

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКСИДЫ**Метод определения хлора**

Rare-earth metals and their oxides.
Method of determination
of chlorine

ГОСТ
23862.36—79

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 октября 1979 г. № 3989 срок действия установлен

с 01.01. 1981 г.

до 01.01. 1986 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает нефелометрический метод определения хлора (от $5 \cdot 10^{-2}$ до $2,5 \cdot 10^{-1}$ %) в лантане, неодиме, самарии, европии, гадолинии, диспрозии, иттрии и их оксидах, нефелометрический метод определения хлора (от $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ %) с предварительной отгонкой в редкоземельных металлах и их оксидах (кроме церия и его двуокиси) и полярографический метод определения хлора (от $2 \cdot 10^{-3}$ до 1,0%) в редкоземельных металлах и их оксидах (кроме церия и его двуокиси).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 23862.0—79.

2. НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Метод основан на реакции образования хлорида серебра в азотно-кислой среде и измерении интенсивности помутнения анализируемого раствора.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы
Фотоэлектроколориметр ФЭК-56 или аналогичный прибор.
Баня водяная.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающим температуру до 500°C.

Стакан вместимостью 100 мл.

Колбы мерные вместимостью 50 и 1000 мл.

Стекло часовое.

Фильтр «белая» или «синяя» лента.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—78, кубовый остаток, растворы 1 : 1 и 1 : 19.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, х. ч., 0,2%-ный раствор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, х. ч., прокаленный до постоянной массы при температуре 500°C.

Стандартный раствор хлорида (запасной), содержащий 1 мг/мл хлора: 1,648 г хлористого натрия растворяют в воде, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят водой до метки.

Раствор хлорида (рабочий), содержащий 10 мкг/мл хлора, готовят в день употребления разбавлением стандартного (запасного) раствора водой в 100 раз.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Навеску анализируемой пробы массой 0,1 г помещают в стакан, смачивают водой, перемешивают и добавляют 10 мл азотной кислоты (1 : 1). Стакан накрывают часовым стеклом, ставят на кипящую водяную баню и выдерживают 15—20 мин. После растворения навески содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и разбавляют водой до метки. В случае, если проба не растворяется полностью, раствор фильтруют через плотный фильтр, промытый азотной кислотой (1 : 1) до отрицательной реакции на хлорид-ион. 10 мл полученного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 30 мл азотной кислоты (1 : 19), затем добавляют 2 мл раствора азотнокислого серебра и доводят объем водой до метки. Раствор перемешивают, выдерживают 20 мин в темном месте, затем измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре при $\lambda_{\max} \approx 367$ нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения применяют воду.

Одновременно с анализом образца через все стадии анализа проводят контрольный опыт на реактивы. Полученное значение оптической плотности вычитают из значения оптической плотности испытуемого раствора. Оптическая плотность раствора контрольного опыта не должна превышать 0,07, в противном случае следует поменять реактивы. Массу хлора находят по градуировочному графику.

2.2.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 мл вводят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного (рабочего) раствора хлорида (содержащего 10 мкг/мл хлора). В каждую колбу добавляют по 40 мл азотной кислоты, разбавленной 1 : 19, по 2 мл раствора азотнокислого се-

ребра и доводят до метки азотной кислотой, разбавленной 1:19. Растворы перемешивают и выдерживают в темноте в течение 20 мин. В одну из колб вводят все реактивы кроме хлорида (нулевой раствор). Оптическую плотность растворов измеряют на фотоэлектроколориметре при $\lambda_{\text{max}} \approx 367$ нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения применяют воду.

Оптическая плотность нулевого раствора не должна превышать 0,05. В противном случае меняют реактивы. Значение оптической плотности нулевого раствора вычитают из значений оптических плотностей стандартных растворов. Измерение повторяют пять раз из новых порций раствора.

По полученным данным строят градуировочный график, нанося на оси ординат значение оптической плотности раствора, а на оси абсцисс — массу хлора в миллиграммах. Отдельные точки графика проверяют не реже одного раза в месяц.

2.3. Обработка результатов

2.3.1. Массовую долю хлора (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m}{2m_1} \cdot 100$$

где m — масса хлора, найденная по градуировочному графику, мг;

m_1 — масса навески анализируемой пробы, г.

2.3.2. Расхождения результатов двух параллельных определений и результатов двух анализов не должны превышать допускаемых расхождений, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля хлора, %	Допускаемые расхождения, %
5·10 ⁻² 2,5·10 ⁻¹	2·10 ⁻² 5·10 ⁻²

3. НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРА С ОТГОНКОЙ

Метод основан на отгонке хлора пирогидролизом, образовании взвеси хлорида серебра в азотнокислой среде и измерении интенсивности помутнения раствора.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Установка для пирогидролиза по ГОСТ 23862.32—79.

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56 или аналогичный прибор.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающим температуру до 900°C.

Колбы мерные вместимостью 50 и 1000 мл.

Лодочки кварцевые длиной 70 мм и шириной 10 мм, прокаленные при температуре 1000—1050°C в токе водяного пара в течение 30—40 мин.

Крючок из кварцевой палочки диаметром 6 мм и длиной 500 мм.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—78, кубовый остаток после перегонки, разбавленная 1:19 и 1:4 и концентрированная.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, х. ч., 0,2%-ный раствор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, х. ч.

Стандартный раствор хлорида (запасной), содержащий 1 мг/мл хлора: навеску хлористого натрия массой 1,648 г, прокаленного до постоянной массы при 500°C, растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доводят водой до метки и перемешивают.

Раствор хлорида (рабочий), содержащий 10 мкг/мл хлора, готовят в день употребления разбавлением запасного раствора водой в 100 раз.

Вода деионизованная.

3.2. Подготовка к анализу

3.2.1. Установку для пиролиза готовят, проверяя исправность электропечи, электроплитки, изоляции токоведущих проводов, наличие заземления. Включают электроплитку для нагревания воды в парообразователе до кипения. Включают электропечь нажатием пусковой кнопки. Регулируют подачу азота (или кислорода), установив скорость 1—2 пузырька в секунду. Барботер погружают в стакан вместимостью 100 мл, содержащий 10 мл азотной кислоты, разбавленной 1:4. Печь нагревают до 600°C.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску анализируемой пробы массой 0,1—1 г (в зависимости от содержания хлора) помещают в кварцевую лодочку ровным слоем, смачивают несколькими каплями воды, помещают в трубку прибора для пиролиза и быстро закрывают пробкой. Повышают температуру печи до 1000—1050°C и при этой температуре продолжают процесс пиролиза 15—20 мин до достижения объема раствора в приемнике 45—47 мл (при анализе оксидов РЗЭ пропускают азот, при анализе металлов — кислород). После этого печь отключают, извлекают лодочку. Раствор из приемника переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты, 2 мл раствора азотнокислого серебра, доводят объем водой до метки, перемешивают и оставляют стоять 20 мин в темном месте. По истечении 20 мин измеряют оптическую плотность испытуемого раствора на

фотоэлектроколориметре при $\lambda_{\max} \approx 367$ нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения применяют воду. Одновременно с анализом образца через все стадии анализа проводят контрольный опыт на реактивы. Полученное значение оптической плотности вычитают из значения оптической плотности испытуемого раствора. Значение оптической плотности раствора контрольного опыта не должно превышать 0,1.

Массу хлора находят по градуировочному графику.

3.3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 мл вводят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл рабочего раствора хлорида. В каждую колбу приливают по 40 мл азотной кислоты 1 : 19, по 2 мл раствора азотнокислого серебра, доводят объем до метки той же кислотой, перемешивают, оставляют стоять 20 мин в темноте. В одну из колб вводят все реактивы, кроме раствора хлорида (нулевой раствор). Оптическую плотность растворов измеряют на фотоэлектроколориметре при $\lambda_{\max} \approx 367$ нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения используют воду. Оптическая плотность нулевого раствора не должна превышать 0,08, в противном случае меняют реактивы. Значение оптической плотности нулевого раствора вычитают из полученных значений оптических плотностей растворов.

Измерение повторяют не менее 5 раз из новых порций растворов.

По полученным данным строят градуировочный график, нанося на оси ординат значение оптической плотности раствора, а на оси абсцисс — массу хлора в мг. Отдельные точки графика проверяют не реже одного раза в месяц.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю хлора (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m}{10m_1},$$

где m — масса хлора, найденная по градуировочному графику, мг;

m_1 — масса навески анализируемой пробы, г.

3.4.2. Расхождения результатов двух параллельных определений и результатов двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля хлора, %	Допускаемые расхождения, %
1·10 ⁻³ 5·10 ⁻²	5·10 ⁻⁴ 1·10 ⁻²

4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРА

Метод основан на полярографическом определении хлора в азотнокислом растворе при потенциале полувольты пика восстановления ионов хлора около минус 0,05 В по отношению к ртутному аноду. Ионы церия должны отсутствовать.

4.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф переменного тока ППТ-1 или ПУ-1 или аналогичный прибор.

Датчик полярографический с ртутным капельным электродом—катодом и донной ртутью—анодом. Скорость протекания ртути около 10 капель за 15 с.

Баня водяная.

Колбы мерные вместимостью 50, 100 и 1000 мл.

Стаканы стеклянные вместимостью 50 мл.

Стекла часовые.

Вода деионизованная.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—78 или кислота азотная по ГОСТ 9336—75, х. ч., дополнительно очищенная отгонкой в кварцевом приборе (отгоняют $\frac{2}{3}$ первоначального количества кислоты; применяется кубовый остаток), разбавленная 1:1.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217—73, х. ч., 1 М раствор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, прокаленный до постоянной массы при температуре 450—500°C.

Стандартный раствор хлорида (запасной), содержащий 1 мг/мл хлора: 1,648 г прокаленного хлористого натрия растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доводят водой до метки и перемешивают.

Раствор хлорида, содержащий 10 мкг/мл хлора, готовят в день употребления разбавлением стандартного (запасного) раствора водой в 100 раз.

4.2. Проведение анализа

4.2.1. Определение хлора от $2 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ %.

Две навески анализируемой пробы по 0,5 г помещают в стаканы вместимостью 50 мл, смачивают водой, в один из стаканов вводят раствор хлоридов, содержащий 10 мкг/мл хлоридов, с таким расчетом, чтобы масса введенных хлоридов в 2—3 раза превышала предполагаемую массу хлоридов в анализируемой пробе. Затем добавляют по 5 мл азотной кислоты, накрывают стаканы часовыми стеклами и растворяют навеску при умеренном нагревании (40—50°C) на водяной бане.

Растворы охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 50 мл, добавляют 20 мл раствора азотнокислого калия, доводят объем водой до метки и перемешивают.

Растворы полярографируют в диапазоне от плюс 0,2 до минус 0,2 В. Потенциал пика — около минус 0,50 В относительно донной ртути.

Одновременно с анализом пробы проводят через все стадии анализа контрольный опыт на реактивы.

4.2.2. Определение хлора от $5 \cdot 10^{-2}$ до 1,0%.

Навеску анализируемой пробы 0,1 г помещают в стакан вместимостью 50 мл, смачивают водой, добавляют 5 мл азотной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и растворяют при умеренном нагревании (40—50°C) на водяной бане.

Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 20 мл раствора калия азотнокислого, доводят объем водой до метки, перемешивают.

Раствор полярографируют в диапазоне от плюс 0,2 до минус 0,2 В. Потенциал пика около минус 0,05 В относительно донной ртути.

Одновременно через все стадии анализа проводят контрольный опыт на реактивы. Значение высоты пика вольтамперной кривой контрольного опыта вычитают из значения высоты пика анализируемой пробы. Анализ каждой пробы проводят из двух параллельных навесок.

4.2.3. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 100 мл приливают 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мл стандартного (запасного) раствора хлоридов, что соответствует 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мг хлора. Затем добавляют 10 мл раствора азотной кислоты (1 : 1) и 40 мл раствора азотнокислого калия, доводят объем водой до метки, перемешивают и полярографируют полученные растворы, как описано в п. 3.2. Строят градуировочный график, нанося на ось абсцисс количество хлоридов в микрограммах в 1 мл раствора, а на ось ординат — соответствующие значения высот пиков вольтамперных кривых растворов хлоридов минус значение высоты волны нулевого раствора.

4.3. Обработка результатов

4.3.1. По методу добавок (для массовой доли хлора от $2 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ %) массовую долю хлора (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(H_{\text{п}} - H_{\text{к}}) \cdot m \cdot 100}{(H_{\text{д}} - H_{\text{п}}) \cdot m_1},$$

где $H_{\text{п}}$, $H_{\text{д}}$, $H_{\text{к}}$ — высоты пиков вольтамперных кривых пробы, пробы с добавкой и контрольного опыта соответственно, см;

m — масса хлоридов, введенных в испытуемый раствор, мг;

m_1 — масса навески анализируемой пробы, мг.

4.3.2. По методу градуировочного графика (для массовой доли

хлора $5 \cdot 10^{-2}$ —1%. Массовую долю хлора (X) в процентах вычисляют по формуле.

$$X = \frac{5m}{m_1} 10^{-3},$$

где m — масса хлорида в испытуемом растворе, найденная по графику, мкг;

m_1 — масса навески анализируемой пробы, г.

4.3.3. Расхождения результатов двух параллельных определений и результатов двух анализов не должны превышать допускаемых расхождений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля хлора, %	Допускаемое расхождение, %
$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
$7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
$4 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-2}$
1,0	$2 \cdot 10^{-1}$

СОДЕРЖАНИЕ

ГОСТ 23862.0—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Общие требования к методам анализа	7 + прил 2 - 2	1
ГОСТ 23862.1—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов	17 + прил 2 - 1	8
ГОСТ 23862.2—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Прямой спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов	62 + прил 2 - 5	25
ГОСТ 23862.3—79	Гадолиний, гольмий, эрбий, иттербий, и их окиси. Спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов	17 + прил 2 - 1	87
ГОСТ 23862.4—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Спектральный метод определения ванадия, железа, кобальта, кремния, марганца, меди, никеля, свинца, титана, хрома	7 + прил 2 - 1	
ГОСТ 23862.5—79	Лантан, церий, европий и их окиси. Спектральный метод определения ванадия, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, титана и хрома	72 + прил 2 - 105	9
ОСТ 23862.6—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Методы определения натрия, калия и кальция	5 + прил 2 - 117	
ОСТ 23862.7—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Химико-спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных окисей редкоземельных элементов	35 + прил 2 - 1	
ОСТ 23862.8—79	Лантан, церий, иттербий, лютеций, иттрий и их окиси. Химико-спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов		157
ОСТ 23862.9—79	Неодим, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий и их окиси. Химико-спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов	19 - прил 2 - 1	173
ОСТ 23862.10—79	Иттрий, лантан, иттербий, лютеций и их окиси. Химико-спектральный метод определения примесей ванадия, вольфрама, железа, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, ниобия, свинца, тантала, титана и хрома	8 + прил 2 - 3	192
ОСТ 23862.11—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Химико-спектральный метод определения примесей ванадия, железа, кобальта, марганца, меди, никеля		200
ОСТ 23862.12—79	Церий и его двуокись. Химико-спектральный метод определения железа, кобальта, марганца, меди и никеля		206
ОСТ 23862.13—79	Лантан, неодим, гадолиний, диспрозий, иттрий и их окиси. Метод определения примесей окисей празеодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия.	6 + прил 2 - 1	214
ОСТ 23862.14—79	Лантан, иттрий и их окиси. Метод определения окисей неодима и эрбия.	4 + прил 2 - 1	220
ОСТ 23862.15—79	Иттрий и его окись. Метод определения примесей окисей празеодима, неодима, самария, европия, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия и иттербия	5 + прил 2 - 1	224

ГОСТ 23862.16—79	Иттрий и его окись. Метод определения двуокиси церия	3 + илл. 2 - 3	229
ГОСТ 23862.17—79	Празеодим и его окись. Метод определения примесей окисей редкоземельных элементов	5 + илл. 2 - 2	232
ГОСТ 23862.18—79	Неодим, гадолиний и их окиси. Метод определения примесей окисей редкоземельных элементов		237
ГОСТ 23862.19—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения титана		247
ГОСТ 23862.20—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения ванадия		251
ГОСТ 23862.21—79	Лантан, самарий, европий, гадолиний, диспрозий, тулий, иттербий, иттрий и их окиси. Метод определения хрома		255
ГОСТ 23862.22—79	Празеодим, неодим, тербий, гольмий, эрбий и их окиси. Метод определения хрома		258
ГОСТ 23862.23—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Методы определения марганца		261
ГОСТ 23862.24—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения железа и меди	4 + илл. 2 - 4	270
ГОСТ 23862.25—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения кобальта		274
ГОСТ 23862.26—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Методы определения никеля		278
ГОСТ 23862.27—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения ниобия		283
ГОСТ 23862.28—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения молибдена и вольфрама		286
ГОСТ 23862.29—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения молибдена		290
ГОСТ 23862.30—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения тантала		294
ГОСТ 23862.31—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения тория	4 + илл. 2 - 1	298
ГОСТ 23862.32—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения фтора	4 + илл. 2 - 2	302
ГОСТ 23862.33—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения кремния	4 + илл. 2 - 1	306
ГОСТ 23862.34—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения фосфора		210
ГОСТ 23862.35—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения серы	6 + илл. 2 - 2	313
ГОСТ 23862.36—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения хлора	8 + илл. 2 - 1	319

Редактор И. В. Виноградская
Технический редактор В. Ю. Смирнова
Корректор А. Г. Старостин

Изменение № 2 ГОСТ 23862.36—79 Редкоземельные металлы и их окиси. Методы определения хлора

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 17.05.90 № 1205

Дата введения 01.01.91

Разделы 2—4. Заменить ссылку: ГОСТ 11125—78 на ГОСТ 11125—84.

Пункт 4.1. Десятый абзац изложить в новой редакции: «Калий азотнокислый по ГОСТ 4217—77, х.ч., раствор концентрации 101 г/дм³».

Пункт 4.2.3. Первый абзац. Заменить значение: 100 мл на 100 см³.

(ИУС № 8. 1990 г.)