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/см^3 гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция в расчете на окись: по 1 см^3 каждого стандартного раствора (10 мг/см^3) гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция в расчете на окись помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем до метки 1 моль/дм^3 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/дм^3.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, растворы с концентрацией 100 г/дм^3 и 20 г/дм^3.

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

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

Аммоний роданистый 0,3 моль/дм^3, 0,8 моль/дм^3 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/дм^3.

Кислота соляная, дважды перегнанная, 1,5 моль/дм^3 раствор.

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

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78, х. ч., концентрированная, 1 моль/дм^3 раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, х. ч., концентрированный, раствор с концентрацией 50 г/дм^3.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

Арсеназо-III, раствор с концентрацией 0,2 г/дм^3.

Фенолфталеин по НТД, спиртовой раствор с концентрацией 10 г/дм^3.

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/дм^3 в 1 моль/дм^3 соляной кислоте; готовят в день употребления.

Бензол по ГОСТ 5955—75.

Полистирол.

Раствор полистирола в бензоле с концентрацией 20 г/дм^3; 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 $см^3$ и разбавляют 1 моль/$дм^3$ соляной кислотой до метки.

3.2. Подготовка электродов

Электроды пропитывают полистиролом, погружая каждый электрод заточенной частью в раствор полистирола в бензоле концентрацией 20 г/$дм^3$ 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/$см^3$	Количество раствора 1, взятое для разбавления, $см^3$	Обозначение образца	Количество гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция в расчете на окись, мг/$см^3$	Количество раствора 2, взятое для разбавления, $см^3$
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 $см^3$ раствора хлористого натрия с концентрацией 20 г/$дм^3$ 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 $см^3$ ацетона, 5 $см^3$ воды и 3 $см^3$ 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 $см^3$ 100 %-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 40 $см^3$).

Навеску металлического лантана массой 0,85 г или 1 г его окиси помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, добавляют 6—8 $см^3$ 7 моль/$дм^3$ соляной кислоты, 0,5 $см^3$ пероксида водорода и нагревают до растворения. Раствор упаривают почти досуха, хлориды РЗЭ растворяют в 50 $см^3$ 0,01 моль/$дм^3$ 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 $см^3$ 0,3 моль/$дм^3$ соляной кислотой, и промывной раствор пропускают через колонку. Через колонку пропускают 0,3 моль/$дм^3$ соляную кислоту. 180 $см^3$ элюата (включая объем пробы и промывного раствора) собирают в мерный цилиндр вместимостью 250 $см^3$ (раствор чистого лантана). Далее элюат собирают в пробирки порциями по 5 $см^3$, 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 $см^3$. Через колонку пропускают 450 $см^3$ 7 моль/$дм^3$ соляной кислоты, собирая элюат в тот же мерный цилиндр. Элюат упаривают в испарителе до объема 15—20 $см^3$ и переносят в мерный цилиндр вместимостью 25 $см^3$. Ра-

створ делят на две равные части, каждую переносят в отдельный стакан вместимостью 50 $см^3$. В один стакан добавляют 0,02 $см^3$ «внутреннего стандарта» эрбия (1 $мг/см^3$) — концентрат легких РЗЭ: в другой добавляют 0,02 $см^3$ «внутреннего стандарта» церия (1 $мг/см^3$) — 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 $см^3$ ТБФ, свободный объем колонки 60 $см^3$).

Навеску металлического церия массой 1,62 г помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, добавляют 30 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и растворяют при нагревании.

Навеску двуокиси церия массой 2 г помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, добавляют 5—6 капель фтористоводородной кислоты, 30 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и растворяют при нагревании.

Раствор пробы упаривают до объема 15 $см^3$, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 30 $см^3$ 0,1 $моль/дм^3$ раствора бромноватокислого калия в воде. Через колонку пропускают 100 $см^3$ 0,1 $моль/дм^3$ раствора бромноватокислого калия в 7 $моль/дм^3$ 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 $см^3$ 0,1 $моль/дм^3$ раствора бромноватокислого калия в 3,5 $моль/дм^3$ азотной кислоте. Промывной раствор пропускают через колонку. Элюат собирают в мерный цилиндр вместимостью 250 $см^3$. Через колонку пропускают 70 $см^3$ 0,1 $моль/дм^3$ раствора бромноватокислого калия в 3,5 $моль/дм^3$ азотной кислоте, собирая элюат в тот же цилиндр. Собирают 120 $см^3$ элюата (включая объем пробы и промывного раствора). Элюат упаривают в испарителе до объема 20 $см^3$, переносят в стакан вместимостью 100 $см^3$ и добавляют 0,04 $см^3$ «внутреннего стандарта» эрбия (1 $мг/см^3$) (концентрат примесей РЗЭ). Через колонку пропускают 100 $см^3$ 1 $моль/дм^3$ соляной кислоты, 100 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты и 100 $см^3$ 7 $моль/дм^3$ соляной кислоты. Элюаты собирают в стакан вместимостью 500 $см^3$ (раствор чистого церия). Через колонку пропускают 100 $см^3$ 0,1 $моль/дм^3$ 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 $см^3$ 100 %-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 160 $см^3$).

Навеску металлического иттербия массой 0,44 г или 0,5 г его окиси помещают в стакан вместимостью 50 $см^3$, добавляют 6—8 $см^3$ 7 $моль/дм^3$ соляной кислоты и 0,5 $см^3$ пероксида водорода, нагревают до полного растворения и упаривают до влажных солей. Хлориды РЗЭ растворяют в 15 $см^3$ 4 $моль/дм^3$ 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 $см^3$ 5 $моль/дм^3$ соляной кислоты. Промывной раствор пропускают через экстракционно-хроматографическую колонку. Затем через колонку пропускают 5 $моль/дм^3$ соляную кислоту. Первые 60 $см^3$ элюата, включая объемы раствора пробы и промывного раствора, отбрасывают, следующие 500 $см^3$ элюата собирают в мерный цилиндр вместимостью 1000 $см^3$, далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 $см^3$, 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 $см^3$ и переносят в мерный цилиндр вместимостью 25 $см^3$. Раствор делят на две равные части, каждую переносят в отдельный стакан вместимостью 50 $см^3$. В один стакан добавляют 0,02 $см^3$ «внутреннего стандарта» эрбия (1 $мг/см^3$) — концентрат легких РЗЭ; в другой — 0,02 $см^3$ «внутреннего стандарта» церия (1 $мг/см^3$) — концентрат тяжелых РЗЭ.

Через колонку пропускают 7 $моль/дм^3$ соляную кислоту. В мерный цилиндр вместимостью 2000 $см^3$ собирают 2000 $см^3$ 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 $см^3$ 100%-ной Д2ЭГФК. Свободный объем сорбента 180 $см^3$).

Навеску металлического лютеция массой 0,44 г или 0,5 г его окиси помещают в стакан вместимостью 50 $см^3$, добавляют 6—8 $см^3$ 7 моль/$дм^3$ соляной кислоты, 0,5 $см^3$ пероксида водорода, нагревают до полного растворения и упаривают до влажных солей. Хлориды РЗЭ растворяют в 15 $см^3$ 7 моль/$дм^3$ 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 $см^3$ 7 моль/$дм^3$ соляной кислоты. Промывной раствор пропускают через колонку. Затем через колонку пропускают 7 моль/$дм^3$ соляную кислоту. Первые 70 $см^3$ элюата, включая объем раствора пробы и промывного раствора, отбрасывают, следующие 700 $см^3$ элюата собирают в мерный цилиндр вместимостью 1000 $см^3$. Далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 $см^3$, 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 $см^3$. Раствор переносят в мерный цилиндр вместимостью 25 $см^3$, делят на две равные части, каждую переносят в отдельный стакан вместимостью 50 $см^3$. В один стакан добавляют 0,02 $см^3$ внутреннего стандарта эрбия (1 мг/$см^3$) — концентрат легких РЗЭ; в другой — 0,02 $см^3$ внутреннего стандарта церия (1 мг/$см^3$) — концентрат тяжелых РЗЭ.

Колонку промывают 1600 $см^3$ 7 моль/$дм^3$ 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 $см^3$ 100 %-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 75 $см^3$).

Навеску металлического иттрия массой 0,79 г или 1 г его окиси помещают в стакан вместимостью 50 $см^3$, добавляют 5—6 $см^3$ 7 моль/$дм^3$ соляной кислоты, 0,5 $см^3$ пероксида водорода и нагревают до полного растворения. Раствор упаривают до влажных солей, которые растворяют в 30 $см^3$ 2,5 моль/$дм^3$ 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 $см^3$ 2,5 моль/$дм^3$ соляной кислоты. Далее колонку промывают 2,5 моль/$дм^3$ соляной кислотой, 85 $см^3$ элюата собирают в мерный цилиндр вместимостью 100 $см^3$. Далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 $см^3$, 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 $см^3$ и переносят в стакан вместимостью 50 $см^3$, добавляют 0,02 $см^3$ раствора внутреннего стандарта эрбия (1 мг/$см^3$) (концентрат примесей легких РЗЭ). Затем через колонку пропускают 250 $см^3$ 7 моль/$дм^3$ 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 $см^3$ ТБФ, свободный объем сорбента 85 $см^3$).

Навеску металлического иттрия массой 0,39 г или 0,5 г его окиси помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, добавляют 5—7 $см^3$ 7 моль/$дм^3$ соляной кислоты, 0,5 $см^3$ пероксида водорода и нагревают до полного растворения. Раствор упаривают до влажных солей, растворяют в 30 $см^3$ 0,8 моль/$дм^3$ раствора роданистого аммония и пропускают через экстракционно-хроматографическую колонку, предварительно промытую 300 $см^3$ дистиллированной воды до pH 4,4 и 150 $см^3$ 0,8 моль/$дм^3$ 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 $см^3$ 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 (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 $S_л$ и линии сравнения $S_с$ (линиями сравнения служат линии элемента внутреннего стандарта церия или эрбия) (см. табл. 2) и вычисляют разность почернений $\Delta S = S_л - S_с$. 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