# ГОСТ 23862.8-79 Лантан, церий, иттербий, лютеций, иттрий и их окиси. Химико-спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов (с Изменением N 1)

ГОСТ 23862.8-79

Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

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

Химико-спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов

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

Дата введения 1981-01-01

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 октября 1979 г. N 3988 дата введения установлена 01.01.81

Ограничение срока действия снято по протоколу N 7-95 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-95)

ИЗДАНИЕ с Изменением N 1, утвержденным в апреле 1985 г. (ИУС 7-85).

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 2·10% до 1·10% |
| празеодима | от 2·10% до 1·10% |
| неодима | от 2·10% до 2·10% |
| самария | от 2·10% до 1·10% |
| европия | от 2·10% до 1·10% |
| гадолиния | от 4·10% до 5·10% |
| тербия | от 2·10% до 2·10% |
| диспрозия | от 4·10% до 5·10% |
| гольмия | от 4·10% до 1·10% |
| эрбия | от 4·10% до 5·10% |
| тулия | от 2·10% до 5·10% |
| иттербия | от 2·10% до 1·10% |
| лютеция | от 4·10% до 2·10% |
| в церии и его двуокиси: |
| лантана | от 1·10% до 2·10% |
| празеодима | от 1·10% до 5·10% |
| неодима | от 1·10% до 5·10% |
| самария | от 1·10% до 5·10% |
| европия | от 1·10% до 2·10% |
| гадолиния | от 2·10% до 2·10% |
| тербия | от 1·10% до 5·10% |
| диспрозия | от 2·10% до 1·10% |
| гольмия | от 2·10% до 5·10% |
| тулия | от 1·10% до 5·10% |
| иттербия | от 1·10% до 2·10% |
| лютеция | от 2·10% до 1·10% |
| в иттербии и его окиси: |
| лантана | от 4·10% до 5·10% |
| церия | от 4·10% до 2·10% |
| празеодима | от 4·10% до 2·10% |
| неодима | от 4·10% до 5·10% |
| самария | от 4·10% до 1·10% |
| европия | от 4·10% до 1·10% |
| гадолиния | от 1·10% до 5·10% |
| тербия | от 4·10% до 2·10% |
| диспрозия | от 1·10% до 2·10% |
| гольмия | от 1·10% до 1·10% |
| эрбия | от 1·10% до 2·10% |
| тулия | от 4·10% до 1·10% |
| в иттрии и его окиси: |
| лантана | от 1·10% до 5·10% |
| церия | от 1·10% до 1·10% |
| празеодима | от 1·10% до 1·10% |
| неодима | от 1·10% до 5·10% |
| самария | от 1·10% до 1·10% |
| европия | от 1·10% до 1·10% |
| гадолиния | от 4·10% до 2·10% |
| тербия | от 2·10% до 1·10% |
| диспрозия | от 4·10% до 2·10% |
| гольмия | от 4·10% до 2·10% |
| эрбия | от 4·10% до 2·10% |
| тулия | от 2·10% до 1·10% |
| иттербия | от 2·10% до 1·10% |
| лютеция | от 4·10% до 2·10% |
| в окиси лютеция: |
| лантана | от 4·10% до 5·10% |
| церия | от 4·10% до 1·10% |
| празеодима | от 4·10% до 1·10% |
| неодима | от 4·10% до 5·10% |
| самария | от 4·10% до 2·10% |
| европия | от 4·10% до 5·10% |
| гадолиния | от 1·10% до 2·10% |
| тербия | от 4·10% до 5·10% |
| диспрозия | от 1·10% до 2·10% |
| гольмия | от 1·10% до 2·10% |
| эрбия | от 1·10% до 1·10% |
| тулия | от 4·10% до 2·10% |
| иттербия | от 4·10% до 1·10% |

(Измененная редакция, Изм. N 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 рН 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.

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 9х24 или аналогичные, обеспечивающие нормальные почернения аналитических линий в спектре.

Стаканы химические стеклянные.

Воронки делительные вместимостью 1000, 2000 см.

Воронки Бюхнера диаметром 132 мм.

Колбы Бунзена вместимостью 200, 500, 1000 см.

Пипетки.

Микропипетки на 0,1 см 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.

Цилиндры стеклянные вместимостью 1000 см с притертой пробкой.

Колбы стеклянные конические.

Колба стеклянная вместимостью 1000 см с обратным холодильником.

Колбы мерные.

Мешалка стеклянная пропеллерная.

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

Прибор для перегонки с колбой Вюрца, вместимостью 500-1000 см.

Пробки резиновые.

Пленка полиэтиленовая.

Бумага универсальная индикаторная рН 1-10.

Силикагель марки КСК N 2 или N 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 раствор.

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

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

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

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

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

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

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

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

Аммоний роданистый 0,3 моль/дм, 0,8 моль/дм растворы с рН 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.

Кислота соляная, дважды перегнанная, 1,5 моль/дм 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 растворы.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484-78, х.ч., концентрированная, 1 моль/дмраствор.

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

Водорода пероксид по ГОСТ 10929-76.

Ацетон по ГОСТ 2603-79.

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

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

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

Бензол по ГОСТ 5955-75.

Полистирол.

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

Таблица 1

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
| Обозна-чение образца | Количество лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия в расчете на окись, мг/см | Количество раствора 1, взятое для разбавления, см | Обозна- чение образца | Количество гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция в расчете на окись, мг/см | Количество раствора 2, взятое для разбавления, см |
| ЛОС-1 | 5·10 | 50  | ТОС-1 | 5·10 | 50 |
| ЛОС-2 | 2·10 | 20 | ТОС-2 | 2·10 | 20 |
| ЛОС-3 | 1·10 | 10 | ТОС-3 | 1·10 | 10 |
| ЛОС-4 | 5·10 | 5 | ТОС-4 | 5·10 | 5 |
| ЛОС-5 | 2·10 | 2 | ТОС-5 | 2·10 | 2 |
| ЛОС-6 | 1·10 | 1 | ТОС-6 | 1·10 | 1 |
| ЛОС-7 | 5·10 | 0,5 | ТОС-7 | 5·10 | 0,5 |

**3.2. Подготовка электродов**

Электроды пропитывают полистиролом, погружая каждый электрод заточенной частью в раствор полистирола в бензоле концентрацией 20 г/дм 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.

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

3.1.1, 3.2. (Измененная редакция, Изм. N 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 ацетона, 5 см воды и 3 смраствора 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 100%-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 40 см).

Навеску металлического лантана массой 0,85 г или 1 г его окиси помещают в стакан вместимостью 100 см, добавляют 6-8 см 7 моль/дм соляной кислоты, 0,5 см пероксида водорода и нагревают до растворения. Раствор упаривают почти досуха, хлориды РЗЭ растворяют в 50 см 0,01 моль/дм 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 0,3 моль/дм соляной кислотой, и промывной раствор пропускают через колонку. Через колонку пропускают 0,3 моль/дм соляную кислоту. 180 см элюата (включая объем пробы и промывного раствора) собирают в мерный цилиндр вместимостью 250 см (раствор чистого лантана). Далее элюат собирают в пробирки порциями по 5 см, 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. Через колонку пропускают 450 см 7 моль/дм соляной кислоты, собирая элюат в тот же мерный цилиндр. Элюат упаривают в испарителе до объема 15-20 см и переносят в мерный цилиндр вместимостью 25 см. Раствор делят на две равные части, каждую переносят в отдельный стакан вместимостью 50 см. В один стакан добавляют 0,02 см "внутреннего стандарта" эрбия (1 мг/см) - концентрат легких РЗЭ: в другой добавляют 0,02 см "внутреннего стандарта" церия (1 мг/см) - конце

нтрат 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 ТБФ, свободный объем колонки 60 см).

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

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

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

ислоты. 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 100%-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 160 см).

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

Через колонку пропускают 7 моль/дм соляную кислоту. В мерный цилиндр вместимостью 2000 см собирают 2000 см элюата (раствор

чистого иттербия).

4.3, 4.4. (Измененная редакция, Изм. N 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 100%-ной Д2ЭГФК. Свободный объем сорбента 180 см).

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

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

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

(Измененная редакц

ия, Изм. N 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 ТБФ, свободный объем сорбента 85 см).

Навеску металлического иттрия массой 0,39 г или 0,5 г его окиси помещают в стакан вместимостью 100 см, добавляют 5-7 см 7 моль/дм соляной кислоты, 0,5 см пероксида водорода и нагревают до полного растворения. Раствор упаривают до влажных солей, растворяют в 30 см 0,8 моль/дм раствора роданистого аммония и пропускают через экстракционно-хроматографическую колонку, предварительно промытую 300 смдистиллированной воды до рН 4,4 и 150 см 0,8 моль/дм 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 0,8 моль/дм раствора роданистого аммония. Далее колонку промывают 0,3 моль/дм раствором роданистого аммония. Первые 100 см, включая объем раствора пробы и промывного раствора, отбрасывают. Далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 см, в каждой из которых определяют наличие иттрия по ГОСТ 23862.7-79 п.3.8. Порции элюата, не содержащие иттрий, отбрасывают. Далее 180 см элюата собирают в стакан (раствор чистого иттрия). Затем элюат собирают в пробирки порциями по 10 см, 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 1 моль/дм соляной кислоты. Элюат упаривают в испарителе до объема 15-20 см, переносят в стакан вместимостью 50 см и добавляют 0,02 см раствора внутреннего стандарта церия 1 мг/см (концент

рат 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, а концентраты примесей, выделенные из церия, и примеси тяжелых РЗЭ из иттрия упаривают до появления осадка.

Каждый из упаренных растворов нейтрализуют аммиаком до рН 10 по фенолфталеину и фильтруют через кварцевую колонку, промытую перед анализом 5 см ацетона и 5 смраствора аммиака 1:20. Затем осадок в колонке промывают 5 см раствора аммиака 1:20 и 10 см 1 моль/дм фтористоводородной кислоты порциями по 2-3 см (порции фтористоводородной кислоты отмеряют полиэтиленовой пипеткой) и 2 см ацетона. Элюаты отбрасывают. Далее через колонку пропускают 6 см 1,5 моль/дм 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/дмсоляной кислоты и той же пипеткой каждую каплю промывного раствора переносят на электрод и высуши

вают.

**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/мин, кислорода 2,5 дм/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 по 0,02 см раствора внутреннего стандарта эрбия (1 мг/см), высушивают и наносят по 0,02 см 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 по 0,02 см раствора внутреннего стандарта церия (1 мг/см) в расчете на окись, высушивают и наносят по 0,02 см 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. N 1).

4.9.3. Определение тяжелых РЗЭ, выделенных из церия

На подготовленные электроды (см. п.3.2) наносят гидрофобизированной пипеткой на 0,1 смпо 0,02 см раствора внутреннего стандарта эрбия (1 мг/см), высушивают и наносят по 0,02 см 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  и линии сравнения  (линиями сравнения служат линии элемента внутреннего стандарта церия или эрбия) (см. табл.2) и вычисляют разность почернений . По двум параллельным значениям  и , полученным по двум спектрам, снятым для каждого образца сравнения, находят среднеарифметическое значение . По значениям  и  для образцов сравнения строят градуировочный график в координатах (, ). Массу определяемой примеси (МКГ) находят по градуировочному графику по значению  для пробы ().

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

.

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

,

где  - масса определяемой примеси, мкг;

 - 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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
| Опреде-яемый 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 |  |
| 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 | - | 0,02-0,4 | - |
|  | 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 |  |