



ГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТЫ
СОЮЗА ССР

*Исп. № 1
И-39 Большая
Большая и
печатается в
ИУСР № 7-85
23862.0-79
- 23862.36-79*

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКСИДЫ

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ГОСТ 23862.0-79 — ГОСТ 23862.36-79

Издание официальное

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ

Москва

РАЗРАБОТАНЫ Министерством цветной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

А. В. Елютин, Г. И. Шманенкова, Н. А. Аракельян, Т. В. Берзина, Т. Н. Варавко, Л. В. Волкова, М. Г. Земскова, Б. Я. Каплан, Р. Ф. Макарова, Т. М. Мажютина, Ю. И. Мерисов, В. М. Михайлов, В. А. Орлова, Е. А. Рошмакова, Т. П. Урицкая, В. П. Щелкова, А. В. Антонов, В. Ф. Вожжев, М. А. Десяткова, В. А. Егорова, Л. И. Кирсанова, А. С. Кудрявцева, Н. М. Скоблина, Н. Л. Томашова, А. А. Штенке, Л. Д. Штенке

ВНЕСЕНЫ Министерством цветной металлургии СССР

Зам. министра В. С. Устинов

УТВЕРЖДЕНЫ И ВВЕДЕНЫ В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 октября 1979 г. №№ 3988, 3989.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКСИДЫ**Общие требования к методам анализа**

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

ГОСТ
23862.0—79

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 октября 1979 г. № 3988 срок действия установлен

с 01.01.1981 г.
до 01.01.1986 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

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

2. Отбор проб проводят по нормативно-технической документации на данный вид продукции.

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

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

5. Навески анализируемой пробы и материала, используемого для приготовления образцов сравнения и стандартных растворов, взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г.

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

7. Выражение «окись редкоземельного элемента (окись РЗЭ), чистая по определяемым примесям» означает, что в ее спектре отсутствуют аналитические линии определяемых элементов.

8. При химико-спектральном определении примесей оксидов РЗЭ в редкоземельных металлах и их оксидах перед каждым десятым анализом проводят контрольный опыт, выполняя все ста-

дии анализа в отсутствие основы. Все реактивы для экстракционно-хроматографических разделений готовят в количествах, достаточных для 11 разделений. Содержание определяемых примесей в контрольном опыте должно быть меньше минимально определяемого, приведенного в соответствующем стандарте. В противном случае реактивы заменяют.

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

10. Переведение проб редкоземельных металлов в окиси осуществляют следующим образом: навеску анализируемого металла (100—300 мг) помещают в кварцевую чашку (при определении кремния—платиновую) вместимостью 30—50 мл, добавляют 3—5 мл азотной кислоты (1:1), растворяют сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании, упаривают до влажных солей, дважды обрабатывают дистиллированной водой, каждый раз упаривая раствор досуха; сухой остаток нагревают до удаления окислов азота и прокаливают в муфельной печи при 900—950°C в течение 2 ч.

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

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

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

14. За окончательный результат химического анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

Допускаемые расхождения равны разности результатов параллельных определений или результатов двух анализов при доверительной вероятности $P=0,95$.

15. За окончательный результат спектрального и люминесцентного анализа принимают среднее геометрическое результатов параллельных определений, максимальное расхождение между которыми при доверительной вероятности $P=0,95$ не превышает допускаемых расхождений. Число параллельных определений приведено в ГОСТ 23862.0-79÷23862.4-79, 23862.10-79÷23862.16-79, 23862.19-79÷23862.36-79, а в ГОСТ 23862.5—79 задано числом электродов, приведенным в разд. 4 соответствующих стандартов на методы анализа.

Допускаемые расхождения результатов параллельных определений равны отношению наибольшего из них к наименьшему. До-

пускаемые расхождения результатов двух анализов равны отношению большего к меньшему при доверительной вероятности $P=0,95$.

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

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

18. Правильность результатов анализа контролируют, используя стандартные образцы, близкие по химическому составу к анализируемым образцам. Результат анализа образца считают правильным, если разность между результатом определения примесей и содержанием примеси в стандартном образце не превышает $2/3$ абсолютного допускаемого расхождения.

При отсутствии стандартных образцов применяют способы контроля, указанные ниже.

18.1. Правильность результатов анализа при использовании фотометрического; флуоресцентного, пламенно-фотометрического, атомно-абсорбционного, нефелометрического и полярографического методов анализа контролируют методом добавок.

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

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

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

где d_1 — допускаемое расхождение для C_1 ;

d_2 — допускаемое расхождение для C_2 .

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

18.2. Правильность результатов анализа при использовании спектрального, люминесцентного, активационного, химико-спектрального и химико-активационного методов анализа контролируют для каждой определяемой примеси при переходе к новому комплекту образцов сравнения.

С этой целью для одной и той же пробы, содержащей определяемую примесь в контролируемом диапазоне концентраций, с использованием старого (с) и нового (н) комплектов образцов срав-

нения получают по четыре результата анализа и вычисляют средние геометрические значения C_c и C_n .

Затем находят отношение большего из полученных значений C_c и C_n к меньшему. Результаты анализа считают правильными, если это отношение не превышает корня квадратного из допустимого расхождения результатов двух анализов, приведенного в соответствующем стандарте для содержания, равного C_c .

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

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

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

ПРИЛОЖЕНИЕ
Обязательное

ПРОВЕРКА ПРАВИЛЬНОСТИ РАБОТЫ ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

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

Радиоактивные изотопы получают облучением окисей соответствующих РЗЭ, содержащих не более чем по 1.10⁻³% каждого из ближайших соседей РЗЭ, в ядерном реакторе потоком тепловых нейтронов 1,2·10¹³ н/см²·с в течение 20 ч. Каждую из облученных окисей помещают отдельно в стаканы вместимостью по 50 мл и растворяют при нагревании в 7 н. соляной кислоте. Каждый раствор разбавляют 1 н. соляной кислотой так, чтобы для каждого раствора скорость счета составляла (1—5)·10⁴ имп/мин/5 мл (контрольные растворы). Готовят не менее 15 мл каждого контрольного раствора.

Скорость счета для каждого раствора измеряют на установке для интегрального γ -счета, состоящей из счетного прибора ПСО2—2еМ и сцинтилляционного датчика УСД с кристаллом NaI (Т1) (с колодцем) или на аналогичном приборе, обеспечивающем измерение активности радиоактивных изотопов РЗЭ.

Раствор, направляемый на измерение, помещают в стеклянный бюкс (ГОСТ 5.940—71 тип СВ 24/10) вместимостью 18 мл (бюксы для измерения скорости счета).

Проверку правильности работы экстракционно-хроматографической колонки проводят следующим образом.

Навеску анализируемой окиси РЗЭ (масса навески указана в ГОСТ 23862.7—79 ÷ 23862.9—79, ГОСТ 23862.18—79 разд. 4) помещают в стакан вмес-

тимально 50 мл, добавляют по 5 мл контрольных растворов, содержащих соответствующие радиоактивные изотопы РЗЭ (см. таблицу), 0,5 мл перекиси водорода и нагревают до полного растворения окиси. Раствор упаривают до влажных солей, которые растворяют в соляной или азотной кислоте, объем и концентрация которых указаны в ГОСТ 23862.7—79÷23862.9—79, 23862.18—79 разд. 4.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Анализируемая основа	Добавляемый радиоактивный изотоп	Радиоактивные изотопы				Номер стандарта
		выделяющиеся до основы		выделяющиеся после основы		
		наименование	массовая доля, %	наименование	массовая доля, %	
Окись лантана	Церий-141	—	95	Церий-141	95	ГОСТ 23862.7(8)—79
Двуокись церия	Иттербий-175	Иттербий-175	95	—	95	ГОСТ 23862.7(8)—79
Окись неодима	Церий-141 Самарий-153	Церий-141	50	Самарий-153	95	ГОСТ 23862.7—79
Окись неодима	Гадолиний-159	—	95	Гадолиний-159	95	ГОСТ 23862.9—79
Окись самария	Неодим-147 Европий-152	Неодим-147	95	Европий-152	95	ГОСТ 23862.7—79
Окись европия	Самарий-153 Гадолиний-159	Самарий-153	80	Гадолиний-159	95	ГОСТ 23862.7—79
Окись гадолия	Самарий-153 Тербий-160	Самарий-153	95	Тербий-160	95	ГОСТ 23862.7—79
Окись гадолия	Тербий-160	—	95	Тербий-160	95	ГОСТ 23862.9—79
Окись тербия	Гадолиний-159 Диспрозий-165	Гадолиний-159	95	Диспрозий-165	95	ГОСТ 23862.7—79
Окись диспрозия	Тербий-160 Гольмий-166	Тербий-160	95	Гольмий-166	80	ГОСТ 23862.9—79
Окись диспрозия	Тербий-160 Гольмий-166	Тербий-160	95	Гольмий-166	95	ГОСТ 23862.7—79

Анализируемая основа	Добавляемый радиоактивный изотоп	Радиоактивные изотопы				Номер стандарта
		Выделяющиеся до основы		Выделяющиеся после основы		
		наименование	массовая доля, %	наименование	массовая доля, %	
Окись гольмия	Диспрозий-165 Эрбий-171	Диспрозий-165	50	Эрбий-171	95	ГОСТ 23862.(7,9)—79
Окись эрбия	Гольмий-166 Тулий-170	Гольмий-166	50	Тулий-170	95	ГОСТ 23862.7—79
Окись эрбия	Гольмий-166 Тулий-170	Гольмий-166	95	Тулий-170	95	ГОСТ 23862.9—79
Окись туля	Эрбий-171 Иттербий-175	Эрбий-171	95	Иттербий-175	95	ГОСТ 23862.(7,9)—79
Окись иттербия	Тулий-170 Лютеций-177	Тулий-170	80	Лютеций-177	95	ГОСТ 23862.7—79
Окись иттербия	Тулий-170	Тулий-170	95	—	—	ГОСТ 23862.8—79
Окись лютеция	Иттербий-175	Иттербий-175	95	—	—	ГОСТ 23862.(7,8)—79
Окись иттрия	Европий-152	Европий-152	95	—	—	ГОСТ 23862.(7,8)—79
Окись иттрия	Гадолиний-159	—	—	Гадолиний-159	95	ГОСТ 23862.7—79

Изменение № 2 ГОСТ 23862.0—79 Редкоземельные металлы и их окиси. Общие требования к методам анализа

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 17.05.90 № 1203

Дата введения 01.01.91

Пункт 5. Заменить значение «не более 0,0002 г» на «не более 0,00025 г».

Пункт 7. Убрать кавычки после слова «элемента»; закрыть кавычки после слова «примесям».

Пункт 8 после слов «для 11» дополнить словами: «(или более)».

Пункт 14 изложить в новой редакции: «14. Расхождения результатов параллельных определений и результатов анализов с доверительной вероятностью 0,95 не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в соответствующих стандартах на методы анализа».

Пункт 15 исключить.

Пункт 17. Заменить слова: «величины допускаемых расхождений» на «допускаемые расхождения».

Пункт 18 изложить в новой редакции: «18. Для контроля точности результатов анализа используют стандартные образцы состава редкоземельных металлов и их окисей, близкие по химическому составу к анализируемым образцам.

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

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

d — допускаемое расхождение результатов анализа;

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

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

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

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

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

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

Допускается использовать отраслевые стандартные образцы состава редкоземельных металлов и их оксидов и стандартные образцы предприятий, аттестованные в соответствии с ГОСТ 8.315—78.

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

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

Пункт 18.1, 18.2, 18.3. Заменить слова: «Правильность» на «Точность», «правильными» на «точными», «правильности» на «точности».

Пункт 20. После слова «веществ» дополнить словами «а также других сочетаний определяемых примесей».

Стандарт дополнить пунктом — 23: «23. Лодочки, шпатели и другие приспособления для взятия навесок протирают ватой 0,3—0,5 г, смоченной спиртом (0,5 см³ на один образец); ступки и пестики предварительно моют водой, затем протирают ватой 0,5—1 г, смоченной спиртом (3,5 см³ на 1 образец); подставку для электродов, пинцет, держатели электродов протирают ватой 0,5—1 г, смоченной спиртом (3 см³).

При перемешивании для поддержания смеси в кашицеобразном состоянии спирт добавляют по 1 см³ на 1 г перемешиваемых веществ».

Приложение. По всему тексту заменить обозначение концентрации: М на моль/дм³.

(ИУС № 8 1990 г.)