Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКИСИ

Методы определения кобальта и никеля

Rare-earth metals and their oxides.
Methods of determination of cobalt and nickel

ГОСТ 23862.25—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 экстракционно-фотометрический метод определения кобальта (при массовой доле от $2к\,10^{-6}$ % до $1 \cdot 10^{-4}$ %) в редкоземельных металлах и их окисях и фотометрический метод определения никеля и кобальта (при массовой доле от $5к\,10^{-6}$ % до $5 \cdot 10^{-4}$ %) в редкоземельных металлах и их окисях (кроме церия и двуокиси церия).

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ И ИХ ОКИСЯХ

Метод основан на экстракционном концентрировании примеси кобальта смесью триоктиламина, диоксана и четыреххлористого углерода и последующем фотометрическом определении кобальта по реакции с нитрозо-Р-солью.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Плитка электрическая.

Стаканы химические вместимостью 50 и 100 $см^3$.

Воронки делительные вместимостью 50 $см^3$.

Стекла часовые.

Цилиндры для колориметрирования из бесцветного стекла с притертыми пробками, диаметр 8 мм, высота 200 мм.

Кислота азотная особой частоты по ГОСТ 11125—84, концентрированная, разбавленная 1 : 1 и 0,01 моль/$дм^3$ раствор.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77; 1 и 8 моль/$дм^3$ растворы.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76, ос. ч.

Вода деионизованная.

Аммоний роданистый, ч. д. а.

Кислота аскорбиновая.

Триоктиламин, ч.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

Издание с Изменением № 1, утвержденным в апреле 1985 г. (ИУС 7—85).

gost.e-ecolog.ru

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, х. ч., 0,0005 моль/дм^3 раствор.

Кобальт сернокислый по ГОСТ 4462—78.

Диоксан по ГОСТ 10455—80, ч. д. а.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Раствор триоктиламина в четыреххлористом углероде 1 : 5, выдерживают не менее 4 сут.

Экстрагент: смешивают две части выдержанного 4 сут раствора триоктиламина в четыреххлористом углероде и одну часть диоксана; выдерживают перед употреблением 6 ч.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, х. ч., раствор с концентрацией 100 г/дм^3.

Нитрозо-Р-соль по НТД, ч., раствор с концентрацией 2 г/дм^3.

Стандартный раствор кобальта (запасной), содержащий 0,1 мг/см^3 кобальта: 0,0475 г сернокислого кобальта растворяют в 0,0005 моль/дм^3 серной кислоте и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 100 см^3 до метки 0,0005 моль/дм^3 серной кислотой.

Раствор кобальта (рабочий), содержащий 1 мкг/см^3 кобальта, готовят в день употребления разбавлением стандартного раствора кобальта 0,01 моль/дм^3 азотной кислотой в 100 раз.

Разд. 2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску анализируемой пробы (кроме двуокиси церия) массой 1—5 г, в зависимости от содержания кобальта, помещают в стакан вместимостью 100 см^3, смачивают несколькими каплями воды, приливают 30 см^3 8 моль/дм^3 соляной кислоты и растворяют при нагревании. Раствор переводят в делительную воронку вместимостью 50 см^3 и дважды экстрагируют кобальт порциями экстрагента по 3 см^3, энергично встряхивая в течение 2 мин.

После расслаивания органическую фазу переводят в чистую сухую делительную воронку вместимостью 50 см^3.

Объединенную органическую фазу энергично встряхивают с 10 см^3 раствора уксуснокислого натрия в течение 1 мин. После расслаивания органическую фазу собирают и регенерируют по п. 3.5, а в водной фазе определяют кобальт по п. 3.3.

3.2. Навеску двуокиси церия 1—5 г помещают в стакан вместимостью 100 см^3, смачивают несколькими каплями воды, приливают 5—10 см^3 концентрированной азотной кислоты, 10—20 см^3 пероксида водорода, перемешивают, закрывают стакан часовым стеклом и растворяют при нагревании. Раствор упаривают до влажных солей и добавляют несколько капель пероксида водорода. Остаток растворяют в ≤30 см^3 воды (pH раствора ≤ 1—1,5 контроль проводят по универсальной индикаторной бумаге), добавляют 0,5 г роданистого аммония, перемешивают до полного растворения осадка. Раствор переводят в делительную воронку вместимостью ≤ 50 см^3, приливают 4 см^3 экстрагента и энергично встряхивают в течение 2 мин. После расслаивания органическую фазу переводят в чистую сухую делительную воронку вместимостью 50 см^3, приливают 20 см^3 воды, вводят на кончике шпателя 20—30 мг аскорбиновой кислоты и энергично встряхивают несколько секунд. При этом должно исчезнуть красное окрашивание органической фазы.

Реэкстракцию кобальта проводят встряхиванием органического слоя со смесью 10 см^3 раствора уксуснокислого натрия и 2 см^3 раствора нитрозо-Р-соли в течение 1 мин.

3.3. Реэкстракт промывают 1 см^3 четыреххлористого углерода, переводят в стакан вместимостью 50 см^3, добавляют 3 см^3 1 моль/дм^3 соляной кислоты (до pH 5,5), 2 см^3 раствора нитрозо-Р-соли и кипятят раствор в течение 1 мин. Далее добавляют 3 см^3 пероксида водорода, 2 см^3 8 моль/дм^3 соляной кислоты и упаривают при кипячении до объема ≤ 5 см^3.

Раствор переводят в цилиндр для колориметрирования с притертой пробкой и интенсивность окраски сравнивают на белом фоне с интенсивностью окраски растворов шкалы сравнения, наблюдая окраску сверху вниз. Одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт на реактивы через все стадии анализа и вводят поправку.

Количество кобальта в контрольном опыте не должно превышать 0,05 мкг.

3.4. Приготовление шкалы сравнения

В стаканы вместимостью 50 см^3 вводят по 3 см^3 раствора уксуснокислого натрия, 1 см^3 1 моль/дм^3 соляной кислоты, 1 см^3 раствора нитрозо-Р-соли и 5 см^3 воды, приливают 0; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 и 1,0 см^3 раствора кобальта, (содержащего 1 мкг/см^3 кобальта), перемешивают и кипятят в течение 1 мин. Далее добавляют 3 см^3 пероксида водорода, 2 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и упаривают при кипячении до объема ≤ 5 см^3.

Раствор переводят в цилиндр для колориметрирования с притертой пробкой.

3.5. Регенерирование экстрагента

30—50 см^3 использованного экстрагента помещают в делительную воронку вместимостью 200 см^3 и дважды промывают 100 см^3 0,1 моль/дм^3 соляной кислоты в течение 2 мин, водную фазу отбрасывают. Органический слой промывают 100 см^3 воды в течение 2 мин. Регенерированную органическую фазу смешивают с диоксаном в соотношении 2 : 1 и выдерживают перед употреблением в течение 6 ч.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю кобальта (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 10^{-4},$$

где m_1 — масса кобальта в образце, найденная по шкале сравнения, мкг;

m_2 — масса кобальта в контрольном опыте, мкг;

m — масса навески анализируемой пробы, г.

За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, проведенных из отдельных навесок.

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

Таблица 1

Массовая доля кобальта, %	Допускаемое расхождение, %
$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$

5. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ И ИХ ОКИСЯХ (КРОМЕ ЦЕРИЯ И ДВУОКИСИ ЦЕРИЯ)

Метод основан на предварительном концентрировании примесей никеля и кобальта сорбцией их диэтилдитиокарбаматов на пористом фторопласте с последующей десорбцией ацетоном, минерализации органического раствора и фотометрическом определении никеля в виде комплексного соединения с α-фурилдиоксимом и кобальта в виде комплексного соединения с нитрозо-Р-солью.

5.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр «Pye Unicam» SP 8—100 или аналогичный ему прибор.

Весы аналитические.

Колбы Бунзена вместимостью 1000 см^3.

Колонки из фторопласта-4 высотой 15 мм, диаметром 20 мм.

Цилиндры с боковым отводом вместимостью 30 см^3.

Стаканы химические вместимостью 50 и 100 см^3.

Чашки кварцевые вместимостью 30 см^3.

Колбы мерные вместимостью 25, 100 и 250 см^3.

Пипетки стеклянные с делениями вместимостью 1, 5 и 10 см^3.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, концентрированная, разбавленная 1 : 1, 1 : 10 и 1 моль/дм^3 растворы.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, ч. д. а., концентрированная, 0,005 и 0,0005 моль/дм^3 растворы.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, ч. д. а, разбавленный 1 : 1 и 1 : 10.

α-фурилдиоксим, раствор с концентрацией 5 г/дм^3 (готовят растворением α-фурилдиоксима в ацетоне, затем разбавляют полученный раствор дистиллированной водой в отношении 1 : 9).

Никель сернокислый по ГОСТ 4465—74, ч. д. а.

Нитрозо-Р-соль по НТД, ч., раствор с концентрацией 2 г/дм^3.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, х. ч., раствор с концентрацией 100 г/дм^3.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76, ос. ч.

Кобальт сернокислый по ГОСТ 4462—78, ч. д. а.

Натрия N, N′–диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71, растворы с концентрациями 20 и 1 г/дм^3.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

Стандартный раствор никеля (запасной), содержащий 100 мкг/см^3 никеля: 0,120 г никеля сернокислого растворяют в 0,005 моль/дм^3 серной кислоте. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3 и доводят до метки 0,005 моль/дм^3 серной кислотой.

Раствор никеля, содержащий 1 мкг/см^3 никеля, готовят в день употребления разбавлением стандартного раствора в 100 раз 0,005 моль/дм^3 раствором серной кислоты.

Стандартный раствор кобальта (запасной), содержащий 100 мкг/см^3 кобальта: 0,0475 г сернокислого кобальта растворяют в 0,0005 моль/дм^3 серной кислоте. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доливают до метки 0,0005 моль/дм^3 серной кислотой.

Раствор кобальта, содержащий 1 мкг/см^3 кобальта, готовят в день употребления разбавлением стандартного раствора в 100 раз 0,0005 моль/дм^3 раствором серной кислоты.

5.2. Построение градуировочных графиков

5.2.1. Построение градуировочного графика для определения никеля

В ряд химических стаканов вместимостью 100 см^3 помещают по 2 г окиси РЗЭ (массовая доля никеля в которой не превышает $5 \cdot 10^{-6}$ %), 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5 см^3 раствора никеля, содержащего 1 мкг/см^3 никеля, 7 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и нагревают содержимое стаканов до полного растворения окиси РЗЭ. Раствор упаривают до влажных солей, разбавляют дистиллированной водой до 50 см^3 и устанавливают pH 2 раствором аммиака, разбавленным 1 : 10, или раствором соляной кислоты, разбавленной 1 : 10, pH контролируют по универсальной индикаторной бумаге.

Полученные растворы нагревают до 90 °С, приливают к ним 2,5 см^3 раствора N, N′–диэтилдитиокарбамата натрия с концентрацией 20 г/дм^3 (pH раствора равен 5,5), охлаждают до комнатной температуры и пропускают через фторопластовые колонки, установленные в колбах Бунзена.

Затем каждую колонку промывают 30 см^3 раствора N, N′–диэтилдитиокарбамата натрия с концентрацией 1 г/дм^3 порциями по 5 см^3, устанавливают колонку в цилиндр с боковым отводом и десорбируют примеси 15 см^3 ацетона при разрежении, создаваемом водоструйным насосом. Органические растворы переносят в кварцевые чашки, упаривают досуха на водяной бане и минерализуют остатки 3 см^3 концентрированной серной кислоты и 3 см^3 пероксида водорода (до полного разложения органических веществ). Сухие остатки обрабатывают 2 см^3 концентрированной соляной кислоты, не пересушивая, и переводят дистиллированной водой в колбы вместимостью 25 см^3 (объем растворов не должен превышать 15 см^3). Раствором аммиака, разбавленным 1 : 10 или 1 : 1, устанавливают pH растворов 7,5—9 (контроль по универсальной индикаторной бумаге), приливают 1 см^3 раствора — фурилдиоксима, доливают дистиллированной водой до метки и оставляют содержимое колб на 30 мин. Испытуемый раствор помещают в кюветы с длиной оптического пути 100 мм и оптическую плотность испытуемого раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 486 нм в кювете с длиной оптического пути 100 мм. В качестве раствора сравнения используют воду. Одновременно проводят контрольный опыт на реактивы через все стадии анализа и вводят поправки. Градуировочный график строят в координатах m_{Ni}, A (где m_{Ni}—масса никеля в мкг, A — соответствующая оптическая плотность). Отдельные точки графика проверяют не реже одного раза в месяц.

5.2.2. Построение градуировочного графика для определения кобальта

В химические стаканы вместимостью 100 см^3 помещают по 2 г окиси РЗЭ (массовая доля кобальта в которой не превышает $5 \cdot 10^{-6}$ %), 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5 см^3 раствора кобальта, содержащего 1 мкг/см^3 кобальта и далее поступают как при построении градуировочного графика для определения никеля по п. 5.2.1 (начиная со слов «7 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и нагревают содержимое стаканов до полного растворения окиси РЗЭ» и до слов «Сухие остатки обрабатывают 2 см^3 концентрированной соляной кислоты, не пересушивая»). Далее содержимое кварцевых чашек переносят дистиллированной водой в химические стаканы вместимостью 50 см^3, приливают 3 см^3 раствора уксуснокислого натрия, 1 см^3 1 моль/дм^3 соляной кислоты, 2 см^3 раствора нитрозо-Р-соли, перемешивают и кипятят в течение 1 мин. Далее добавляют 3 см^3 пероксида водорода, 2 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и кипятят до разрушения зеленоватой окраски растворов. Полученные растворы переносят в мерные колбы вместимостью 25 см^3 и доводят до метки водой. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 415 нм в кювете с длиной оптического пути 100 мм. В качестве раствора сравнения используют воду. Одновременно проводят контрольный опыт на реактивы через все стадии анализа

и вводят поправки. Градуировочный график строят в координатах m_{Co}, A (где m_{Co} — масса кобальта в мкг, A — соответствующая оптическая плотность). Отдельные точки графика проверяют не реже одного раза в месяц.

5.3. Проведение анализа

5.3.1. Концентрирование примесей

Навеску анализируемой пробы массой 2—4 г окиси РЗЭ или соответствующее количество металла помещают в стакан вместимостью 100 см^3 и растворяют в 7—15 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1. Далее поступают как при построении градуировочного графика для определения никеля по п. 5.2.1 (начиная со слов: «Растворы упаривают до влажных солей» и до слов: «Сухие остатки обрабатывают 2 см^3 концентрированной соляной кислоты, не пересушивая»). Далее содержимое кварцевой чашки переводят в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. 10 см^3 раствора переносят в химический стакан вместимостью 50 см^3 и определяют содержание кобальта в растворе по п. 5.3.3. Раствор, оставшийся в колбе, используют для определения содержания никеля по п. 5.3.2.

5.3.2. Определение никеля

К раствору, находящемуся в мерной колбе вместимостью 25 см^3, приливают раствор аммиака, разбавленный 1 : 10 или 1 : 1, до достижения pH 7,5—9 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Далее приливают 1 см^3 раствора α-фурилдиоксима, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и оставляют содержимое колбы на 30 мин. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 486 нм в кювете с длиной оптического пути 100 мм. В качестве раствора сравнения используют воду. Одновременно проводят контрольный опыт на реактивы через все стадии анализа и вводят поправку. Массу никеля в растворе находят по градуировочному графику.

5.3.3. Определение кобальта

В химический стакан вместимостью 50 см^3, содержащий аликвоту анализируемого раствора, приливают 3 см^3 раствора уксуснокислого натрия, 1 см^3 1 моль/дм^3 соляной кислоты, 2 см^3 раствора нитрозо-Р-соли, перемешивают и кипятят содержимое стакана в течение 1 мин. Далее приливают 3 см^3 пероксида водорода, 2 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, кипятят до разрушения зеленоватой окраски раствора. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 415 нм в кювете с длиной оптического пути 100 мм. В качестве раствора сравнения используют воду.

Одновременно проводят контрольный опыт на реактивы через все стадии анализа и вводят поправку. Массу кобальта в растворе находят по градуировочному графику.

5.3.4. Регенерирование колонки

После десорбции примесных элементов ацетоном колонку из фторопласта-4 устанавливают в колбе Бунзена и промывают 30 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, порциями по 5 см^3, затем 50 см^3 дистиллированной воды. После этого колонка готова к употреблению.

5.4. Обработка результатов

5.4.1. Массовую долю определяемого элемента в процентах (X_1) вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m \cdot 25}{M \cdot V} \cdot 10^{-4},$$

где m — масса определяемого элемента в аликвотной части раствора, найденная по графику, мкг;

M — масса навески анализируемой пробы, г;

V — объем аликвотной части раствора, см^3;

25 — вместимость мерной колбы, см^3.

За результат анализа принимают среднеарифметическое двух параллельных определений, проведенных из отдельных навесок.

5.4.2. Расхождения результатов двух параллельных определений или результатов двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля определяемого элемента, %	Допускаемое расхождение, %
$5 \cdot 10^{-6}$	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$0{,}8 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$0{,}7 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$

gost.e-ecolog.ru