Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Е С Т А Н Д А Р Т Ы

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКИСИ

Методы анализа

Издание официальное

Москва
ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
2003

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.85/86:543.42:006.354

ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

Сборник «Редкоземельные металлы и их окиси. Методы анализа» содержит стандарты, утвержденные до 1 ноября 2003 г.

В стандарты внесены изменения, принятые до указанного срока.

Текущая информация о вновь утвержденных и пересмотренных стандартах, а также о принятых к ним изменениях публикуется в выпускаемом ежемесячно информационном указателе «Государственные стандарты»

©ИПК Издательство стандартов, 2003

Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКИСИ

Общие требования к методам анализа

ГОСТ 23862.0—79

Rare-earth metals and their oxides.
General requirements for methods of analysis

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)

1. Настоящий стандарт устанавливает общие требования к методам анализа редкоземельных металлов и их окисей.

2. Отбор проб проводят по нормативно-технической документации на продукцию данного вида.

3. Для приготовления растворов и проведения анализов применяют дистиллированную воду по ГОСТ 6709—72 или деионизованную воду и реактивы квалификации х, ч., если не указана иная квалификация или специальный для данного анализа способ ее очистки.

4. Деионизованную воду получают, пропуская дистиллированную через хроматографические колонки, заполненные катионитом КУ-1 или аналогичным и анионитом АН-1 или аналогичным.

5. Навески анализируемой пробы и материала, используемого для приготовления образцов сравнения и стандартных растворов, взвешивают с погрешностью не более 0,00025 г. Навески анализируемой пробы и образцов сравнения в ходе спектрального анализа допускается взвешивать с погрешностью не более 0,002 г.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

6. В выражении «разбавленная 1 : 1, 1 : 2 и т. д.» первые цифры означают объемные части кислоты или какого-либо раствора, вторые — объемные части воды.

7. Выражение «окись редкоземельного элемента (окись РЗЭ), чистая по определяемым примесям» означает, что эти примеси не обнаружены методом анализа, регламентированным соответствующим стандартом.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

8. При химико-спектральном определении примесей окисей РЗЭ редкоземельных металлах и их окисях перед каждыми десятью анализами проводят контрольный опыт, выполняя все стадии анализа в отсутствие основы. Все реактивы для экстракционно-хроматографических разделений готовят в количествах, достаточных для 11 (или более) разделений. Содержание определяемых примесей в контрольном опыте должно быть меньше минимально определяемого, приведенного в соответствующем стандарте. В противном случае реактивы заменяют.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

9. Проверку работы экстракционно-хроматографической колонки допускается проводить методом радиоактивных индикаторов, приведенным в приложении.

10. Переведение проб редкоземельных металлов в окиси осуществляют следующим образом: навеску анализируемого металла, кроме церия, массой 100—300 мг помещают в кварцевую чашку (при определении кремния — платиновую) вместимостью 30—50 $см^3$, добавляют 3—5 $см^3$ азотной кислоты (1 : 1), растворяют при комнатной температуре, а затем при нагревании упаривают до влажных солей, дважды обрабатывают дистиллированной водой, каждый раз упаривая раствор досуха; сухой остаток

нагревают до удаления окислов азота и прокаливают в муфельной печи при 900—950 °С в течение 1—2 ч; навеску церия массой 100—300 мг помещают в кварцевую чашку (при определении кремния — платиновую), окисляют при нагревании на электрической плитке и прокаливают в муфельной печи при 900—950 °С в течение 1—2 ч.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

11. Допускается применение других методик, если их метрологические характеристики не уступают характеристикам методик, включенных в настоящий сборник.

12. При наличии в тексте стандарта таблиц с указанием нескольких аналитических пар линий для одного диапазона определяемых содержаний допускается использование любой пары.

13. Допускается применение другой аппаратуры, материалов, посуды и реактивов (в том числе зарубежных) при условии получения метрологических характеристик, не хуже указанных в соответствующих стандартах на методы анализа.

14. Расхождения результатов параллельных определений и результатов анализов с доверительной вероятностью 0,95 не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в соответствующих стандартах на методы анализа.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

15. **(Исключен, Изм. № 2).**

16. При вычислении результатов полярографических определений серы все высоты пиков пересчитывают на одну и ту же инструментальную чувствительность полярографа.

17. В стандартах приведены допускаемые расхождения для нескольких значений диапазона определяемых содержаний. Допускаемые расхождения для других значений указанного диапазона рассчитывают методом линейной интерполяции.

18. Для контроля точности результатов анализа используют стандартные образцы состава редкоземельных металлов и их окисей, близкие по химическому составу к анализируемым образцам.

Для методов анализа, в которых расхождение результатов вычисляют в виде разности, результат анализа СО считают точным, если абсолютное значение разности результатов анализа СО и аттестованного значения $C_{ат}$ при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не превышает значения $\Delta = \sqrt{\Delta_{ат}^2 + q_n^2 \cdot d^2}$,

где $\Delta_{ат}$ — погрешность аттестации СО;

d — допускаемое расхождение результатов анализа;

$$q_n = \frac{U_P}{Q_{P,n}},$$

где U_P — 1,96 (при $P = 0{,}95$) — квантиль нормального распределения;

$Q_{P,n}$ — коэффициент, значения которого для $P = 0{,}95$ и n параллельных определений приведены в таблице.

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Q	2,77	3,31	3,63	3,86	4,03	4,17	4,29	4,39	4,47

Для методов анализа, в которых расхождение результатов вычисляют в виде отношения, результат анализа СО считают точным, если отношение результата анализа СО и аттестованного значения $C_{ат}$ (вычисляют отношение большего значения к меньшему) при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не превышает значения

$$\Delta = \sqrt{\left(\frac{\Delta_{ат}}{C_{ат}}\right)^2 + q_n^2 \cdot d^2}.$$

Допускается использовать отраслевые стандартные образцы состава редкоземельных металлов и их окисей и стандартные образцы предприятий, аттестованные в соответствии с ГОСТ 8.315—97.

Для контроля точности результатов анализа, полученных спектральным методом, в котором предусмотрено предварительное смешивание анализируемого материала с порошковым графитом, допускается использование стандартного образца состава графитового порошка (ПГ-27 пр) ГСО 2820—83.

При отсутствии стандартных образцов состава контроль точности проводят, как приведено ниже.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

18.1. Точность результатов анализа при использовании фотометрического, флуоресцентного, нефелометрического и полярографического методов анализа контролируют методом добавок.

Добавка должна в 2—3 раза превышать содержание определяемой примеси в пробе C_1, а при $C_1 \leq C_м$, если $C_м$ — нижний предел определяемых содержаний, добавка должна в 2—3 раза превышать значение $C_м$.

Результаты анализа считают точными, если разность (d) расчетного (содержание определяемой примеси в пробе плюс добавка — C_2) и найденного значений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не превышает значения, вычисленного по формуле

$$d = 0{,}7\sqrt{d_1^2 + d_2^2},$$

где d_1 — допускаемое расхождение для C_1;

d_2 — допускаемое расхождение для C_2.

Допускаемые расхождения приведены в соответствующих стандартах на методы анализа. Значение C_2 не должно превышать значения $C_в$, где $C_в$ — верхний предел определяемых содержаний, указанных в соответствующих стандартах.

18.2. Точность результатов анализа при использовании спектрального, пламенной фотометрии, люминесцентного, активационного, химико-спектрального и химико-активационного методов анализа контролируют для каждой определяемой примеси при переходе к новому комплекту образцов сравнения или стандартных растворов.

С этой целью для одной и той же пробы, содержащей определяемую примесь в контролируемом диапазоне концентраций, с использованием старого (с) и нового (н) комплектов образцов сравнения или стандартных растворов получают по четыре результата анализа и вычисляют средние геометрические значения $C_с$ и $C_н$.

Затем находят отношение большего из полученных значений $C_с$ и $C_н$ к меньшему. Результаты анализа считают точными, если это отношение не превышает корня квадратного из допускаемого расхождения результатов двух анализов, приведенного в соответствующем стандарте для содержания, равного $C_с$.

Контроль точности проводят для каждого интервала между ближайшими по содержанию образцами сравнения по мере поступления на анализ соответствующих проб.

18.3. Допускается контролировать точность результатов анализа сравнением с результатами анализа, полученными другим стандартизованным методом. Расхождения результатов анализа, полученных обоими методами, с вероятностью 0,95 не должны превышать значения D, вычисленного по формуле

$$\Delta = 0{,}7\sqrt{d_1^2 + d_2^2},$$

где d_1 — допускаемое расхождение, приведенное в стандарте на контролируемый метод;

d_2 — допускаемое расхождение, приведенное в стандарте на другой стандартизованный метод.

18.1 — 18.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

19. При анализе пробы в виде металла в ГОСТ 23862.19—79, ГОСТ 23862.21-79 — ГОСТ 23862.36—79 результат рассчитывают на содержание примеси металла в нем.

При анализе пробы в виде окиси результат рассчитывают на содержание примеси металла в ней.

20. Допускается приготовление образцов сравнения для спектрального анализа с использованием других количеств смешиваемых веществ, а также других сочетаний определяемых примесей при сохранении значений массовых долей, указанных в соответствующих стандартах на методы анализа.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

21. Окиси РЗЭ перед употреблением прокаливают в муфельной печи при 900 °С до постоянной массы.

22. Требования безопасности при проведении анализов редкоземельных металлов и их окисей — по нормативно-технической документации. Порядок и виды обучения работающих безопасности труда — по ГОСТ 12.0.004—90.

21, 22. **(Введены дополнительно, Изм. № 1).**

23. Лодочки, шпатели и другие приспособления для взятия навесок протирают ватой 0,3—0,5 г, смоченной спиртом (0,5 см^3 на один образец); ступки и пестики предварительно моют водой, затем протирают ватой 0,5—1 г, смоченной спиртом (3,5 см^3 на 1 образец); подставку для электродов, пинцет, держатели электродов протирают ватой 0,5—1 г, смоченной спиртом (3 см^3).

При перемешивании для поддержания смеси в кашицеобразном состоянии спирт добавляют по 1 см^3 на 1 г перемешиваемых веществ.

(Введен дополнительно, Изм. № 2).

ПРИЛОЖЕНИЕ
Обязательное

ПРОВЕРКА ПРАВИЛЬНОСТИ РАБОТЫ ЭКСТРАЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Используют следующие радиоактивные изотопы РЗЭ: лантан-140, церий-141, неодим-147, самарий-153, европий-152, европий-152m, гадолиний-159, тербий-160, диспрозий-165, гольмий-166, эрбий-171, тулий-170, иттербий-175, лютеций-177.

Радиоактивные изотопы получают облучением окисей соответствующих РЗЭ, содержащих не более чем по $1 \cdot 10^{-3}$ % каждого из ближайших соседей РЗЭ, в ядерном реакторе потоком тепловых нейтронов $1{,}2 В 10^{13}$ н/см$^2 \cdot$ с в течении 20 ч. Каждую из облученных окисей помещают раздельно в стаканы вместимостью по 50 см^3 и растворяют при нагревании в 7 моль/дм^3 соляной кислоте. Каждый раствор разбавляют 7 моль/дм^3 соляной кислотой так, чтобы для каждого раствора скорость счета составляла $(1—5) \cdot 10^4$ имп/мин/5 см^3 (контрольные растворы). Готовят не менее 15 см^3 каждого контрольного раствора.

Скорость счета для каждого раствора изменяют на установке для интегрального γ-счета, состоящей из счетного прибора ПСО2—2еМ и сцинтилляционного датчика УСД с кристаллом NaI (Tl) (с колодцем) или на аналогичном приборе, обеспечивающем изменение активности радиоактивных изотопов РЗЭ.

Раствор, направляемый на измерение, помещают в стеклянный бокс (тип СВ 24/10) вместимостью 18 см^3 (боксы для измерения скорости счета).

Проверку правильности работы экстракционно-хроматографической колонки проводят следующим образом.

Навеску анализируемой окиси РЗЭ (масса навески указана в ГОСТ 23862.7-79 — ГОСТ 23862.9-79, ГОСТ 23862.18-79 разд. 4) помещают в стакан вместимостью 50 см^3 , добавляют по 5 см^3 контрольных растворов, содержащих соответствующие радиоактивные изотопы РЗЭ (см. таблицу), 0,5 см^3 пероксида водорода и нагревают до полного растворения окиси. Раствор упаривают до влажных солей, которые растворяют в соляной или азотной кислоте, объем и концентрация которых указаны в ГОСТ 23862.7-79 — ГОСТ 23862.9-79, 23862.18-79 разд. 4.

Полученные растворы пропускают через экстракционно-хроматографические колонки. Далее колонку промывают элюирующими растворами, составы которых приведены в ГОСТ 23862.7-79 — ГОСТ 23862.9-79, 23862.18-79 разд. 4. Техника работы на колонке указана в ГОСТ 23862.7—79 разд. 3.

Порцию элюата объемом, равным свободному объему сорбента (см. ГОСТ 23862.7-79 — ГОСТ 23862.9-79, 23862.18-79 разд. 4), собирают в мерный цилиндр и отбрасывают. Далее элюат собирают в стеклянные пробирки порциями по 5 см^3 и определяют в каждой порции наличие радиоактивного изотопа РЗЭ (изменением скорости счета) и элемента основы (см. ГОСТ 23862.7—79 разд. 3). Элюирование продолжают до полного вымывания радиоактивных элементов из колонки.

Порции элюата, выделенные до появления основы, переносят в испаритель, упаривают до объема 5 см^3 и помещают в бокс для измерения скорости счета (концентрат 1).

Порции элюата, выделенные после удаления основы из колонки, переносят в испаритель, упаривают до объема 5 см^3 (концентрат 2).

Концентраты 1 и 2 и по 5 см^3 контрольных растворов радиоактивных изотопов РЗЭ, выделяющихся до и после анализируемой основы (см. таблицу), помещают раздельно в бюксы для измерения скорости счета и проводят измерение.

Массовую долю выделенного РЗЭ (m_x) в процентах вычисляют по формуле

$$m_x = \frac{S_x}{S_k} \cdot 100,$$

где S_x — скорость счета для раствора концентрата, имп/мин;

S_k — скорость счета для контрольного раствора соответствующего радиоактивного изотопа РЗЭ, имп/мин.

Колонку считают пригодной для работы, если количество выделенных РЗЭ не меньше приведенных в таблице.

Анализируемая основа	Добавляемый радиоактивный изотоп	Радиоактивные изотопы				Номер стандарта
		выделяющиеся до основы		выделяющиеся после основы		
		наименование	массовая доля, %	наименование	массовая доля, %	
Окись лантана	Церий-141	—		Церий-141	95	ГОСТ 23862.7—79, ГОСТ 23862.8—79
Двуокись церия	Иттербий-175	Иттербий-175	95	—		ГОСТ 23862.7—79, ГОСТ 23862.8—79
Окись неодима	Церий-141 Самарий-153	Церий-141	50	Самарий-153	95	ГОСТ 23862.7—79
Окись неодима	Гадолиний-159	—		Гадолиний-159	95	ГОСТ 23862.9—79
Окись самария	Неодим-147 Европий-152	Неодим-147	95	Европий-152	95	ГОСТ 23862.7—79
Окись европия	Самарий-153 Гадолиний-159	Самарий-153	80	Гадолиний-159	95	ГОСТ 23862.7—79
Окись гадолиния	Самарий-153 Тербий-160	Самарий-153	95	Тербий-160	95	ГОСТ 23862.7—79
Окись гадолиния	Тербий-160	—		Тербий-160	95	ГОСТ 23862.9—79
Окись тербия	Гадолиний-159 Диспрозий-165	Гадолиний-159	95	Диспрозий-165	95	ГОСТ 23862.7—79
Окись диспрозия	Тербий-160 Гольмий-166	Тербий-160	95	Гольмий-166	80	ГОСТ 23862.9—79
Окись диспрозия	Тербий-160 Гольмий-166	Тербий-160	95	Гольмий-166	95	ГОСТ 23862.7—79
Окись гольмия	Диспрозий-165 Эрбий-171	Диспрозий-165	50	Эрбий-171	95	ГОСТ 23862.7—79, ГОСТ 23862.9—79
Окись эрбия	Гольмий-166 Тулий-170	Гольмий-166	50	Тулий-170	95	ГОСТ 23862.7—79
Окись эрбия	Гольмий-166 Тулий-170	Гольмий-166	95	Тулий-170	95	ГОСТ 23862.9—79
Окись тулия	Эрбий-171 Иттербий-175	Эрбий-171	95	Иттербий-175	95	ГОСТ 23862.7—79, ГОСТ 23862.9—79
Окись иттербия	Тулий-170 Лютеций-177	Тулий-170	80	Лютеций-177	95	ГОСТ 23862.7—79
Окись иттербия	Тулий-170	Тулий-170	95	—		ГОСТ 23862.8—79
Окись лютеция	Иттербий-175	Иттербий-175	95	—		ГОСТ 23862.7—79, ГОСТ 23862.8—79
Окись иттрия	Европий-152	Европий-152	95	—		ГОСТ 23862.7—79, ГОСТ 23862.8—79
Окись иттрия	Гадолиний-159	—		Гадолиний-159	95	ГОСТ 23862.7—79

ПРИЛОЖЕНИЕ. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

gost.e-ecolog.ru