# ГОСТ 23862.9-79 Неодим, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий и их окиси. Химико-спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов (с Изменением N 1)

ГОСТ 23862.9-79

Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НЕОДИМ, ГАДОЛИНИЙ, ТЕРБИЙ, ДИСПРОЗИЙ, ГОЛЬМИЙ, ЭРБИЙ, ТУЛИЙ И ИХ ОКИСИ

Химико-спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов

Neodymium, gadolinium, terbium, holmium, erbium, thulium and their oxides. Chemical-spectral method of determination of impurities in oxides of rare-earth elements

MКС 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 неодиме, гадолинии, тербии, диспрозии, гольмии, эрбии, тулии и их окисях.

Метод основан на экстракционно-хроматографическом концентрировании редкоземельных примесей, осаждении их с наполнителем - окисью иттрия и последующем спектральном анализе полученного концентрата.

Интервалы определяемых массовых долей примесей окисей:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| в неодиме и его окиси: |
| гадолиния | от 4·10% до 1·10% |
| тербия | от 1·10% до 5·10% |
| диспрозия | от 4·10% до 1·10% |
| гольмия | от 4·10% до 5·10% |
| эрбия | от 2·10% до 1·10% |
| тулия | от 2·10% до 2·10% |
| иттербия | от 2·10% до 5·10% |
| лютеция | от 2·10% до 5·10% |
| в гадолинии и его окиси: |
| тербия | от 1·10% до 1·10% |
| диспрозия | от 4·10% до 2·10% |
| гольмия | от 4·10% до 2·10% |
| эрбия | от 2·10% до 5·10% |
| тулия | от 2·10% до 2·10% |
| иттербия | от 2·10% до 1·10% |
| лютеция | от 2·10% до 1·10% |
| в тербии и его окиси: |
| лантана | от 7·10% до 1·10% |
| церия | от 1·10% до 2·10% |
| празеодима | от 1·10% до 2·10% |
| неодима | от 7·10% до 5·10% |
| самария | от 7·10% до 5·10% |
| европия | от 1·10% до 2·10% |
| гадолиния | от 1·10% до 1·10% |
| диспрозия | от 7·10% до 5·10% |
| гольмия | от 1·10% до 1·10% |
| эрбия | от 7·10% до 5·10% |
| тулия | от 1·10% до 1·10% |
| иттербия | от 7·10% до 5·10% |
| лютеция | от 1·10% до 1·10% |
| в гольмии и его окиси: |
| лантана | от 4·10% до 1·10% |
| церия | от 4·10% до 2·10% |
| празеодима | от 4·10% до 5·10% |
| неодима | от 4·10% до 1·10% |
| самария | от 4·10% до 2·10% |
| европия | от 4·10% до 2·10% |
| гадолиния | от 1·10% до 5·10% |
| тербия | от 4·10% до 2·10% |
| диспрозия | от 1·10% до 5·10% |
| эрбия | от 1·10% до 5·10% |
| тулия | от 1·10% до 2·10% |
| иттербия | от 4·10% до 1·10% |
| лютеция | от 1·10% до 1·10% |
| в тулии и его окиси: |
| лантана | от 2·10% до 2·10% |
| церия | от 2·10% до 2·10% |
| празеодима | от 2·10% до 1·10% |
| неодима | от 2·10% до 1·10% |
| самария | от 2·10% до 2·10% |
| европия | от 2·10% до 5·10% |
| гадолиния | от 5·10% до 2·10% |
| тербия | от 2·10% до 1·10% |
| диспрозия | от 5·10% до 2·10% |
| гольмия | от 5·10% до 1·10% |
| эрбия | от 5·10% до 1·10% |
| иттербия | от 2·10% до 5·10% |
| лютеция | от 4·10% до 1·10% |
| в диспрозии и его окиси: |
| лантана | от 2·10% до 1·10% |
| церия | от 2·10% до 5·10% |
| празеодима | от 2·10% до 5·10% |
| неодима | от 2·10% до 2·10% |
| самария | от 2·10% до 2·10% |
| европия | от 2·10% до 5·10% |
| гадолиния | от 5·10% до 5·10% |
| тербия | от 2·10% до 5·10% |
| гольмия | от 1·10% до 1·10% |
| эрбия | от 1·10% до 2·10% |
| тулия | от 4·10% до 5·10% |
| иттербия | от 2·10% до 1·10% |
| лютеция | от 4·10% до 5·10% |
| в эрбии и его окиси: |
| лантана | от 4·10% до 5·10% |
| празеодима | от 4·10% до 2·10% |
| неодима | от 4·10% до 1·10% |
| самария | от 4·10% до 5·10% |
| европия | от 4·10% до 2·10% |
| гадолиния | от 1·10% до 2·10% |
| тербия | от 4·10% до 1·10% |
| диспрозия | от 1·10% до 2·10% |
| гольмия | от 1·10% до 5·10% |
| тулия | от 1·10% до 2·10% |
| иттербия | от 4·10% до 1·10% |
| лютеция | от 1·10% до 2·10% |

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 с водяной рубашкой (см. ГОСТ 23862.7-79, черт.1).

Колонка кварцевая с внутренним диаметром 15 мм, высотой 35 мм.

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

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

Потенциометр ЛПУ-01 или аналогичный для измерений рН в интервале 1-11.

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, работающей в первом порядке отражения, с однолинзовой и трехлинзовой системой освещения.

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

Спектропроектор ПС-18 или аналогичный.

Выпрямитель 250-300 В, 30-50 А.

Микрофотометр нерегистрирующий типа МФ-2 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 40-45 мм, диаметром 50 мм, изготовленного из оптического кварца и двух круглых пластин диаметром 70 мм из технического кварца. 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 1-4 кгс/см.

Угли спектральные ОСЧ-7-3 диаметром 6 мм.

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

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

Электроды, выточенные из углей спектральных ОСЧ-7-3 с каналом глубиной 5 мм, диаметром 2 мм и толщиной стенок 1 мм.

Графит порошковый особой чистоты по ГОСТ 23463-79.

Пластинки фотографические тип 1 размером 9х24 или аналогичные, обеспечивающие нормальные почернения аналитических линий в спектре.

Баня водяная.

Воронки Бюхнера диаметром 132 мм, 120-140 мм.

Воронки делительные вместимостью 1000, 2000 см.

Микропипетки на 0,1 см, гидрофобизированные диметилдихлорсиланом. Для этого внутреннюю часть пипетки 2-3 раза промывают диметилдихлорсиланом и высушивают при 120 °С.

Бюретки вместимостью 25 см.

Колба стеклянная вместимостью 1000 см с обратным холодильником.

Мешалка стеклянная пропеллерная.

Тигли кварцевые вместимостью 10-15 см гидрофобизированные: внутренние стенки кварцевого 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 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, 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 помещают в стакан вместимостью 100 см, прибавляют 10 см соляной кислоты (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 по 1 мг/см церия или по 1 мг/см эрбия; готовят разбавлением 10 см стандартного раствора церия (10 мг/см) или 10 смстандартного раствора эрбия (10 мг/см) в десять раз 1 моль/дм раствором соляной кислоты.

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 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 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см и доводят объем до метки 1 моль/дм раствором соляной кислоты.

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

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

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77, х.ч., 0,1; 0,5; 1; 2; 3 моль/дм растворы.

Соляная кислота 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 и 1 моль/дмраствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, х.ч., концентрированный, 5%-ный раствор.

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 из улучшенной Д2ЭГФК очисткой по ГОСТ 23862.7-79.

Эфир этиловый.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87.

Диметилдихлорсилан.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74.

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

Бензол по ГОСТ 5955-75.

Полистирол.

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

Разд.2. (Измененная редакция, Изм. N 1).

## 3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Образцы сравнения (ОС) готовят непосредственно перед фотографированием спектров смешиванием в соотношении 1:1 образцов на графите порошковом (ОГП) и чистой по определяемым примесям окиси иттрия.

3.2. Образцы на графите порошковом (ОГП) готовят перемешиванием порошкового графита с окисями редкоземельных элементов. Для приготовления ОГП1, содержащего по 1% (по массе) окисей гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция, в яшмовую ступку помещают 1,82 г порошкового графита и по 20 мг свежепрокаленных окисей гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция. Содержимое перемешивают в течение 30 мин, добавляют спирт, поддерживая кашицеобразное состояние массы. После окончания перемешивания спирт выжигают и перемешивают массу в течение 3 мин. Образцы ОГП 2-ОГП 10 готовят последовательным разбавлением ОГП 1, а затем каждого последующего образца порошкового графита, повторяя каждый раз процедуру перемешивания и выжигания спирта, как описано для приготовления образца ОГП 1. Содержание каждой из определяемых примесей в образцах ОГП 1-ОГП 10 и вводимые в смесь навески графитового порошка и предыдущего образца указаны в табл.1.

Таблица 1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
| Обозначение образца | Массовая доля каждой из определяемых примесей в расчете на содержание окисей в смеси окисей и порошкового графита, % | Масса навески, г |
|  |  | порошкового графита | предыдущего образца (в скобках указано его обозначение) |
| ОГП 1 | 1,0 | - | - |
| ОГП 2 | 5·10 | 0,885 | 0,885 (ОГП 1) |
| ОГП 3 | 2·10 | 1,155 | 0,770 (ОГП 2) |
| ОГП 4 | 1·10 | 0,940 | 0,940 (ОГП 3) |
| ОГП 5 | 5·10 | 0,880 | 0,880 (ОГП 4) |
| ОГП 6 | 2·10 | 1,140 | 0,760 (ОГП 5) |
| ОГП 7 | 1·10 | 0,900 | 0,900 (ОГП 6) |
| ОГП 8 | 5·10 | 0,800 | 0,800 (ОГП 7) |
| ОГП 9 | 2·10 | 0,900 | 0,600 (ОГП 8) |
| ОГП 10 | 1·10 | 0,500 | 0,500 (ОГП 9) |

**3.3. Приготовление смесей с внутренним стандартом**

Смесь порошкового графита и двуокиси церия (ОГЦ), содержащую 4% двуокиси церия, готовят, смешивая 960 мг порошкового графита и 40 мг двуокиси церия в яшмовой ступке в течение 30 мин при добавлении спирта, поддерживая кашицеобразное состояние массы. Затем спирт выжигают и смесь перемешивают в течение 3 мин.

Смесь окиси иттрия и двуокиси церия (ОИЦ), содержащую 4% двуокиси церия, готовят, смешивая 960 мг окиси иттрия и 40 мг двуокиси церия в яшмовой ступке и далее поступают, как при приготовлении ОГЦ.

## 4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

**4.1. Анализ неодима или его окиси**

Определение содержания окисей гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция

Концентраты примесей 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). Заполнение колонки по разд.3 ГОСТ 23862.7-79. Навеску металлического неодима массой 0,86 г или 1 г его окиси помещают в стакан вместимостью 50 см, добавляют 6-8 см 7 моль/дмсоляной кислоты, 0,5 см пероксида водорода и нагревают до растворения. Раствор упаривают до влажных солей; хлориды РЗЭ растворяют в 30 см 0,1 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 0,7 моль/дм соляной кислотой объемом 5 см. Промывной раствор пропускают через колонку. Затем через колонку пропускают 0,7 моль/дм соляную кислоту, 90 см элюата собирают в стакан (раствор неодима). Далее элюат собирают в пробирки порциями по 5 см, в каждой из которых определяют наличие неодима по разд.3 ГОСТ 23862.7-79. Порции элюата, не содержащие неодим, переносят в испаритель и упаривают с последующими порциями элюата. Последующие порции элюата получают, пропуская через колонку 300 см 7 моль/дм соляной кислоты. Элюат упаривают в испарителе до объема 15-20 см и переносят в стакан вместимостью 50 см (концентрат примесей РЗЭ).

К концентрату примесей РЗЭ добавляют 20 мг окиси иттрия, нагревают до полного растворения, подготавливают к спектральному анализу по разд.3 ГОСТ 23862.7-79 и анализируют по методике, приведенной в п.4.8 настоящего стандарта.

Массовую долю окисей гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция () в процентах вычисляют по формуле

,

где  - массовая доля определяемой примеси в полученной окиси иттрия, обогащенной примесями РЗЭ, %.

**4.2. Анализ гадолиния или его окиси**

Определение содержания окисей тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция

Концентраты примесей 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). Заполнение колонки по разд.3 ГОСТ 23862.7-79.

Навеску металлического гадолиния массой 0,87 г или 1 г его окиси помещают в стакан вместимостью 50 см, добавляют 6-8 см 7 моль/дм соляной кислоты, 0,5 см пероксида водорода и нагревают до растворения. Раствор упаривают до влажных солей, хлориды РЗЭ растворяют в 30 см 0,83 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 1,4 моль/дм соляной кислотой объемом 5 см. Промывной раствор пропускают через колонку. Затем через колонку пропускают 1,4 моль/дм соляную кислоту. 100 см элюата собирают в стакан (раствор гадолиния). Далее элюат собирают порциями по 5 см, в каждой из которых определяют наличие гадолиния по разд.3 ГОСТ 23862.7-79. Порции элюата, не содержащие гадолиний, переносят в испаритель и упаривают с последующими порциями элюата. Последующие порции элюата получают, пропуская через колонку 300 см 7 моль/дм соляной кислоты. Элюат упаривают в испарителе до объема 15-20 см и переносят в стакан вместимостью 50 см (концентрат примесей РЗЭ).

К концентрату примесей РЗЭ добавляют 20 мг окиси иттрия, нагревают до полного растворения, подготавливают к спектральному анализу по разд.3 ГОСТ 23862.7-79 и анализируют по методике, приведенной в п.4.8 настоящего стандарта.

Массовую долю окисей тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция () в процентах вычисляют по формуле

,

где  - массовая доля определяемой примеси в полученной окиси иттрия, обогащенной примесями РЗЭ, %.

**4.3. Анализ тербия или его окиси**

Определение содержания окисей лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция

Концентраты примесей РЗЭ получают в экстракционно-хроматографической колонке диаметром 26 мм. Колонка заполнена сорбентом (100 г силикагеля с размером зерна 0,06-0,07 мм+60 см 100%-ной Д2ЭГФК, свободный объем колонки 160 см). Заполнение колонки по разд.3 ГОСТ 23862.7-79.

Навеску металлического тербия массой 1,28 г или 1,5 г его окиси помещают в стакан вместимостью 50 см, добавляют 6-10 см концентрированной соляной кислоты и нагревают до полного растворения. Раствор упаривают до влажных солей, хлориды РЗЭ растворяют в 45 см1 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 1 моль/дм соляной кислотой объемом 30 см. Промывной раствор пропускают через колонку. Затем через колонку пропускают 1,2 моль/дм соляную кислоту. Первые 100 см элюата, включая объем раствора пробы и промывного раствора, отбрасывают, следующие 200 см элюата собирают в мерный цилиндр вместимостью 500 см. Далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 см, в каждой из которых определяют наличие тербия по разд.3 ГОСТ 23862.7-79.

Порции элюата, не содержащие тербий, добавляют к основной порции элюата в мерном цилиндре, упаривают в испарителе до объема 15-20 см и переносят в стакан вместимостью 50 см (концентрат I). После того, как в элюате будет обнаружен тербий, через колонку пропускают 2 моль/дм соляную кислоту. Первые 60 см элюата отбрасывают, следующие 300 см элюата собирают в стакан (раствор чистого тербия). Далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 см, в каждой из которых определяют наличие тербия по разд.3 ГОСТ 23862.7-79. Порции элюата, не содержащие тербий, переносят в испаритель и упаривают с последующими порциями элюата. Последующие порции элюата получают, пропуская через колонку 1500 см 7 моль/дм соляной кислоты. Элюат упаривают в испарителе до объема 15-20 см и переносят в стакан вместимостью 50 см (концентрат II).

В концентрате I определяют содержание окисей лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния;

в концентрате II - окисей диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция.

В концентрат I добавляют 20 мг окиси иттрия, в концентрат II - 20 мг окиси тербия, нагревают до полного растворения и подготавливают к спектральному анализу по методике, приведенной в разд.3 ГОСТ 23862.7-79.

Полученные окиси иттрия и тербия, обогащенные примесями РЗЭ, подвергают спектральному анализу по ГОСТ 23862.1-79.

Массовую долю окисей лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния () в процентах вычисляют по формуле

,

где  - массовая доля окиси определяемого элемента в обогащенной окиси иттрия, %.

Массовую долю окисей диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция () в процентах вычисляют по формуле

,

где  - массовая доля окиси определяемого элемента в обогащенной окиси тербия, %.

**4.4. Анализ диспрозия или его окиси**

Определение содержания окисей лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, гольмия, эрбия, иттербия, лютеция

Концентраты примесей получают в экстракционно-хроматографической колонке с водяной рубашкой. Внутренний диаметр колонки 33 мм. Колонка заполнена сорбентом (150 г силикагеля с размером зерна 0,06-0,07 мм+90 см 100%-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 240 см). Заполнение колонки по разд.3 ГОСТ 23862.7-79.

Навеску металлического диспрозия массой 0,87 г или 1 г его окиси помещают в стакан вместимостью 50 см, добавляют 6-8 см 7 моль/дм соляной кислоты, 0,5 см пероксида водорода и нагревают до растворения. Раствор упаривают до влажных солей, хлориды РЗЭ растворяют в 30 см 1,1 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 1,6 моль/дм соляной кислотой объемом 30 см. Промывной раствор пропускают через колонку. Затем через колонку пропускают 1,6 моль/дм соляную кислоту. Первые 150 см элюата, включая объем раствора пробы и промывного раствора, отбрасывают, следующие 550 см элюата собирают в мерный цилиндр вместимостью 1000 см. Далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 см, в каждой из которых определяют наличие диспрозия по разд.3 ГОСТ 23862.7-79. Порции элюата, не содержащие диспрозий, добавляют к основной порции элюата в мерном цилиндре, упаривают в испарителе до объема 15-20 см и переносят в стакан вместимостью 50 см (концентрат I). После того, как в элюате будет обнаружен диспрозий, через колонку пропуская 2,4 моль/дмсоляную кислоту, 600 см элюата собирают в стакан (раствор чистого диспрозия).

Далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 см, в каждой из которых определяют наличие диспрозия по разд.3 ГОСТ 23862.7-79.

Порции элюата, не содержащие диспрозий, переносят в испаритель и упаривают с последующими порциями элюата. Последующие порции элюата получают, пропуская через колонку 2600 см 7 моль/дм соляной кислоты. Элюат упаривают в испарителе до объема 15-20 см и переносят в стакан вместимостью 50 см (концентрат II).

В концентрате I определяют содержание окисей лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия;

в концентрате II - гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция.

Концентрат I делят на две равные части по объему, каждую переносят в стакан вместимостью 50 см. В один стакан добавляют 0,02 см раствора внутреннего стандарта эрбия (1 мг/см) - концентрат легких РЗЭ. В другой добавляют 0,02 см раствора внутреннего стандарта церия (1 мг/см) - концентрат тяжелых РЗЭ. Каждый из концентратов подготавливают к спектральному анализу и анализируют по разд.3, 4 ГОСТ 23862.8-79.

К концентрату II добавляют 20 мг окиси иттрия, нагревают до полного растворения, подготавливают к спектральному анализу по разд.3 ГОСТ 23862.7-79 и анализируют по методике, приведенной в п.4.8 настоящего стандарта.

Массовую долю окисей лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия () в процентах вычисляют по формуле

,

где  - масса определяемой примеси, мкг;

 - навеска пробы, г.

Массовую долю окиси гольмия () в процентах вычисляют по формуле

,

где  - массовая доля окиси гольмия в полученной окиси иттрия, обогащенной примесями РЗЭ, %.

Массовую долю окисей эрбия, тулия, иттербия, лютеция () в процентах вычисляют по формуле

,

где  - массовая доля определяемой примеси в полученной окиси иттрия, обогащенной примесями РЗЭ, %.

**4.5. Анализ гольмия или его окиси**

Определение содержания окисей лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция

Концентраты примесей получают в экстракционно-хроматографической колонке с водяной рубашкой. Внутренний диаметр колонки 33 мм. Колонка заполнена сорбентом (150 г силикагеля с размером зерна 0,06-0,07 мм+90 см 100%-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 240 см). Заполнение колонки по разд.3 ГОСТ 23862.7-79.

Навеску металлического гольмия 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 и нагревают до растворения. Раствор упаривают до влажных солей, хлориды РЗЭ растворяют в 15 см 1,3 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 1,8 моль/дм соляной кислотой объемом 15 см. Промывной раствор пропускают через колонку. Затем через колонку пропускают 1,8 моль/дм соляную кислоту. Первые 150 см элюата, включая объем раствора пробы и промывного раствора, отбрасывают, следующие 900 см элюата собирают в мерный цилиндр вместимостью 2000 см. Далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 см, в каждой из которых определяют наличие гольмия по разд.3 ГОСТ 23862.7-79.

Порции элюата, не содержащие гольмий, добавляют к основной порции элюата в мерном цилиндре, упаривают в испарителе до объема 15-20 см и переносят в стакан вместимостью 50 см (концентрат I). После того, как в элюате будет обнаружен гольмий, через колонку пропускают 3,5 моль/дм соляную кислоту. 450 см элюата собирают в стакан (раствор чистого гольмия). Далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 см, в каждой из которых определяют наличие гольмия по разд.3 ГОСТ 23862.7-79. Порции элюата, не содержащие гольмий, переносят в испаритель и упаривают с последующими порциями элюата. Последующие порции элюата получают, пропуская через колонку 2600 см 7 моль/дм соляной кислоты. Элюат упаривают в испарителе до объема 15-20 см и переносят в стакан вместимостью 50 см (концентрат II).

В концентрате I определяют содержание окисей лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия;

в концентрате II - эрбия, тулия, иттербия, лютеция.

Концентрат I делят на две равные части по объему, каждую переносят в стакан вместимостью 50 см. В один стакан добавляют 0,02 см раствора внутреннего стандарта эрбия (1 мг/см) - концентрат легких РЗЭ, в другой добавляют 0,02 см раствора внутреннего стандарта церия (1 мг/см) - концентрат тяжелых РЗЭ. Каждый из концентратов подготавливают к спектральному анализу по разд.3, 4 ГОСТ 23862.8-79.

К концентрату II добавляют 20 мг окиси иттрия, нагревают до полного растворения и подготавливают к спектральному анализу по разд.3 ГОСТ 23862.7-79, а затем анализируют по методике, приведенной в п.4.8 настоящего стандарта.

Массовую долю окисей лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия () в процентах вычисляют по формуле

.

Массовую долю окиси диспрозия () в процентах вычисляют по формуле

,

где  - масса определяемой примеси, мкг;

 - масса навески анализируемой пробы, г.

Массовую долю окисей эрбия, тулия, иттербия и лютеция () в процентах вычисляют по формуле

,

где  - массовая доля окисей эрбия, тулия, иттербия, лютеция в полученной окиси иттрия, обогащенной примесями РЗЭ, %.

**4.6. Анализ эрбия или его окиси**

Определение содержания окисей лантана, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, тулия, иттербия, лютеция

Концентраты примесей получают в экстракционно-хроматографической колонке с водяной рубашкой. Внутренний диаметр колонки 33 мм. Колонка заполнена сорбентом (150 г силикагеля с размером зерна 0,06-0,07 мм+90 см 100%-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 240 см). Заполнение колонки по разд.3 ГОСТ 23862.7-79.

Навеску металлического эрбия 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 и нагревают до полного растворения. Раствор упаривают до влажных солей, хлориды РЗЭ растворяют в 15 см 2,1 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 2,1 моль/дм соляной кислотой объемом 15 см. Промывной раствор пропускают через колонку. Затем через колонку пропускают 2,4 моль/дм соляную кислоту. Первые 150 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 эрбия по разд.3 ГОСТ 23862.7-79. Порции элюата, не содержащие эрбий, добавляют к основной порции элюата в мерном цилиндре, упаривают в испарителе до объема 15-20 см и переносят в стакан вместимостью 50 см (концентрат I). После того, как в элюате будет обнаружен эрбий, через колонку пропускают 4,4 моль/дм соляную кислоту, 400 см элюата собирают в стакан (раствор чистого эрбия). Далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 см, в каждой из которых определяют наличие эрбия по разд.3 ГОСТ 23862.7-79.

Порции элюата, не содержащие эрбий, переносят в испаритель и упаривают с последующими порциями элюата. Последующие порции элюата получают, пропуская через колонку 2000 см 7 моль/дм соляной кислоты. Элюат упаривают в испарителе до объема 15-20 см и переносят в стакан вместимостью 50 см (концентрат II).

В концентрате I определяют содержание окисей лантана, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, в концентрате II - тулия, иттербия, лютеция.

К концентрату I добавляют 0,04 см раствора внутреннего стандарта церия (1 мг/см), подготавливают к спектральному анализу и анализируют по разд.3, 4 ГОСТ 23862.8-79.

К концентрату II добавляют 20 мг окиси иттрия, нагревают до полного растворения, подготавливают к спектральному анализу по разд.3 ГОСТ 23862.7-79 и анализируют по методике, приведенной в п.4.8 настоящего стандарта.

Массовую долю окисей лантана, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия () в процентах вычисляют по формуле

,

где  - масса определяемой примеси, мкг;

 - масса навески анализируемой пробы, г.

Массовую долю окисей тулия, иттербия и лютеция () в анализируемой пробе в процентах вычисляют по формуле

,

где  - массовая доля окисей тулия, иттербия, лютеция в полученной окиси иттрия, обогащенной примесями РЗЭ, %.

**4.7. Анализ тулия или его окиси**

Определение содержания окисей лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, иттербия, лютеция

Концентраты примесей получают в экстракционно-хроматографической колонке с водяной рубашкой. Внутренний диаметр колонки 33 мм. Колонка заполнена сорбентом (150 г силикагеля с размером зерна 0,06-0,07 мм+90 см 100%-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 240 см). Заполнение колонки по разд.3 ГОСТ 23862.7-79.

Навеску металлического тулия массой 0,88 г или 1 г его окиси помещают в стакан вместимостью 50 см, добавляют 6-8 см 7 моль/дм соляной кислоты, 0,5 см пероксида водорода и нагревают до растворения. Раствор упаривают до влажных солей, хлориды РЗЭ растворяют в 30 см 3 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 3,5 моль/дм соляной кислотой объемом 30 см. Промывной раствор пропускают через колонку. Затем через колонку пропускают 3,5 моль/дм соляную кислоту. Первые 150 см элюата, включая объем раствора пробы и промывного раствора, отбрасывают, следующие 750 см элюата собирают в мерный цилиндр вместимостью 1000 см. Далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 см, в каждой из которых определяют наличие тулия по разд.3 ГОСТ 23862.7-79. Порции элюата, не содержащие тулий, добавляют к основной порции элюата в мерном цилиндре, упаривают в испарителе до объема 15-20 см и переносят в стакан вместимостью 50 см (концентрат I). После того, как в элюате будет обнаружен тулий, через колонку пропускают 6 моль/дм соляную кислоту, 400 смэлюата собирают в стакан (раствор чистого тулия). Далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 см, в каждой из которых определяют наличие тулия по разд.3 ГОСТ 23862.7-79. Порции элюата, не содержащие тулий, переносят в испаритель и упаривают с последующими порциями элюата. Последующие порции элюата получают, пропуская через колонку 2000 см 7 моль/дмсоляной кислоты. Элюат упаривают в испарителе до объема 15-20 см и переносят в стакан вместимостью 50 см (концентрат II).

В концентрате I определяют содержание окисей лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия;

в концентрате II - иттербия, лютеция.

Концентрат I делят на две равные части по объему, каждую переносят в стакан вместимостью 50 см. В один стакан добавляют 0,02 см раствора внутреннего стандарта эрбия (1 мг/см) - концентрат легких РЗЭ, в другой стакан добавляют 0,02 см раствора внутреннего стандарта церия (1 мг/см) - концентрат тяжелых РЗЭ.

Каждый из концентратов подготавливают к спектральному анализу и анализируют по разд.3, 4 ГОСТ 23862.8-79.

К концентрату II добавляют 20 мг окиси иттрия, нагревают до полного растворения и подготавливают к спектральному анализу по разд.3 ГОСТ 23862.7-79, а затем анализируют по методике, приведенной в п.4.8 настоящего стандарта.

Массовую долю окисей лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия () в процентах вычисляют по формуле

,

где  - масса определяемой примеси, мкг;

 - масса навески анализируемой пробы, г.

Массовую долю иттербия и лютеция () в процентах вычисляют по формуле

,

где  - массовая доля окисей иттербия, лютеция в полученной окиси иттрия, обогащенной примесями РЗЭ, %.

**4.8. Выполнение спектрального анализа**

15 мг пробы обогащенной окиси иттрия смешивают с 15 мг порошкового графита, содержащего 4% двуокиси церия (ОГЦ). Полученную смесь делят на две равные части (по 15 мкг) и помещают с помощью шпателя и металлического стержня в кратеры двух графитовых электродов. По 15 мг каждого из образцов на графитовом порошке (ОГП 10-ОГП 1) смешивают с 15 мг окиси иттрия, содержащей 4% двуокиси церия (ОИЦ). Полученную смесь делят на две равные части (по 15 мг) и помещают в кратеры двух графитовых электродов.

Электрод с анализируемой пробой или образцом сравнения служит анодом, верхний электрод, заточенный на конус - катодом. Между электродами зажигают дугу постоянного тока 10 А. Время экспозиции от 60 до 120 с (до полного испарения материала).

Спектры фотографируют на спектрографе ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм, работающем в первом порядке отражения с трехлинзовой системой освещения. Ширина щели спектрографа 15 мкм. В кассету спектрографа заряжают пластинки типа I.

Спектры каждой пробы и каждого образца сравнения фотографируют на фотопластинке по два раза в области 310-340 нм. Экспонированные фотопластинки проявляют 3 мин, промывают водой, фиксируют, промывают в проточной воде 15 мин и сушат.

## 5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. В каждой спектрограмме фотометрируют почернения аналитической линии определяемого элемента  и линии церия (линии сравнения)  (см. табл.2) и вычисляют разность почернений . По двум параллельным значениям  и , полученным по двум спектрограммам, снятым для каждого образца, находят среднеарифметическое значение . По значениям  и  для образца сравнения строят градуировочный график в координатах (, ).

Таблица 2

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |
| Основа | Определяемый элемент | Длина волны аналитической линии, нм | Длина волны линии сравнения (церия), нм | Массовая доля определяемых окисей РЗЭ, % |
| Неодим | Гадолиний | 310,05 | 310,40 | 1·10-5·10 |
|  |  | 310,05 | 310,34 | 5·10-1,0 |
|  | Тербий | 332,44 | 332,47 | 5·10-5·10 |
|  |  | 332,44 | 333,30 | 5·10-1,0 |
|  | Диспрозий | 340,78 | 340,80 | 2·10-5·10 |
|  |  | 340,78 | 340,41 | 5·10-1,0 |
|  | Гольмий | 341,65 | 341,67 | 1·10-1·10 |
|  |  | 317,49 | 317,69 | 1·10-1,0 |
|  | Эрбий | 326,48 | 326,56 | 1·10-2·10 |
|  |  | 326,48 | 325,98 | 5·10-5·10 |
|  |  | 326,48 | 326,39 | 1·10-1,0 |
|  | Тулий | 313,13 | 313,82 | 1·10-2·10 |
|  |  | 313,13 | 313,67 | 1·10-1·10 |
|  | Иттербий | 328,94 | 328,88 | 1·10-1·10 |
|  |  | 346,44 | 346,69 | 5·10-1·10 |
|  |  | 319,29 | 319,40 | 1·10-1,0 |
|  | Лютеций | 331,21 | 331,14 | 1·10-1·10 |
|  |  | 331,21 | 331,40 | 1·10-1·10 |
|  |  | 331,21 | 331,22 | 5·10-1,0 |
| Гадолиний | Тербий | 332,44 | 332,48 | 5·10-5·10 |
|  |  | 332,44 | 332,55 | 5·10-1,0 |
|  | Диспрозий | 340,78 | 340,68 | 5·10-1·10 |
|  |  | 340,78 | 340,61 | 1·10-1,0 |
|  | Гольмий | 345,60 | 345,67 | 1·10-1·10 |
|  |  | 345,60 | 347,68 | 1·10-1,0 |
|  | Эрбий | 323,06 | 322,81 | 2·10-5·10 |
|  |  | 323,06 | 323,35 | 5·10-2·10 |
|  |  | 323,06 | 323,42 | 1·10-1,0 |
|  | Иттербий | 328,94 | 328,87 | 1·10-5·10 |
|  |  | 328,94 | 329,02 | 2·10-2·10 |
|  |  | 328,94 | 328,55 | 1·10-1·10 |
|  | Тулий | 313,13 | 313,83 | 1·10-2·10 |
|  |  | 313,13 | 312,77 | 1·10-2·10 |
|  |  | 313,13 | 316,42 | 1·10-1,0 |
|  | Лютеций | 335,96 | 335,69 | 2·10-1·10 |
|  |  | 335,96 | 335,73 | 2·10-1,0 |
| Диспрозий | Гольмий | 345,60 | 346,34 | 5·10-5·10 |
|  |  | 345,60 | 342,62 | 2·10-1,0 |
|  | Эрбий | 323,06 | 322,81 | 2·10-2·10 |
|  |  | 323,06 | 322,57 | 1·10-2·10 |
|  |  | 323,06 | 322,71 | 1·10-1,0 |
|  | Тулий | 336,26 | 336,88 | 2·10-1·10 |
|  |  | 329,10 | 329,03 | 1·10-2·10 |
|  |  | 329,10 | 328,52 | 1·10-1,0 |
|  | Лютеций | 331,21 | 331,14 | 2·10-1·10 |
|  |  | 331,21 | 331,15 | 2·10-2·10 |
|  |  | 331,21 | 331,47 | 1·10-1,0 |
| Гольмий | Эрбий | 323,06 | 322,35 | 2·10-2·10 |
|  |  | 323,06 | 323,22 | 1·10-2·10 |
|  |  | 323,06 | 322,93 | 1·10-1,0 |
|  | Тулий | 313,13 | 312,93 | 1·10-1·10 |
|  |  | 313,13 | 312,36 | 5·10-5·10 |
|  |  | 313,13 | 312,77 | 5·10-1,0 |
|  | Иттербий | 328,94 | 328,88 | 1·10-1·10 |
|  |  | 328,94 | 329,50 | 5·10-1·10 |
|  |  | 347,88 | 347,90 | 1·10-1,0 |
|  | Лютеций | 331,21 | 331,35 | 2·10-5·10 |
|  |  | 331,21 | 330,48 | 5·10-5·10 |
|  |  | 331,21 | 331,47 | 1·10-1,0 |
| Эрбий | Тулий | 336,26 | 335,77 | 1·10-2·10 |
|  |  | 336,26 | 335,64 | 1·10-2·10 |
|  |  | 313,39 | 313,76 | 1·10-1,0 |
|  | Иттербий | 328,94 | 329,03 | 1·10-5·10 |
|  |  | 328,94 | 329,51 | 5·10-1·10 |
|  |  | 347,63 | 347,90 | 1·10-1,0 |
|  | Лютеций | 335,96 | 335,78 | 2·10-1·10 |
|  |  | 335,96 | 335,39 | 5·10-1·10 |
|  |  | 335,96 | 335,64 | 5·10-1,0 |
| Тулий | Иттербий | 328,94 | 328,87 | 1·10-1·10 |
|  |  | 346,44 | 346,48 | 1·10-2·10 |
|  |  | 319,29 | 319,34 | 1·10-1,0 |
|  | Лютеций | 331,21 | 331,14 | 1·10-1·10 |
|  |  | 331,21 | 331,15 | 1·10-1·10 |
|  |  | 325,43 | 325,77 | 5·10-1,0 |

Содержание определяемой примеси находят по градуировочному графику по усредненному значению  для пробы.

Расхождения результатов двух анализов (отношение большего результата к меньшему) не должны превышать значения допускаемого расхождения, равного 2,1.

5.2. При контроле воспроизводимости параллельных определений по двум параллельным значениям  и , полученным по двум спектрограммам, снятым для каждой пробы, по градуировочному графику находят значения  и  - результаты каждого из параллельных определений примесей в пробе. Отношение большего из этих результатов к меньшему не должно превышать 1,5.