Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ЦЕРИЙ И ЕГО ДВУОКИСЬ

Химико-спектральный метод определения железа, кобальта, марганца, меди и никеля

ГОСТ 23862.12—79

Cerium and its dioxide. Chemical - spectral method of determination of iron, cobalt, manganese, copper and 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 железа, кобальта, марганца, меди, никеля в церии и его двуокиси.

Метод основан на концентрировании примесей экстракцией макрокомпонента — церия (IV) трибутилфосфатом, обработанным бромом, и последующем спектральном анализе полученного концентрата.

Интервал определяемых массовых долей примесей:

железа	от $5 \cdot 10^{-5}$ % до 3м10^{-4} %
кобальта	от $5 \cdot 10^{-6}$ % до 5м10^{-5} %
марганца	от $5 \cdot 10^{-6}$ % до 5м10^{-5} %
меди	от $5 \cdot 10^{-6}$ % до 2м10^{-5} %
никеля	от $5 \cdot 10^{-6}$ % до 5м10^{-5} %.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрограф дифракционный ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм, работающий в первом порядке отражения, и трехлинзовой системой освещения.

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

Выпрямитель переменного тока 250—300 В, 30—50 А, нерегистрирующий микрофотометр МФ-2 или аналогичный.

Спектропроектор типа ПС-18 или аналогичный.

Бокс из органического стекла.

Ступка и пестик из органического стекла.

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

Станок для заточки электродов.

Секундомер механический.

Лампа инфракрасная З-С-1.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

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

gost.e-ecolog.ru

Плитка электрическая.

Воронки делительные вместимостью 50, 100, 1000 см³.

Чашки платиновые вместимостью 50, 200 см³.

Чашки кварцевые вместимостью 30 см³ с крышками.

Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 см³.

Угли спектральные ОС-7—3.

Графит порошковый особой чистоты по ГОСТ 23463—79.

Электроды «рюмки», выточенные из углей спектральных ОСЧ-7—3 диаметром 6 мм: диаметром кратера 4 мм, глубиной кратера 5 мм, высотой наружной стенки 6 мм, толщиной стенок 1 мм, высотой «ножки» 2 мм, диаметр ножки 2 мм — электрод 1.

Электроды, выточенные из углей спектральных ОСЧ-7—3 диаметром 6 мм: диаметром кратера 2 мм, глубиной кратера 5 мм, высотой заточенной части 8 мм, диаметром заточенной части 4 мм — электрод 2.

Пластинки фотографические типа II или аналогичные, обеспечивающие нормальные почернения аналитических линий и близлежащего фона в спектре.

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

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84, концентрированная, разбавленная 1 : 1, 1 %-ный, 3 моль/дм³ и 1 моль/дм³ растворы.

Бром по ГОСТ 4109—79, х. ч.

Кислота азотная 3 моль/дм³ раствор, насыщенный бромом: в делительную воронку вместимостью 1000 см³ помещают 800 см³ 3 моль/дм³ раствора азотной кислоты, добавляют 30 см³ брома и осторожно перемешивают в течение 1 мин, затем сливают (обе фазы) в стеклянную банку с плотно закрывающейся пробкой.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, х. ч., разбавленная 1 : 1 и 1 %-ный раствор.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76, х. ч., концентрированный и разбавленный 1 : 7.

Кислота фтористоводородная ос.ч. 21—5.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Трибутиловый эфир фосфорной кислоты (ТБФ) технический или ч.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, х. ч.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79, х. ч., раствор с концентрацией 100 г/дм³.

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

Марганец металлический по ГОСТ 6008—90.

Никель металлический марки ПН-1 по ГОСТ 9722—97.

Кобальт металлический марки КП-1 по ГОСТ 9721—79.

Медь металлическая марки ПМС-К по ГОСТ 4960—75.

Железо металлическое по ГОСТ 9849—86.

Натрий хлористый, ос.ч. 6—4.

Серебро хлористое.

Церия двуокись с содержанием основного элемента не менее 99,99 %, спектрально чистая по определяемым примесям.

Церий азотнокислый, раствор с концентрацией 50 г/дм³ (в пересчете на окись): навеску двуокиси церия массой 10 г помещают в платиновую чашку вместимостью 200 см³, смачивают водой, добавляют 70 см³ концентрированной азотной кислоты, 1,5—2 см³ фтористоводородной кислоты и растворяют 30 см³ концентрированной азотной кислоты, разбавляют водой до объема 200 см³ и перемешивают.

Раствор азотнокислого марганца, содержащий 1 мг/см³ марганца: 0,1 г металлического марганца растворяют в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки водой.

Раствор азотнокислого никеля, содержащий 1 мг/см³ никеля: 0,1 г металлического никеля растворяют в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки водой.

Раствор азотнокислого кобальта, содержащий 1 мг/см³ кобальта: 0,1 г металлического кобальта растворяют в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки водой.

Раствор азотнокислой меди, содержащей 1 мг/см³ меди: 0,1 г металлической меди растворяют в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки водой.

Раствор азотнокислого железа, содержащий 1 мг/см³ железа: 0,1 г металлического железа растворяют в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки водой.

Смешанный азотнокислый раствор 1, содержащий по 0,1 мг/см³ марганца, никеля, меди и кобальта: в мерную колбу вместимостью 100 см³ вводят по 10 см³ азотнокислых растворов марганца, никеля, кобальта и меди, содержащих по 1 мг/см³ марганца, никеля, кобальта, меди, и доводят объем до метки 1 %-ным раствором азотной кислоты; готовят в день употребления.

Смешанный азотнокислый раствор 2, содержащий по 0,01 мг/см³ марганца, никеля, меди и кобальта: в мерную колбу вместимостью 100 см³ вводят до 10 см³ смешанного азотнокислого раствора 1, содержащего по 0,1 мг/см³ марганца, никеля, кобальта, меди и доводят объем до метки 1 %-ным раствором азотной кислоты; готовят в день употребления.

Азотнокислый раствор 3, содержащий 0,1 мг/см³ железа: в мерную колбу вместимостью 100 см³ вводят 10 см³ азотнокислого раствора железа, содержащего 1 мг/см³ железа, и доводят объем до метки 1 %-ным раствором азотной кислоты; готовят в день употребления.

Спектроскопический буфер: навеску хлористого натрия массой 10 г смешивают с 90 г порошкового графита в ступке из органического стекла. Для получения однородной массы перемешивание проводят в присутствии спирта.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Очистка трибутилфосфата

В делительную воронку вместимостью 1000 см³ помещают 200 см³ ТБФ и 600 см³ раствора углекислого натрия, растворы перемешивают в течение 2 мин. После расслаивания фаз водный слой (нижний) отбрасывают. Органическую фазу в воронке промывают два раза раствором углекислого натрия порциями по 600 см³ (каждый раз водную фазу отбрасывают). Органическую фазу промывают четыре раза 1 моль/дм³ раствором азотной кислоты порциями по 600 см³, один раз 400 см³ 3 моль/дм³ раствора азотной кислоты, насыщенной бромом, один раз 200 см³ раствором азотнокислого церия (IV), и затем пероксидом водорода (разбавленным 1 : 7) до полного удаления церия. Полноту удаления церия контролируют: 200 см³ водной фазы переносят в стакан вместимостью 300 см³, нагревают до кипения и добавляют раствор аммиака до появления запаха. Отсутствие осадка указывает на полное удаление церия.

Далее органическую фазу промывают 400 см³ 3 моль/дм³ азотной кислоты, насыщенной бромом, при перемешивании в течение 2 мин. Водную фазу отбрасывают. Органическая фаза (ТБФ) готова к употреблению.

3.2. **(Исключен, Изм. № 1).**

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Концентрирование примесей

Навеску анализируемой пробы двуокиси церия массой 1 г (или соответствующее количество металла) помещают в платиновую чашку вместимостью 50 см³, смачивают несколькими каплями воды, добавляют 7 см³ концентрированной азотной кислоты, 4—5 капель фтористоводородной кислоты и растворяют при нагревании.

К раствору добавляют 3 см³ концентрированной азотной кислоты, 10 см³ воды и переводят в делительную воронку вместимостью 100 см³, отградуированную по 20 см³. Объем раствора в воронке разбавляют водой до 20 см³, добавляют 25 см³ очищенного по п. 3.1 или регенерированного (см. п. 4.3) ТБФ и энергично перемешивают в течение 1 мин. После расслаивания водную фазу переводят в другую делительную воронку вместимостью 50 см³, а органическую собирают в отдельную посуду для регенерирования экстрагента (см. п. 4.3). К водной фазе добавляют 5 см³ четыреххлористого углерода и энергично перемешивают в течение 1 мин. После расслаивания органическую фазу отбрасывают, а водную сливают в кварцевую чашку, добавляют 5—8 капель пероксида водорода и

упаривают досуха. К сухому остатку в чашке добавляют 10—15 капель концентрированной азотной кислоты, 5—6 капель пероксида водорода, вновь упаривают досуха, закрывают крышками и прокаливают при 900 °С в течение 20 мин.

Во избежание загрязнений операции растворения и упаривания проводят в боксе с очищенным воздухом.

Анализ каждой пробы проводят из трех навесок. Одновременно с каждой серией анализов ставят два контрольных опыта на реактивы, проводя их через все стадии анализа. В этом случае к водной фазе после экстракции четыреххлористым углеродом добавляют 50 мг двуокиси церия и поступают, как указано выше.

После прокаливания остаток в чашке охлаждают до комнатной температуры и далее подвергают спектральному анализу.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.2. Спектральный анализ концентратов

На дно кратера графитового электрода помещают последовательно 2 мг хлористого серебра, затем без перемешивания вводят каждый концентрат примесей или 50 мг образца сравнения. Электрод с пробой или с образцом сравнения служит анодом, его устанавливают в нижний держатель штатива спектрографа. Верхним электродом является электрод № 2, заполненный буферной смесью. Между электродами зажигают дугу постоянного тока 20—21 А. Расстояние между электродами — 3 мм. Спектры фотографируют на спектрографе ДФС-13, используя фотопластинки типа II. Ширина щели спектрографа 23 мкм, время экспозиции 30 с. Промежуточную диафрагму в трехлинзовом конденсоре подбирают так, чтобы почернения фона вблизи аналитических линий находились в области нормальных почернений.

В одинаковых условиях фотографируют по три раза спектры концентратов анализируемых проб, по три раза спектры каждого образца сравнения и основы — двуокиси церия, по два раза спектры концентратов, полученных из контрольных опытов.

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

4.3. Регенерирование использованного экстрагента

В делительную воронку вместимостью 1000 $см^3$ добавляют 200 $см^3$ использованного ТБФ, 600 $см^3$ пероксида водорода, разбавленного 1 : 7, и осторожно перемешивают в течение 2 мин. После расслаивания фаз, водную фазу отбрасывают. Обработку ТБФ пероксидом водорода, разбавленным 1 : 7, повторяют до полного удаления церия (см. п. 3.1).

После полного удаления церия к органической фазе добавляют 400 $см^3$ 3 моль/$дм^3$ азотной кислоты, насыщенной бромом, энергично перемешивают в течение 2 мин. После расслаивания фаз, водную фазу отбрасывают, а ТБФ готов к употреблению.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. В каждой спектрограмме фотометрируют почернения аналитической линии определяемого элемента $S_э$ (см. табл. 2) и близлежащего фона $S_ф$ и вычисляют разность почернений $\Delta S = S_э - S_ф$. По трем параллельным значениям ΔS_1; ΔS_2; ΔS_3 для образцов сравнения находят среднеарифметическое значение $\overline{\Delta S}$ и строят градуировочный график в координатах (lg C, $\overline{\Delta S}$).

Таблица 2

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм
Марганец	279,487	Медь	327,396
Никель	305,062	Железо	302,064
Кобальт	345,35		275,014

По градуировочному графику и значениям $\overline{\Delta S}$ для концентратов анализируемой пробы и для концентратов контрольных опытов находят средние значения массовой доли определяемой примеси $C_а$ и $C_к$ в процентах.

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

$$X = \frac{m_1}{m_2}(C_a - C_к),$$

где m_1 — масса концентрата примесей, мг;

m_2 — масса навески анализируемой пробы, мг;

C_a — среднее значение массовой доли определяемого элемента в концентратах анализируемой пробы, %;

$C_к$ — среднее значение массовой доли определяемого элемента в концентратах контрольного опыта, %.

5.3. Расхождения результатов трех параллельных определений (отношение наибольшего из них к наименьшему), а также расхождение результатов двух анализов (отношение большего к меньшему) не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Определяемая примесь	Массовая доля, %	Допускаемое расхождение	Определяемая примесь	Массовая доля, %	Допускаемое расхождение
Железо	$5 \cdot 10^{-5}$	3,0	Марганец	$5 \cdot 10^{-5}$	2,4
	$1 \cdot 10^{-4}$	2,8	Медь	$5 \cdot 10^{-6}$	3,2
	$3 \cdot 10^{-4}$	2,8		$1 \cdot 10^{-5}$	3,0
Кобальт	$5 \cdot 10^{-6}$	3,0		$5 \cdot 10^{-5}$	2,5
	$1 \cdot 10^{-5}$	2,5	Никель	$5 \cdot 10^{-6}$	2,7
	$5 \cdot 10^{-5}$	2,4		$1 \cdot 10^{-5}$	2,6
Марганец	$5 \cdot 10^{-6}$	3,5		$5 \cdot 10^{-5}$	2,5
	$1 \cdot 10^{-5}$	3,0			

(Измененная редакция, Изм. № 1).

gost.e-ecolog.ru