

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКСИДЫ

Методы определения хлора

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

ГОСТ
23862.36—79

МКС 77.120.99
ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 октября 1979 г. № 3989 дата введения установлена

01.01.81

Ограничение срока действия снято по протоколу № 7—95 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)

Настоящий стандарт устанавливает турбидиметрический метод определения хлора (от $5 \cdot 10^{-2}$ % до $2,5 \cdot 10^{-1}$ %) в лантане, неодиме, самарии, европии, гадолинии, диспрозии, гольмии, иттрии и их оксидах, турбидиметрический 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. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРА

Метод основан на турбидиметрическом определении хлора в азотнокислой среде по золю хлорида серебра.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56 или аналогичный прибор.

Баня водяная.

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

Стакан вместимостью 100 см³.

Колбы мерные вместимостью 50 и 1000 см³.

Стекло часовое.

Фильтр «белая» или «синяя» лента.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84 (кубовый остаток): в колбу установки для перегонки кислоты вводят 1,2 дм³ азотной кислоты. Отгоняют из колбы 1,1 дм³ кислоты со скоростью не более 0,4 дм³/ч. Часть остатка разбавляют дистиллированной водой в отношении 1 : 1 и 1 : 19.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, х. ч., раствор с концентрацией 2 г/дм³.

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

Стандартный раствор хлора (запасной), содержащий 1 мг/см³ хлора: навеску хлористого натрия массой 1,648 г, предварительно прокаленного до постоянной массы при температуре 500 °С, растворяют в воде, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доливают водой до метки.

Раствор хлора (рабочий), содержащий 10 мкг/см³ хлора, готовят в день употребления разбавлением стандартного (запасного) раствора водой в 100 раз.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Навеску анализируемой пробы массой 0,1 г помещают в стакан, смачивают водой, перемешивают и добавляют 10 см³ 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 см³ 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 см³ полученного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 30 см³ азотной кислоты (1 : 19), затем добавляют 2 см³ раствора азотнокислого серебра и доводят объем водой до метки. Раствор перемешивают, выдерживают 20 мин в темном месте, затем измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре при $\lambda_{\text{max}} \approx 367$ 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 0,05 в противном случае следует поменять реактивы.

Массу хлора находят по градуировочному графику.

2.2.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 см³ вводят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного (рабочего) раствора хлора (содержащего 10 мкг/см³ хлора). В каждую колбу добавляют по 40 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 19, по 2 см³ раствора азотнокислого серебра 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 хлора (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.

Значение оптической плотности каждой точки градуировочного графика вычисляют как среднеарифметический результат пяти параллельных измерений.

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.

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.

2.2.1, 2.2.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.3. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m}{2m_1},$$

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

m_1 — масса навески анализируемой пробы, г;

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

Таблица 1

Массовая доля хлора, %	Допускаемое расхождение, %
$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
$2,5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$

3. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРА С ОТГОНКОЙ

Метод основан на турбидиметрическом определении хлора по золю хлорида серебра в азотно-кислой среде после отгонки хлора пиролизом.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Установка для пиролиза по ГОСТ 23862.32—79.

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56 или аналогичный прибор.

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

Азот газообразный по ГОСТ 9293—74 или кислород газообразный по ГОСТ 5583—78.

Колбы мерные вместимостью 50 и 1000 см³.

Лодочки кварцевые длиной 70 мм и шириной 10 мм, прокаленные при температуре 1000—1050 °С 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—84 (кубовый остаток): в колбу установки для перегонки кислоты вводят 1,2 дм³ азотной кислоты. Отгоняют из колбы 1,1 дм³ кислоты со скоростью не более 0,4 дм³/ч. Часть остатка разбавляют дистиллированной водой в отношении 1 : 1, 1 : 4, и 1 : 19.

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

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

Стандартный раствор хлора (запасной), содержащий 1 мг/см³ хлора: навеску хлористого натрия массой 1,648 г, прокаленного до постоянной массы при 500 °С, растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

Раствор хлора (рабочий), содержащий 10 мкг/см³ хлора, готовят в день употребления разбавлением запасного раствора водой в 100 раз.

Вода деионизованная.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2. Подготовка к анализу

3.2.1. Установку для пиролиза подготавливают, проверяя исправность электропечи, электроплитки, изоляции токоведущих проводов, наличие заземления. Включают электроплитку для нагревания воды в парогенераторе 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 см³, содержащий 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 4. Печь нагревают до 600 °С.

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 °С и при этой температуре продолжают процесс пиролиза 15—20 мин до достижения объема раствора в приемнике 45—47 см³ (при анализе окисей РЗЭ пропускают азот, при анализе металлов — кислород). После этого печь отключают, извлекают лодочку. Раствор из приемника переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 2 см³ концентрированной азотной кислоты, 2 см³ 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 0,08.

Массу хлора находят по градуировочному графику.

3.3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 см³ вводят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 и 10,0 см³ рабочего раствора хлора. В каждую колбу приливают по 40 см³ азотной кислоты 1 : 19, по 2 см³ 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 хлора (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.

Значение оптической плотности каждой точки градуировочного графика вычисляют как среднеарифметический результат пяти параллельных измерений.

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.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1}{10m_2},$$

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, %	Допускаемое расхождение, %
$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$

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.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающим температуру 450—500 °С.

Колбы мерные вместимостью 50, 100 и 1000 см³.

Стаканы стеклянные вместимостью 50 см³.

Стекла часовые.

Вода деионизованная.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84 или кислота азотная по ГОСТ 9336—75, х. ч., дополнительно очищенная отгонкой в кварцевом приборе (отгоняют 2/3 первоначального количества кислоты; применяется кубовый остаток), разбавленная 1 : 1.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217—77, х. ч., раствор концентрации 101 г/дм³.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77.

Стандартный раствор хлора (запасной), содержащий 1 мг/см³ хлора, готовят следующим образом: навеску хлористого натрия массой 1,648 г, предварительно прокаленного при 500 °С, растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

Раствор хлорида, содержащий 10 мкг/см³ хлора, готовят в день употребления разбавлением стандартного (запасного) раствора водой в 100 раз.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

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 см³, смачивают водой, в один из стаканов вводят раствор хлоридов, содержащий 10 мкг/см³ хлоридов, с таким расчетом, чтобы масса введенных хлоридов в 2—3 раза превышала предполагаемую массу хлоридов в анализируемой пробе. Затем добавляют по 5 см³ азотной кислоты, накрывают стаканы часовыми стеклами и растворяют навеску при умеренном нагревании (40—50 °С) на водяной бане.

Растворы охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 50 см³, добавляют 20 см³ 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 см³, смачивают водой, добавляют 5 см³ азотной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и растворяют при умеренном нагревании (40—50 °С) на водяной бане.

Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 20 см³ 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 см³ приливают 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 см³ 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 см³ раствора азотной кислоты (1 : 1) и 40 см³ раствора азотнокислого калия, доводят объем водой до метки, перемешивают и полярографируют полученные растворы, как описано в п. 4.2.1. Строят градуировочный график, нанося на ось абсцисс количество хлоридов в микрограммах в 1 см³ раствора, а на ось ординат — соответствующие значения высот пиков вольтамперных кривых растворов хлоридов минус значение высоты волны нулевого раствора.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

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

$$X = \frac{(H_n - H_k) \cdot m \cdot 100}{(H_d - H_n) \cdot m_1},$$

где H_n , H_d , H_k — 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, г;

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 или результатов двух анализов не должны превышать значений 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	3
ГОСТ 23862.1—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов	8
ГОСТ 23862.2—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Прямой спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов	22
ГОСТ 23862.3—79	Самарий, европий, гадолиний, тербий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций и их окиси. Спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов	63
ГОСТ 23862.4—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Спектральный метод определения ванадия, железа, кобальта, кремния, марганца, меди, никеля, свинца, титана, хрома	78
ГОСТ 23862.5—79	Лантан, церий, европий, гадолиний, лютеций, иттрий и их окиси. Спектральный метод определения ванадия, железа, кальция, кобальта, кремния, магния, марганца, меди, никеля, свинца, титана, хрома, цинка и шркония	85
ГОСТ 23862.6—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Методы определения натрия, калия и кальция	98
ГОСТ 23862.7—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Химико-спектральные методы определения примесей окисей редкоземельных элементов	102
ГОСТ 23862.8—79	Лантан, церий, иттербий, лютеций, иттрий и их окиси. Химико-спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов	131
ГОСТ 23862.9—79	Неодим, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий и их окиси. Химико-спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов	141
ГОСТ 23862.10—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Химико-спектральные методы определения примесей ванадия, вольфрама, железа, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, ниобия, свинца, тантала, титана и хрома	153
ГОСТ 23862.11—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Химико-спектральный метод определения примесей ванадия, железа, кобальта, марганца, меди, никеля	162
ГОСТ 23862.12—79	Церий и его двуокись. Химико-спектральный метод определения железа, кобальта, марганца, меди и никеля	166
ГОСТ 23862.13—79	Лантан, неодим, гадолиний, диспрозий, иттрий и их окиси. Метод определения примесей окисей празеодима, неодима, самария, европия, гадолия, тербия, диспрозия	171
ГОСТ 23862.14—79	Лантан, гадолиний, иттрий и их окиси. Метод определения примесей окисей неодима, самария, европия и эрбия	177
ГОСТ 23862.15—79	Иттрий и его окись. Метод определения примесей окисей празеодима, неодима, самария, европия, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия и иттербия	181
ГОСТ 23862.16—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения церия и тербия	185
ГОСТ 23862.17—79	Празеодим и его окись. Метод определения примесей окисей редкоземельных элементов	190
ГОСТ 23862.18—79	Неодим, гадолиний и их окиси. Метод определения примесей окисей редкоземельных элементов	193
ГОСТ 23862.19—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения титана	199
ГОСТ 23862.20—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения ванадия	202
ГОСТ 23862.21—79	Лантан, самарий, европий, гадолиний, диспрозий, тулий, иттербий, иттрий и их окиси. Метод определения хрома	205
ГОСТ 23862.22—79	Празеодим, неодим, тербий, гольмий, эрбий и их окиси. Метод определения хрома	207
ГОСТ 23862.23—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Методы определения марганца	210
ГОСТ 23862.24—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Методы определения железа и меди	216
ГОСТ 23862.25—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Методы определения кобальта и никеля	226
ГОСТ 23862.26—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Методы определения никеля	231
ГОСТ 23862.27—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения ниобия	236
ГОСТ 23862.28—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения молибдена и вольфрама	238
ГОСТ 23862.29—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения молибдена	241
ГОСТ 23862.30—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения тантала	244
ГОСТ 23862.31—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Методы определения тория и празеодима	247
ГОСТ 23862.32—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Методы определения фтора	251
ГОСТ 23862.33—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения кремния	256
ГОСТ 23862.34—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения фосфора	259
ГОСТ 23862.35—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Методы определения серы, цинка, церия и европия	261
ГОСТ 23862.36—79	Редкоземельные металлы и их окиси. Методы определения хлора	271

**РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ
И ИХ ОКИСИ**

Методы анализа

ВЗ 11–2001

Редактор *В. Н. Копысов*
Технический редактор *Л. А. Гусева*
Корректор *Н. И. Гавришук*
Компьютерная верстка *З. И. Мартиновой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 28.07.2003. Подписано в печать 13.11.2003. Формат 60 84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 32,09. Уч.-изд. л. 30,0. Тираж 350 экз. Зак. 1820.
Изд. № 3083/2. С 12715.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.

<http://www.standards.ru> e-mail: info@standards.ru

Набрано и опечатано в Калужской типографии стандартов. 248021 Калуга, ул. Московская, 256.

ПЛР № 040138