Группа В59

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКИСИ

Химико-спектральный метод определения примесей ванадия, железа, кобальта, марганца, меди, никеля

ГОСТ 23862.11—79

Rare-earth metals and their oxides. Chemical — spectral method of determination of impurities of vanadium, iron, cobalt, manganese, copper, nickel

МКС 77.120.99
ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 октября 1979 г. № 3988 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 химико-спектральный метод определения примесей в редкоземельных металлах и их окисях (кроме церия и двуокиси церия).

Метод основан на групповом концентрировании примесей экстракцией их диэтилдитиокарбаминатов хлороформом и последующем спектральном анализе полученного концентрата.

Интервалы определяемых массовых долей примесей:

ванадия	от $5 \cdot 10^{-5}$ % до 5м10^{-4} %
железа	от $2 \cdot 10^{-4}$ % до 2м10^{-3} %
кобальта	от $5 \cdot 10^{-5}$ % до 5м10^{-4} %
марганца	от $5 \cdot 10^{-5}$ % до 5м10^{-4} %
меди	от $5 \cdot 10^{-5}$ % до 5м10^{-4} %
никеля	от $5 \cdot 10^{-5}$ % до 5м10^{-4} %

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Спектрограф дифракционный ДФС-13 с решеткой 600 штр/мм, работающий в первом порядке отражения и трехлинзовой системой освещения или аналогичный.

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

Выпрямитель 250—300 В, 30—50 А.

Микрофотометр нерегистрирующий типа МФ-2 или аналогичный.

Микрофотометр регистрирующий типа G II с самописцем 9 1В1 или аналогичный.

Спектропроектор ПС-18 или аналогичный.

Весы торсионные типа ВТ-500 или аналогичные.

Бокс из органического стекла.

Ступка, пестик, воронка и стержень из органического стекла.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающим температуру до 400 °С.

Шкаф сушильный с терморегулятором, обеспечивающим температуру до 110 °С.

Плитка электрическая.

gost.e-ecolog.ru

Лампа инфракрасная 3—С-1.

Станок для заточки электродов.

Угли спектральные ОСЧ-7—3.

Электроды графитовые фасонные для спектрального анализа марки ОСЧ-7—4 диаметром 6 мм с кратером диаметром 4 мм, глубиной 6 мм или электроды тех же размеров, выточенные из спектральных углей марки ОСЧ-7—3.

Электроды графитовые фасонные для спектрального анализа марки ОСЧ-7—4 диаметром 6 мм, заточенные на конус, или электроды той же формы, выточенные из углей спектральных ОСЧ-7—3.

Очистке обжигом в дуге постоянного тока 15 А в течение 15 с подвергают каждую пару электродов непосредственно перед анализом (электрод, заточенный на конус, (верхний) — катод; электрод с кратером (нижний) — анод).

Графит порошковый особой чистоты по ГОСТ 23463—79.

Фотопластинки спектрографические тип II размером 9·12 или 9·24, обеспечивающие нормальные почернения аналитических линий и фона в спектре.

Чашки кварцевые вместимостью 30 $см^3$.

Чашки платиновые.

Вода деионизованная с удельным электросопротивлением 20—24 МОм · см.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84, концентрированная и разбавленная 1:1.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, разбавленная 1:1.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, х. ч., разбавленный 1:10.

Хлороформ по ГОСТ 20015—88, дважды перегнанный.

Натрия N, N'-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71, раствор с концентрацией 20 $г/дм^3$; готовят перед употреблением.

Натрий хлористый ос.ч. 7—4.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87, дважды перегнанный в кварцевом приборе.

Ванадий металлический.

Железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610—79, марки ПС.

Кобальт марки К-1 по ГОСТ 123—98.

Марганец металлический марки Мр0 по ГОСТ 6008—90.

Медь марки М-3 по ГОСТ 859—2001.

Никель марки Н2 по ГОСТ 849—97.

Растворы, содержащие по 1 $мг/см^3$ ванадия, железа, кобальта, марганца, меди и никеля: 100 мг одного из перечисленных металлов растворяют в минимальном количестве азотной кислоты (1 : 1), раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление образцов сравнения

3.1.1. Головной образец сравнения (ГОС), содержащий по 0,1 % каждой определяемой примеси в расчете на содержание соответствующего металла в смеси порошкового графита и металлов-примесей: в платиновую чашку помещают 9,94 г порошкового графита и последовательно приливают по 10 $см^3$ каждого из растворов, содержащих по 0,1 $мг/см^3$ определяемых металлов. Смесь упаривают под инфракрасной лампой до полного удаления окислов азота, прокаливают в муфельной печи при 350—400 °С в течение 5 мин, растирают в ступке из органического стекла в течение 1,5—2 ч, периодически добавляя спирт, сушат в сушильном шкафу при 105—110 °С в течение 1 ч и снова растирают до измельчения образовавшихся комочков.

Перетирание в ступке и высушивание под инфракрасной лампой ведут в боксе из органического стекла.

3.1.2. Образцы сравнения (ОС) готовят последовательным разбавлением ГОС, а затем каждого последующего — порошковым графитом.

Массовые доли определяемых примесей и вводимые в смесь навески порошкового графита и предыдущего образца приведены в табл. 1.

Таблица 1

Обозначение образца	Массовая доля каждой определяемой примеси, %	Масса навески, г	
		порошкового графита	предыдущего образца (в скобках указано его обозначение)
ОС 1	$2 \cdot 10^{-2}$	12,0	3,0 (ГОС)
ОС 2	$1 \cdot 10^{-2}$	7,5	7,5 (ОС 1)
ОС 3	$5 \cdot 10^{-3}$	7,5	7,5 (ОС 2)
ОС 4	$2 \cdot 10^{-3}$	9,0	6,0 (ОС 3)
ОС 5	$1 \cdot 10^{-3}$	7,5	7,5 (ОС 4)
ОС 6	$5 \cdot 10^{-4}$	7,5	7,5 (ОС 5)
ОС 7	$2 \cdot 10^{-4}$	9,0	6,0 (ОС 6)
ОС 8	$1 \cdot 10^{-4}$	7,5	7,5 (ОС 7)

Указанные навески порошкового графита и предыдущего ОС помещают в ступку из органического стекла и тщательно перетирают в течение 1 ч, добавляя спирт до кашицеобразного состояния массы, высушивают в сушильном шкафу при 105—110 °С до постоянной массы и перетирают.

Образцы сравнения хранят в эксикаторе в пакетах из кальки.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Концентрирование примесей проводят в боксе из органического стекла.

Навеску окиси РЗЭ массой 1 г или соответствующее количество металла помещают в кварцевую чашку, приливают 4—6 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, нагревают на плитке до полного растворения, упаривают на водяной бане досуха, добавляют 30—40 $см^3$ воды, аммиак до pH 4 и переводят в делительную воронку, вводят 1 $см^3$ раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 5 $см^3$ хлороформа и энергично встряхивают в течение 1 мин.

После расслаивания органическую фазу переносят в другую делительную воронку и экстракцию повторяют в тех же условиях еще два раза. Объединенный экстракт (органический слой) дважды промывают водой порциями по 10 $см^3$, переносят в сухую кварцевую чашку, добавляют 50 мг графитового порошка (коллектора) и упаривают при комнатной температуре. Стенки чашки обмывают 1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, пробу упаривают на водяной бане и прокаливают в муфельной печи при 350—400 °С в течение 1—2 мин. Полученный сухой остаток подвергают спектральному анализу.

Анализ каждой пробы проводят из двух параллельных навесок. Одновременно с каждой партией анализов ставят два контрольных опыта на все реактивы, проводя их через все стадии анализа и получая два сухих остатка — концентрата.

4.2. Спектральный анализ концентратов

К каждому концентрату, полученному из проб и контрольных опытов и к 47 мг каждого из образцов сравнения ОС 1 — ОС 8 добавляют по 3 мг хлористого натрия и перемешивают в ступке из органического стекла в течение 1 мин. Каждую смесь с помощью воронки и стержня из органического стекла набивают в кратер нижнего электрода диаметром 4 мм и глубиной 6 мм — анода. Верхним электродом-катодом является электрод, заточенный на конус. Между ними с помощью высокочастотной искры зажигают дугу постоянного тока 15 А. Спектры в области 270,0—345,0 нм фотографируют на спектрографе ДФС-13. Время экспозиции — 80 с, расстояние между электродами — 3 мм, ширина щели спектрографа — 25 мкм.

Спектр концентратов каждой пробы и контрольного опыта, а также спектры каждого из образцов сравнения ОС 1 — ОС 8 фотографируют по два раза.

Экспонированные фотопластинки проявляют, промывают водой, фиксируют, промывают в проточной воде (15 мин) и сушат.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. В каждой спектрограмме фотометрируют почернения аналитических линий определяемых элементов $S_д$ (см. табл. 2).

Таблица 2

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Диапазон определяемых массовых долей, %	Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Диапазон определяемых массовых долей, %
Марганец	279,482	$1 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-4}$	Ванадий	306,046	$1 \cdot 10^{-4}$—$2 \cdot 10^{-3}$
	294,921	$2 \cdot 10^{-4}$—$2 \cdot 10^{-3}$		271,568	$1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-2}$
	279,984	$5 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	Медь	327,396	$1 \cdot 10^{-4}$—$2 \cdot 10^{-3}$
Никель	305,082	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-3}$		282,437	$5 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$
	299,260	$5 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	Железо	275,014	$5 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-3}$
Кобальт	304,401	$1 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-3}$		275,633	$1 \cdot 10^{-3}$—$2 \cdot 10^{-2}$
	304,889	$1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-2}$			

Фотометрирование линий, почернения которых находятся в области прямолинейного участка характеристической кривой фотоэмульсии, проводят на микрофотометре МФ-2. В каждой спектрограмме фотометрируют почернения аналитической линии определяемого элемента $S_а$ и близлежащего фона $S_ф$ и вычисляют разность почернений $\Delta S = S_а - S_ф$. По двум параллельным значениям ΔS_1 и ΔS_2, полученным по двум спектрограмам, вычисляют среднеарифметическое значение $\Delta\overline{S}$. Используя значения $\Delta\overline{S}$, полученные для образцов сравнения (ОС), строят градуировочный график в координатах (lg C, ΔS), где C — содержание определяемой примеси в ОС. По этому графику находят содержание примеси в концентратах, используя значения $\Delta\overline{S}$ для концентратов пробы и контрольного опыта.

Фотометрирование слабых линий, почернения которых близки к почернению фона, проводят на регистрирующем микрофотометре (см. ГОСТ 23862.3—79).

5.2. Массовую долю примесей (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m_2} q(C_{пр} - C_к),$$

где m_1 — масса концентрата, г;

m_2 — масса навески анализируемой пробы, г;

$C_{пр}$ — среднее значение массовой доли примеси в концентрате пробы, %;

$C_к$ — среднее значение массовой доли примеси в концентрате контрольного опыта, %;

q — коэффициент, учитывающий систематическую ошибку метода; находят по результатам определения добавок примесных элементов, введенных в пробу.

5.3. При контроле воспроизводимости параллельных определений находят содержание примеси в концентратах пробы, соответствующее значениям ΔS_1 и ΔS_2, и по формуле вычисляют содержание примеси в окиси РЗЭ. Расхождения между полученными таким образом результатами двух параллельных определений (отношение бóльшего к мéньшему), а также расхождения результатов двух анализов (отношение бóльшего к мéньшему) не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Определяемая примесь	Массовая доля, %	Допускаемое расхождение	Определяемая примесь	Массовая доля, %	Допускаемое расхождение
Марганец	$5 \cdot 10^{-5}$	3,5	Ванадий	$5 \cdot 10^{-4}$	3,3
	$1 \cdot 10^{-4}$	2,5		$1 \cdot 10^{-4}$	2,4
	$5 \cdot 10^{-4}$	1,9		$5 \cdot 10^{-4}$	2,0
Никель	$5 \cdot 10^{-5}$	3,1	Медь	$5 \cdot 10^{-5}$	3,6
	$1 \cdot 10^{-4}$	2,3		$1 \cdot 10^{-4}$	2,3
	$5 \cdot 10^{-4}$	2,0		$5 \cdot 10^{-4}$	2,1
Кобальт	$5 \cdot 10^{-4}$	2,8	Железо	$2 \cdot 10^{-4}$	2,8
	$1 \cdot 10^{-4}$	2,1		$5 \cdot 10^{-4}$	2,3
	$5 \cdot 10^{-4}$	1,8		$2 \cdot 10^{-3}$	1,9

gost.e-ecolog.ru