСТ 23862.8—79 п. 3.2) наносят гидрофобизированной микропипеткой на 0,1 $см^3$ по 0,02 $см^3$ раствора внутреннего стандарта церия (1 мг/$см^3$) в расчете на окись, высушивают и наносят по 0,02 $см^3$ одного из образцов сравнения в порядке возрастания концентраций (ТОС-7 — ТОС-1). Каждый из образцов сравнения наносят на два графитовых электрода.

Спектры подготовленных к спектральному анализу концентратов тяжелых РЗЭ фотографируют вместе с образцами сравнения ТОС-7 — ТОС-1.

Спектры фотографируют на пластинках тип 1 в области 310—340 нм. Время экспозиции 20 с. Экспонированные фотопластинки проявляют 3 мин, промывают водой, фиксируют, промывают в проточной воде 15 мин и сушат.

4.9.1, 4.9.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4.9.3. Определение тяжелых РЗЭ, выделенных из церия

На подготовленные электроды (см. п. 3.2) наносят гидрофобизированной пипеткой на 0,1 см³ по 0,02 см³ раствора внутреннего стандарта эрбия (1 мг/см³), высушивают и наносят по 0,02 см³ одного из образцов сравнения в порядке возрастания концентраций (ТОС-7 — ТОС-1). Каждый из образцов сравнения наносят на два графитовых электрода. Спектры подготовленных к спектральному анализу концентратов тяжелых РЗЭ, выделенные из церия, фотографируют вместе с образцами сравнения ТОС-7 — ТОС-1 при условиях, приведенных в п. 4.9.2.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. В каждой спектрограмме фотометрируют почернения аналитической линии определяемого элемента S_a и линии сравнения S_c (линиями сравнения служат линии элемента внутреннего стандарта церия или эрбия) (см. табл. 2) и вычисляют разность почернений $\Delta S = S_a - S_c$. По двум параллельным значениям ΔS_1 и ΔS_2, полученным по двум спектрам, снятым для каждого образца сравнения, находят среднеарифметическое значение $\Delta\overline{S}$. По значениям lg C и $\Delta\overline{S}$ для образцов сравнения строят градуировочный график в координатах (lg C, $\Delta\overline{S}$). Массу определяемой примеси (МКГ) находят по градуировочному графику по значению ΔS для пробы (m_1).

Массовую долю определяемых окисей РЗЭ (X) в окисях лантана, церия, иттербия и лютеция в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{2m_1}{m} \cdot 10^{-4}.$$

Массовую долю определяемых окисей РЗЭ (X_1) в окиси иттрия в процентах рассчитывают по формуле

$$X_1 = \frac{m_1}{m} \cdot 10^{-4},$$

где m_1 — масса определяемой примеси, мкг;

m — масса навески анализируемой пробы в расчете на окись, г.

Расхождения результатов двух анализов (отношение большого результата к меньшему) не должны превышать значения допускаемого расхождения, равного 3.

Таблица 2

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Длина волны линии сравнения, нм («внутреннего стандарта»)		Интервал определяемых масс, мкг	Условие применения линий
		церия	эрбия		
Лантан	394,91	395,63	394,65	0,01—0,2	Кроме концентратов, выделенных из тулия
	394,91	395,54	394,32	0,1—1,0	
	398,85	398,89	398,84	0,02—0,2	
	398,85	—	399,12	0,1—1,0	
	399,58	—	399,60	0,02—0,1	
	399,58	399,38	399,53	0,1—1,0	
	404,29	404,43	—	0,1—1,0	
	433,77	—	433,90	0,02—0,2	
Церий	408,32	—	408,30	0,1—1,0	—
	416,56	—	416,48	0,1—1,0	
	422,26	—	422,10	0,2—1,0	
	424,87	—	425,10	0,1—1,0	
Празеодим	405,65	405,63	405,68	0,1—1,0	—
	410,08	410,09	—	0,1—1,0	
	418,95	—	418,95	0,1—1,0	
	422,30	—	422,37	0,1—1,0	

Продолжение табл. 2

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Длина волны линии сравнения, нм («внутреннего стандарта»)		Интервал определяемых масс, мкг	Условие применения линий
		церия	эрбия		
Неодим	430,36	430,43	430,23	0,04—0,4	—
	406,11	406,07	—	0,04—0,4	
	401,23	401,29	—	0,1—1,0	
	401,23	401,24	—	0,2—1,0	
	397,33	397,34	397,40	0,1—1,0	
	415,61	415,55	—	0,1—1,0	
	430,36	430,13	430,38	0,1—1,0	
Самарий	428,08	428,19	428,60	0,04—0,4	Кроме концентратов, выделенных из диспрозия
	425,64	425,60	425,61	0,04—0,4	
	425,64	425,61	425,10	0,1—1,0	
Европий	420,51	420,58	420,54	0,01—0,04	—
	420,51	420,29	420,06	0,04—0,2	
	412,97	412,99	413,15	0,02—0,2	
	397,20	—	397,30	0,1—1,0	
	397,20	—	396,94	0,04—0,2	
	412,97	412,35	—	0,1—1,0	
Гадолиний	335,05	335,10	—	0,02—0,2	Кроме концентратов, выделенных из гольмия
	335,05	335,23	—	0,1—1,0	
	335,86	335,68	—	0,02—0,1	
	335,86	335,50	—	0,04—1,0	
	336,22	335,72	—	0,04—1,0	
	342,24	342,25	—	0,1—1,0	
	342,25	341,89	—	0,02—0,1	
Тербий	332,44	332,48	—	0,1—1,0	Кроме концентратов, выделенных из иттербия
	321,91	322,04	—	0,1—1,0	
	319,96	319,93	—	0,1—1,0	
	329,31	329,53	—	0,2—1,0	
	332,44	332,54	—	0,1—1,0	
	332,44	332,60	—	0,1—1,0	
	350,92	350,97	—	0,1—1,0	
Диспрозий	340,78	340,58	—	0,02—0,2	—
	331,99	332,06	—	0,2—1,0	
	353,17	353,24	—	0,02—0,1	
	353,17	353,41	—	0,04—0,1	
	343,44	343,36	—	0,1—1,0	
	347,71	347,68	—	0,1—1,0	
	353,60	353,41	—	0,2—1,0	
Гольмий	345,60	345,16	—	0,01—0,1	Кроме концентратов, выделенных из диспрозия и тулия
	345,60	345,98	—	0,1—1,0	
	345,31	344,83	—	0,2—1,0	
	339,90	339,29	—	0,02—0,1	
	339,90	339,41	—	0,1—1,0	
Эрбий	323,06	323,12	—	0,02—04	—
	323,06	322,94	—	0,1—1,0	
	326,48	326,64	—	0,02—0,1	
	326,48	326,39	—	0,2—1,0	
Тулий	313,13	312,93	—	0,02—0,2	—
	313,13	312,75	—	0,1—1,0	
Иттербий	328,94	328,52	—	0,01—0,1	—
	319,29	319,18	—	0,1—1,0	

gost.e-ecolog.ru