

ЛАНТАН, ЦЕРИЙ, ИТТЕРБИЙ, ЛЮТЕЦИЙ, ИТРИЙ И ИХ  
ОКСИДЫХимико-спектральный метод определения примесей  
окисей редкоземельных элементовГОСТ  
23862.8-79Lanthanum, cerium, ytterbium, lutecium, yttrium and  
their oxides. Chemical-spectral method of determina-  
tion of impurities in oxides of rare earth elements.Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 октября  
1979 г. № 3988 срок действия установленс 01.01. 1981 г.  
до 01.01. 1986 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает химико-спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов в лантане, церии, иттербии, лютеции, иттрии и их оксидах.

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

Определяемые концентрации примесей окисей:

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

в иттербии и его окиси:

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

в окиси лютеция:

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

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 $1 \cdot 10^{-2\%}$
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 $2 \cdot 10^{-3\%}$

## 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 800—1000 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  $40 \pm 2^\circ\text{C}$ .

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  $200^\circ\text{C}$ .

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающим температуру до  $1000^\circ\text{C}$ .

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 10696—75.

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 8625—77 на  $3,9 \cdot 10^{-3}$  Па (4 кгс/см<sup>2</sup>).

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  $15^\circ$  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 ОСЧ-7—4.

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 мл.

Воронки Бюхнера диаметром 132 мм.

Колбы Бунзена вместимостью 200, 500, 1000 мл.

Пипетки.

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

Бюретки на 25 мл.

Цилиндры стеклянные вместимостью 500 мл с притертой пробкой.

Колбы стеклянные конические.

Колба стеклянная вместимостью 1000 мл с обратным холодильником.

Колбы мерные.

Мешалка стеклянная пропеллерная.

Тигли кварцевые вместимостью 10—15 мл гидрофобизированные: внутренние стенки тигля обмывают диметилдихлорсиланом и высушивают при 120°C.

Прибор для перегонки с колбой Вюрца, вместимостью 500—1000 мл.

Пробки резиновые.

Пленка полиэтиленовая.

Бумага универсальная индикаторная рН 1—10.

Силикатгель 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.

Раствор хлористого иттрия, содержащий 30 мг/мл иттрия: 38,1 г окиси иттрия помещают в стакан вместимостью 500 мл, приливают 50 мл соляной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до полного растворения, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят водой до метки.

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

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

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

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

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

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

Натрий углекислый кристаллический по ГОСТ 84—76, х. ч., 5%-ный раствор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, 10 и 2%-ные растворы.

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

Калий бромноватокислый по ГОСТ 4457—74, х. ч.: 0,1 М раствор (16,8 г растворяют в 1000 мл воды); готовят в день употребления: 0,1 М раствор в 3,5 н. растворе азотной кислоты готовят в день употребления.

0,1 М раствор в 7 н. растворе азотной кислоты готовят в день употребления.

Аммоний роданистый 0,3 М, 0,8 М растворы с рН 4,7.

Вода дистиллированная, дважды перегнанная в кварцевом перегонном приборе.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, х. ч., концентрированные и титрованные растворы: 0,01 н., 0,1 н., 0,3 н., 0,4 н., 0,5 н., 0,8 н., 1 н., 1,1 н., 1,2 н., 1,5 н., 2 н., 2,2 н., 2,4 н., 2,5 н., 3 н., 4 н., 5 н., 7 н.

Кислота соляная, дважды перегнанная, 1,5 н. раствор.

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

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, х. ч., концентрированная, 3,5 н., 7 н. растворы.

Кислота фтористоводородная (плавиковая) по ГОСТ 10484—73, х. ч., концентрированная, 1 н. раствор.

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

Водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929—76.

Ацетон по ГОСТ 2603—71.

Арсенazo-III, 0,02% -ный раствор.

Фенолфталеин, 1% -ный спиртовой раствор.

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 ректифицированный технический по ГОСТ 18300—72.

Диметилдихлорсилан.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

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

Этиленгликоль по ГОСТ 10164—75.

Кислота аскорбиновая, 0,5% -ный раствор в 1 н. соляной кислоте, готовят в день употребления.

Бензол по ГОСТ 5955—75.

Полистирол.

Раствор полистирола 2% -ный в бензоле; готовят в день употребления.

Аргон газообразный по ГОСТ 10157—73.

Кислород газообразный по ГОСТ 5583—78.

Азот газообразный по ГОСТ 9293—74.

### 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 1 н. раствором соляной кислоты. Соответствующие количества раствора 1 или 2, указанные для каждого образца в табл. 1, отбирают пипеткой, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют 1 н. соляной кислотой до метки.

#### 3.2. Подготовка электродов

Электроды пропитывают полистиролом, погружая каждый электрод заточенной частью в 2% -ный раствор полистирола в бен-

золе 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/мл	Количество раствора 1, взятое для разбавления, мл	Обозначение образца	Количество гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция в расчете на окись, мг/мл	Количество раствора 2, взятое для разбавления, мл
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 мл 2%-ного раствора хлористого натрия и высушивают под лампой накаливания.

### 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 мл ацетона, 5 мл воды и 3 мл 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 мл 100%-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 40 мл).

Навеску металлического лантана массой 0,85 г или 1 г его окиси помещают в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 6—8 мл 7 н.

соляной кислоты, 0,5 мл перекиси водорода и нагревают до растворения. Раствор упаривают почти досуха, хлориды РЗЭ растворяют в 50 мл 0,01 н. 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 мл 0,3 н. соляной кислотой, и промывной раствор пропускают через колонку. Через колонку пропускают 0,3 н. соляную кислоту. 180 мл элюата (включая объем пробы и промывного раствора) собирают в мерный цилиндр вместимостью 250 мл (раствор чистого лантана). Далее элюат собирают в пробирки порциями по 5 мл, 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 мл. Через колонку пропускают 450 мл 7 н. соляной кислоты, собирая элюат в тот же мерный цилиндр. Элюат упаривают в испарителе до объема 15—20 мл и переносят в мерный цилиндр вместимостью 25 мл. Раствор делят на две равные части, каждую переносят в отдельный стакан вместимостью 50 мл. В один стакан добавляют 0,02 мл «внутреннего стандарта» эрбия (1 мг/мл) — концентрат легких РЗЭ; в другой добавляют 0,02 мл «внутреннего стандарта» церия (1 мг/мл) — 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 мл ТБФ, свободный объем колонки 60 мл).

Навеску металлического церия массой 1,62 г помещают в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 30 мл 15 н. азотной кислоты и растворяют при нагревании.

Навеску двуокиси церия массой 2 г помещают в стакан вместимостью 100 мл, смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, добавляют 5—6 капель плавиковой кислоты, 30 мл 15 н. азотной кислоты и растворяют при нагревании.

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

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

—0,02 мл «внутреннего стандарта» церия (1 мг/мл) — концентрат тяжелых РЗЭ.

Через колонку пропускают 7 н. соляную кислоту. В мерный цилиндр вместимостью 2000 мл собирают 2000 мл элюата.

#### 4.5. Анализ лутеция 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 мл 100%-ной Д2ЭГФК. Свободный объем сорбента 180 мл).

Навеску металлического лутеция массой 0,44 г или 0,5 г его окиси помещают в стакан вместимостью 50 мл, добавляют 6—8 мл 7 н. соляной кислоты, 0,5 мл перекиси водорода, нагревают до полного растворения и упаривают до влажных солей. Хлориды РЗЭ растворяют в 15 мл 7 н. 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 мл 7 н. соляной кислоты. Промывной раствор пропускают через колонку. Затем через колонку пропускают 7 н. соляную кислоту. Первые 70 мл элюата, включая объем раствора пробы и промывного раствора, отбрасывают, следующие 700 мл элюата собирают в мерный цилиндр вместимостью 1000 мл. Далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 мл, в каждой из которых определяют наличие лутеция по разд. 3 ГОСТ 23862.7—79. Порции элюата, не содержащие лутеций, добавляют в цилиндр с элюатом и упаривают в испарителе до объема 15—20 мл. Раствор переносят в мерный цилиндр вместимостью 25 мл, делят на две равные части, каждую переносят в отдельный стакан вместимостью 50 мл. В один стакан добавляют 0,02 мл внутреннего стандарта эрбия (1 мг/мл) — концентрат легких РЗЭ; в другой — 0,02 мл внутреннего стандарта церия (1 мг/мл) — концентрат тяжелых РЗЭ.

Колонку промывают 1600 мл 7 н. соляной кислоты, собирая элюат в стакан (раствор чистого лутеция).

#### 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 мл 100%-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 75 мл).

Навеску металлического иттрия массой 0,79 г или 1 г его окиси помещают в стакан вместимостью 50 мл, добавляют 5—6 мл 7 н. соляной кислоты, 0,5 мл перекиси водорода и нагревают до полного растворения. Раствор упаривают до влажных солей, которые растворяют в 30 мл 2,5 н. 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 мл 2,5 н. соляной кислоты. Далее колонку промывают 2,5 н. соляной кислотой, 85 мл элюата собирают в мерный цилиндр вместимостью 100 мл. Далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 мл, в каждой из которых определяют наличие иттрия (разд. 3 ГОСТ 23862.7—79). Порции элюата, не содержащие иттрия, добавляют к основной порции элюата в мерном цилиндре, упаривают в испарителе до объема 15—20 мл и переносят в стакан вместимостью 50 мл, добавляют 0,02 мл раствора внутреннего стандарта эрбия (1 мг/мл) (концентрат примесей легких РЗЭ). Затем через колонку пропускают 7 н. соляную кислоту.

250 мл элюата собирают в стакан (раствор чистого иттрия).

#### 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 мл ТБФ, свободный объем сорбента 85 мл).

Навеску металлического иттрия массой 0,39 г или 0,5 г его окиси помещают в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 5—7 мл 7 н. соляной кислоты, 0,5 мл перекиси водорода и нагревают до полного растворения. Раствор упаривают до влажных солей, растворяют в 30 мл 0,8 М раствора роданистого аммония и пропускают через экстракционно-хроматографическую колонку, предварительно промытую 300 мл дистиллированной воды до рН 4,4 и 150 мл 0,8 М 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 мл 0,8 М раствора роданистого аммония. Далее колонку промывают 0,3 М раствором роданистого аммония. Первые 100 мл, включая объем раствора пробы и промывного раствора, отбрасывают. Далее элюат собирают в пробирки порциями по 10 мл, в каждой из которых определяют наличие иттрия по ГОСТ 23862.7—79 п. 3.8. Порции элюата, не содержащие иттрия, отбрасывают. Далее 180 мл элюата собирают в стакан (раствор чистого иттрия). Затем элюат собирают в пробирки порциями по 10 мл, 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 мл 1 н. соляной кислоты. Элюат упаривают в испарителе до объема 15—20 мл, переносят в стакан вместимостью 50 мл и добавляют 0,02 мл раствора внутреннего стандарта церия 1 мг/мл (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 мл, 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 мл ацетона и 5 мл раствора аммиака 1:20. Затем осадок в колонке промывают 5 мл раствора аммиака 1:20 и 10 мл 1 н. плавиковой кислоты порциями по 2—3 мл (порции плавиковой кислоты отмеряют полиэтиленовой пипеткой) и 2 мл ацетона. Элюаты отбрасывают. Далее через колонку пропускают 6 мл 1,5 н. 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 н. соляной кислоты и той же пипеткой каждую каплю промывного раствора переносят на электрод и высушивают.

4.9. Спектральный анализ подготовленных концентратов РЗЭ

#### 4.9.1. Определение легких РЗЭ

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

Все подготовленные к спектральному анализу концентраты примесей легких РЗЭ фотографируют вместе с образцами сравнения ЛОС-7 — ЛОС-1 на спектрографе ДФС-13. Ширина щели спектрографа 15 мкм.

Спектры возбуждают в дуге постоянного тока 10 А в контролируемой атмосфере, для чего нижний электрод с пробкой или образцом сравнения — анод и верхний электрод — катод помещают

в кварцевую камеру, через которую непрерывно пропускают аргон и кислород из баллонов. Состав газовой смеси в камере: 70% аргона, 30% кислорода. Подача газов из баллонов дозируется ротаметрами. 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 мл по 0,02 мл раствора внутреннего стандарта церия (1 мг/мл) в расчете на окись, высушивают и наносят по 0,02 мл одного из образцов сравнения в порядке возрастания концентраций (ТОС-7 — ТОС-1). Каждый из образцов сравнения наносят на два графитовых электрода.

Все подготовленные к спектральному анализу концентраты тяжелых РЗЭ фотографируют вместе с образцами сравнения ТОС-7—ТОС-1.

Электроды с концентратами примесей РЗЭ и образцами сравнения ТОС-7 — ТОС-1 фотографируют на спектрографе ДФС-13. Ширина щели спектрографа 15 мкм.

Спектры возбуждают в дуге постоянного тока 10 А в контролируемой атмосфере, для чего электроды помещают в кварцевую камеру, через которую пропускают аргон и кислород из баллонов. Состав газовой смеси в камере: 70% аргона, 30% кислорода. Подача газов из баллонов дозируется с помощью ротаметров. 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.

#### 4.9.3. Определение тяжелых РЗЭ, выделенных из церия

На подготовленные электроды (см. п. 3.2) наносят гидрофобизированной пипеткой на 0,1 мл по 0,02 мл раствора внутреннего стандарта эрбия (1 мг/мл), высушивают и наносят по 0,02 мл одного из образцов сравнения в порядке возрастания концентраций (ТОС-7 — ТОС-1). Каждый из образцов сравнения наносят на два графитовых электрода. Все подготовленные к спектральному анализу концентраты 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  $S_d$  и линии сравнения

$S_c$  (линиями сравнения служат линии элемента внутреннего стандарта церия или эрбия) (см. табл. 2) и вычисляют разность

Таблица 2

Определяемый элемент	Длины волн аналитических линий, нм	Длины волн линий сравнения, нм („внутреннего стандарта“)		Определяемые содержания, мкг	Условия 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	406,97	—	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	

Продолжение табл. 2

Определяемый элемент	Длины волн аналитических линий, нм	Длины волн линий сравнения, нм („внутреннего стандарта“)		Определяемые содержания, мкг	Условия применения линий
		церия	эрбия		
Гадолиний	342,24 342,25	342,25 341,89	— —	0,1—1,0 0,02—0,1	—
Тербий	332,44 321,91 319,96 329,31 332,44 332,44 350,92	332,48 322,04 319,93 329,53 332,54 332,60 350,97	— — — — — — —	0,1—1,0 0,1—1,0 0,1—1,0 0,2—1,0 0,1—1,0 0,1—1,0 0,1—1,0	Кроме концентратов, выделенных из иттербия
Диспрозий	340,78 331,99 353,17 353,17 343,44 347,71 353,60	340,58 332,06 353,24 353,41 343,36 347,68 353,41	— — — — — — —	0,02—0,2 0,2—1,0 0,02—0,1 0,04—0,1 0,1—1,0 0,1—1,0 0,2—1,0	—
Гольмий	345,60 345,60 345,31 339,90 339,90	345,16 345,98 344,83 339,29 339,41	— — — — —	0,01—0,1 0,1—1,0 0,2—1,0 0,02—0,1 0,1—1,0	Кроме концентратов, выделенных из диспрозия и тулия
Эрбий	323,06 323,06 326,48 326,48	323,12 322,94 326,64 326,39	— — — —	0,02—0,1 0,1—1,0 0,02—0,4 0,2—1,0	—
Тулий	313,13 313,13	312,93 312,75	— —	0,02—0,2 0,1—1,0	—
Иттербий	328,94 319,29	328,52 319,18	— —	0,01—0,1 0,1—1,0	—

почернений  $\Delta S = S_n - S_c$ . По двум параллельным значениям  $\Delta S_1$  и  $\Delta S_2$ , полученным по двум спектрам, снятым для каждого образца сравнения, находят среднее арифметическое  $\overline{\Delta S}$ . По значениям  $\lg C$  и  $\overline{\Delta S}$  для образцов сравнения строят градуировочный график в координатах  $(\lg C, \overline{\Delta S})$ . Массу определяемой примеси (МКГ) находят по градуировочному графику по значению  $\Delta S$  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.

Допускаемые расхождения результатов двух анализов (отношение большего результата к меньшему) не должны превышать 3.