Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКИСИ

Химико-спектральные методы определения примесей ванадия, вольфрама, железа, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, ниобия, свинца, тантала, титана и хрома

ГОСТ 23862.10—79

Rare-earth metals and their oxides. Chemical-spectral methods of determination of impurities of vanadium, tungsten, iron, cobalt, manganese, copper, molybdeum, nickel, niobium, lead, tantalium, titanium and chromium

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 ванадия, вольфрама, железа, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, ниобия, свинца, тантала, титана и хрома в иттрии, лантане, иттербии, лютеции и их окисях (метод I) и химико-спектральный метод определения ванадия, марганца, железа, кобальта, никеля, меди в редкоземельных металлах и их окисях (кроме церия и двуокиси церия) (метод II).

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

Метод I

Химико-спектральный метод определения ванадия, вольфрама, железа, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, ниобия, свинца, тантала, титана и хрома в иттрии, лантане, иттербии, лютеции и их окисях основан на групповом концентрировании примесей флокуляцией коллоидных растворов диэтилдитиокарбаматов, тиоксинатов или гидроокисей примесных элементов с помощью полиакриламида в присутствии порошкового графита и последующем спектральном анализе полученного концентрата.

Интервалы определяемых массовых долей примесей:

ванадия	от $5 \cdot 10^{-6}$ % до $1 \cdot 10^{-4}$ %
вольфрама	от $5 \cdot 10^{-5}$ % до $1 \cdot 10^{-3}$ %
железа	от $5 \cdot 10^{-5}$ % до $2 \cdot 10^{-4}$ %
кобальта	от $2 \cdot 10^{-6}$ % до $1 \cdot 10^{-4}$ %
марганца	от $5 \cdot 10^{-6}$ % до $5 \cdot 10^{-5}$ %
меди	от $5 \cdot 10^{-6}$ % до $5 \cdot 10^{-5}$ %
молибдена	от $2 \cdot 10^{-5}$ % до $5 \cdot 10^{-4}$ %
никеля	от $2 \cdot 10^{-6}$ % до $1 \cdot 10^{-4}$ %
ниобия	от $1 \cdot 10^{-4}$ % до $3 \cdot 10^{-2}$ %
свинца	от $2 \cdot 10^{-6}$ % до $1 \cdot 10^{-4}$ %
тантала	от $1 \cdot 10^{-4}$ % до $3 \cdot 10^{-2}$ %

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

Издание с Изменениями № 1, 2, утвержденными в апреле 1985 г., мае 1990 г. (ИУС 7—85, 8—90).

gost.e-ecolog.ru

титана от $1 \cdot 10^{-5}$ % до $5 \cdot 10^{-4}$ %
хрома от $5 \cdot 10^{-6}$ % до $2 \cdot 10^{-4}$ %.

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

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрограф дифракционный ДФС-8 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.

Лампа инфракрасная ИКЗ-500 с регулятором напряжения типа РНО-250—0,5 или аналогичным.

Бокс из органического стекла.

Выпрямитель 250—300 В, 30—50 А.

Спектропроектор ПС-18 или аналогичный.

Микрофотометр нерегистрирующий типа МФ-2 или аналогичный.

Весы аналитические типа АДВ-200.

Весы торсионные типа ВТ-500.

Плитка электрическая.

Станок для заточки электродов.

Ступки из фторопласта-4 или органического стекла.

Баночки из полиэтилена.

Фотопластинки типа ЭС.

Графит порошковый особой чистоты по ГОСТ 23463—79.

Угли спектральные ОСЧ-7—3.

Электроды, выточенные из углей спектральных ОСЧ-7—3, диаметром 6 мм, с кратером диаметром 4 мм и глубиной 6 мм.

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

Каждую пару электродов подвергают очистке обжигом в дуге постоянного тока 15 А в течение 15 с непосредственно перед анализом.

Тигли Гуча, диаметр 15 мм.

Ванадия (V) окись, ч. д. а.

Вольфрама (VI) окись для спектрального анализа, ч. д. а.

Железа окись, ч. д. а.

Кобальта закись-окись по ГОСТ 4467—79, ч. д. а.

Марганца (IV) окись безводная ос.ч. 9—2.

Меди окись по ГОСТ 16539—79, порошкообразная.

Молибдена (VI) окись, ч. д. а.

Никеля окись по ГОСТ 4331—78, ч.

Ниобия (V) окись ос.ч. 7—3.

Свинца окись, ч. д. а.

Тантала (V) окись ос.ч. 7—3.

Титана (IV) окись ос.ч. 6—2.

Хрома окись по ГОСТ 2912—79.

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

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, разбавленная 1 : 1 и 1 : 10.

Аммиак водный по ГОСТ 24147—80, ос. ч., разбавленный 1 : 10.

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

Натрия меркаптохинолинат (тиоксинат), свежеприготовленный раствор с концентрацией 5 г/дм^3.

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

Лантана окись, чистая по определяемым примесям.

Иттербия окись, чистая по определяемым примесям.

Лютеция окись, чистая по определяемым примесям.
Иттрия окись, чистая по определяемым примесям.
Полиакриламид, водный раствор с концентрацией 2 г/дм^3.
Бумага универсальная индикаторная.
Натрий хлористый ос.ч. 6—2.
Разд. 2. **(Измененная редакция, Изм. № 1,2).**

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление образцов сравнения

3.1.1. Головной образец на основе графита порошкового (ГОГП), содержащий по 1 % каждой из определяемых примесей, готовят следующим образом.

Навески массой 0,0178 г ванадия окиси (V), 0,0126 г окиси вольфрама (VI), 0,0143 г окиси железа, 0,0137 г закись-окиси кобальта, 0,0158 г окиси марганца (IV) безводной, 0,0125 г окиси меди порошкообразной, 0,0150 г окиси молибдена (VI), 0,0141 г черной окиси никеля, 0,0143 г окиси ниобия (V), 0,0108 г окиси свинца, 0,0122 г окиси тантала (V), 0,0167 г окиси титана (IV), 0,0146 г окиси хрома помещают в ступку из органического стекла или фторопласта-4 и добавляют 0,8156 г порошкового графита. Смесь тщательно перетирают с этиловым спиртом в течение 50 мин и высушивают под инфракрасной лампой. Во избежание внесения загрязнений перетирание в ступке и высушивание под инфракрасной лампой проводят в боксе из органического стекла.

3.1.2. Образцы сравнения ОС 1 — ОС 3 готовят последовательным разбавлением ГОГП, а затем каждого последующего образца порошковым графитом.

Содержание каждой из определяемых примесей в образцах ОС 1 — ОС 3 и вводимые в смесь навески порошковым графитом предыдущего образца приведены в табл. 1.

Таблица 1

Обозначение образца	Массовая доля каждого из определяемых элементов, %	Масса навески, г	
		порошкового графита	предыдущего образца (в скобках указано его обозначение)
ОС 1	$1 \cdot 10^{-1}$	1,800	0,200 (ГОГП)
ОС 2	$3 \cdot 10^{-2}$	1,400	0,600 (ОС 1)
ОС 3	$1 \cdot 10^{-2}$	1,333	0,667 (ОС 2)
ОС 4	$3 \cdot 10^{-3}$	1,400	0,600 (ОС 3)
ОС 5	$1 \cdot 10^{-3}$	1,333	0,667 (ОС 4)
ОС 6	$3 \cdot 10^{-4}$	1,400	0,600 (ОС 5)
ОС 7	$1 \cdot 10^{-4}$	1,333	0,667 (ОС 6)
ОС 8	$3 \cdot 10^{-5}$	1,400	0,600 (ОС 7)

Указанные в табл. 1 навески порошкового графита и предыдущего образца помещают в ступку, тщательно перетирают с этиловым спиртом в течение 30 мин и высушивают под инфракрасной лампой. Перетирание в ступке и высушивание под инфракрасной лампой проводят в боксе из органического стекла.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Концентрирование примесей

Концентрирование проводят в боксе из органического стекла, нагревательные элементы электроплитки должны быть закрыты графитовой или кварцевой кюветой.

Навеску окиси РЗЭ массой 2 г или соответствующее количество РЗМ помещают в кварцевый стакан вместимостью 100 см^3 и растворяют в 7—12 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, при нагревании, стакан при этом закрывают часовым стеклом. Раствор упаривают до влажных солей, остаток растворяют в ~ 50 см^3 воды. Растворами аммиака (1 : 10) или соляной кислоты, разбавленной 1:10, устанавливают pH-2 (по универсальной индикаторной бумаге). Полученный раствор нагревают до ~ 90 °С, приливают 2,5 см^3 раствора диэтилдитиокарбамата натрия (20 г/дм^3), 5 см^3 раствора полиакриламида, при этом pH полученного раствора должен быть 5,5. Содержимое стакана

тщательно перемешивают кварцевой палочкой в течение 3—5 мин до образования нерастворимых гелеобразных бурых частиц — волокон, добавляют 50 мг порошкового графита, 2 см³ раствора тиоксината натрия и вновь тщательно перемешивают в течение 3—5 мин. Охлажденный до комнатной температуры раствор с осадком фильтруют через фильтр «синяя лента», помещенный в тигель Гуча, используя колбу Бунзена с отсосом. Осадок (концентрат примесей) промывают 2—3 раза раствором диэтилдитиокарбамата натрия (1 г/дм³) порциями по 5 см³, обмывая палочку, стенки стакана и тигля. Затем тигель Гуча (с осадком) помещают в кварцевую чашку вместимостью 30 см³ и досуха сушат осадок (без озоления фильтра) в течение 10—15 мин. Осадок вместе с фильтром переносят в кварцевую чашку вместимостью 10 см³ (фильтром книзу) и озоляют фильтр в течение 3—5 мин на электроплитке, закрытой кварцевой пластиной. После озоления фильтра чашку накрывают часовым стеклом и еще выдерживают на электроплитке в течение 10—15 мин.

После охлаждения весь сухой остаток переносят из чашки на кальку, добавляют 2 мг хлористого натрия, перемешивают и полученной смесью заполняют электроды для спектрального анализа.

Анализ каждой пробы проводят из трех параллельных навесок. Одновременно с каждой партией анализов проводят через все стадии анализа три контрольных опыта на все реактивы, получая три сухих остатка-концентрата.

4.2. Спектральный анализ концентратов

К каждому концентрату, полученному из контрольных опытов, и к 50 мг каждого из образцов сравнения ОС 1 — ОС 8 добавляют по 2 мг хлористого натрия и спектрально чистой по определяемым примесям окиси анализируемого РЗЭ и перемешивают. Каждую смесь помещают в кратер электрода (анода) диаметром 4 мм и глубиной 6 мм. Верхний электрод, заточенный на конус, служит катодом; между электродами зажигают дугу постоянного тока. Ток 15 А. Расстояние между электродами — 3 мм. Спектры фотографируют на спектрографе ДФС-8, используя фотопластинки ЭС. Ширина щели спектрографа — 15 мкм, время экспозиции — 45 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 концентратов, полученных из контрольных опытов, и по два раза спектры каждого образца сравнения.

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

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. В каждой спектрограмме фотометрируют почернения аналитической линии определяемого элемента $S_д$ (см. табл. 2) и близлежащего фона $S_ф$ и вычисляют разность почернений $\Delta S = S_д - S_ф$. По двум параллельным значениям ΔS_1 и ΔS_2 находят среднеарифметическое значение Градуировочный график строят в координатах (lg C,), используя значения для образцов сравнения.

Таблица 2

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм
Ванадий	318,54	Никель	300,25**
Вольфрам	294,44*	Ниобий	295,09
Железо	248,33	Свинец	283,31
Кобальт	242,49	Тантал	271,47***
	304,4	Титан	307,86
Марганец	280,11		302,16
Медь	324,75	Хром	284,33
Молибден	317,03		

* При анализе иттербия и его окиси — 294,70 нм.

** При анализе иттербия и его окиси — 301,20 нм; иттрия и лантана — 305,0 нм.

*** Анализ лантана и его окиси на примесь тантала не проводится.

Используя значения для концентратов анализируемой пробы и концентратов контрольных опытов, по градуировочному графику находят средние значения содержания определяемой примеси.

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

где m_1 — масса навески графитового порошка-коллектора, мг;

m_2 — масса навески анализируемой пробы, мг;

$C_{пр}$ — 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 меньшему), а также расхождение результатов двух анализов (отношение бóльшего из них к мéньшему) не должно превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Допускаемое расхождение	Определяемый элемент	Массовая доля, %	Допускаемое расхождение
Ванадий	$5 \cdot 10^{-6}$ $3 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-4}$	3,1 2,9 2,7	Никель	$2 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-4}$	3,3 2,8 2,6
Вольфрам	$5 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-3}$	2,8 2,5 2,4	Ниобий	$1 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-3}$ $3 \cdot 10^{-2}$	2,6 2,3 2,0
Железо	$3 \cdot 10^{-5}$ $6 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-4}$	3,5 3,1 3,0	Свинец	$2 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-4}$	2,7 2,3 2,2
Кобальт	$2 \cdot 10^{-6}$ $3 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-4}$	2,7 2,3 2,2	Тантал	$1 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-3}$ $3 \cdot 10^{-2}$	2,5 2,3 2,3
Марганец	$5 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-5}$	2,5 2,4 2,0	Титан	$1 \cdot 10^{-5}$ $8 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-4}$	2,7 2,5 2,4
Медь	$5 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-5}$	3,5 3,2 3,2	Хром	$5 \cdot 10^{-6}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-4}$	2,5 2,3 2,3
Молибден	$2 \cdot 10^{-5}$ $8 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-4}$	2,0 2,7 2,5			

Метод II

Химико-спектральный метод определения ванадия, марганца, железа, кобальта, никеля, меди в редкоземельных металлах и их окисях (кроме церия и двуокиси церия) основан на одновременном спектральном определении примесных элементов в концентрате примесей на основе порошкового графита.

Концентрат примесей получают путем адсорбции их диэтилдитиокарбаматных и тиоксинатных комплексов на колонке из фторопласта с последующей десорбцией примесных элементов ацетоном и упариванием органического раствора на порошковом графите.

Интервалы определяемых массовых долей примесей:

ванадия от $3 \cdot 10^{-7}$ % до $3 \cdot 10^{-4}$ %
марганца от $1 \cdot 10^{-6}$ % до $1 \cdot 10^{-4}$ %
железа от $3 \cdot 10^{-5}$ % до $3 \cdot 10^{-4}$ %
кобальта от $3 \cdot 10^{-7}$ % до $3 \cdot 10^{-4}$ %
никеля от $1 \cdot 10^{-6}$ % до $3 \cdot 10^{-4}$ %
меди от $2 \cdot 10^{-6}$ % до $1 \cdot 10^{-4}$ %.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

6. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрограф дифракционный ДФС-8 с решеткой 600 штр/мм с 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.

Спектропроектор ПС-18 или аналогичный.

Микрофотометр нерегистрирующий типа МФ-2 или аналогичный.

Бокс из органического стекла.

Весы аналитические типа АДВ-200.

Весы торсионные типа ВТ-500.

Лампа инфракрасная ИКЗ-500 с регулятором напряжения тока типа РНО-250—0,5, или аналогичным.

Плитка электрическая.

Станок для заточки электродов.

Ступки из фторопласта-4 или органического стекла.

Фотопластинки типа ЭС.

Графит порошковый особой чистоты по ГОСТ 23463—79.

Угли спектральные ОСЧ-7—3.

Электроды, выточенные из углей спектральных ОСЧ-7—3, диаметром 6 мм, с кратером диаметром 4 мм и глубиной 6 мм.

Электроды графитовые фасонные для спектрального анализа ОСЧ-7—4 диаметром 6 мм, заточенные на конус.

Колба Бунзена.

Стаканы кварцевые вместимостью 100 $см^3$.

Колонки из порошкового фторопласта: 3,5 г порошкового фторопласта (фракция менее 0,1 мм) помещают в фильтрующие воронки с фильтрами из спекшегося стеклянного порошка класса ПОР 160 или ПОР 40 диаметром фильтра 20 мм и уплотняют до высоты фторопластового слоя 15 мм.

Цилиндры с боковым отводом вместимостью 30 $см^3$.

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

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, разбавленная 1 : 1 и 1 : 10.

Аммиак водный по ГОСТ 24147—80, ос. ч., разбавленный 1 : 10.

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

Натрия меркаптохинолинат (тиооксинат) свежеприготовленный раствор с концентрацией 5 $г/дм^3$.

Ацетон особой чистоты.

Чашки кварцевые вместимостью 20—30 $см^3$.

Натрия хлорид ос.ч. 6—2.

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

Ванадия (V) окись, ч. д. а.

Железа окись, ч. д. а.

Кобальта закись-окись по ГОСТ 4467—79, ч. д. а.
Марганца (IV) окись безводная ос.ч. 9—2.
Меди окись по ГОСТ 16539—79, порошкообразная.
Никеля окись по ГОСТ 4331—78, ч.
Разд. 6. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

7. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

7.1. Приготовление образцов сравнения

Головной образец на основе графита порошкового (ГОГП), содержащий по 1 % каждой из определяемых примесей, готовят следующим образом: навески массой 0,0178 г окиси ванадия (V), 0,0143 г окиси железа, 0,0137 г закись-окиси кобальта, 0,0158 г марганца (IV) окиси безводной, 0,0125 г порошкообразной окиси меди, 0,0141 г окиси никеля помещают в ступку из фторпласта-4 или органического стекла и добавляют 0,9118 г порошкового графита. Смесь тщательно перетирают при добавлении этилового спирта в течение 50 мин и высушивают под инфракрасной лампой. Во избежание внесения загрязнений перетирание в ступке и высушивание под инфракрасной лампой проводят в боксе из органического стекла.

Образцы сравнения ОС 1 — ОС 8 готовят последовательным разбавлением ГОГП, а затем каждого последующего образца порошковым графитом.

Массовая доля каждой из определяемых примесей в образцах ОС 1 — ОС 8 и вводимые в смесь навески порошкового графита и предыдущего образца приведены в табл. 4.

Таблица 4

Обозначение образца	Массовая доля каждой из определяемых примесей, %	Масса навески, г	
		порошкового графита	предыдущего образца
ОС 1	$1 \cdot 10^{-1}$	1,800	0,200 (ГОГП)
ОС 2	$3 \cdot 10^{-2}$	1,400	0,600 (ОС1)
ОС 3	$1 \cdot 10^{-2}$	1,333	0,667 (ОС2)
ОС 4	$3 \cdot 10^{-3}$	1,400	0,600 (ОС3)
ОС 5	$1 \cdot 10^{-3}$	1,333	0,667 (ОС4)
ОС 6	$3 \cdot 10^{-4}$	1,400	0,600 (ОС5)
ОС 7	$1 \cdot 10^{-4}$	1,330	0,667 (ОС6)
ОС 8	$3 \cdot 10^{-5}$	1,403	0,600 (ОС7)

Указанные в табл. 4 навески порошкового графита предыдущего образца помещают в ступку, тщательно перетирают при добавлении этилового спирта в течение 30 мин и высушивают под инфракрасной лампой.

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

(Измененная редакция, Изм. № 2).

8. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

8.1. Концентрирование примесей

Навеску анализируемой окиси РЗЭ массой 0,5—5 г или соответствующее количество металла помещают в кварцевый стакан вместимостью 100 $см^3$ и растворяют в 2—20 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, при нагревании, стакан при этом закрывают часовым стеклом. Удаляют часовое стекло, упаривают раствор до влажных солей, остаток растворяют в ~ 50 $см^3$ воды. Раствором аммиака, разбавленным 1 : 10, или соляной кислотой, разбавленной 1 : 10, устанавливают pH ~ 2 (по универсальной индикаторной бумаге).

К полученному раствору приливают 2,5 $см^3$ раствора N, N′-диэтилдитиокарбамата натрия с концентрацией 20 $г/дм^3$ и 2 $см^3$ раствора тиооксината натрия. При этом должно установиться значение pH = 5,5—6 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Раствор фильтруют через фторопластовую колонку, установленную в колбе Бунзена, при разрежении, создаваемом водоструйным насосом.

Затем колонку промывают 30—60 см³ раствора N, N'-диэтилдитиокарбамата натрия с концентрацией 1 г/дм³ порциями по 5 см³ и устанавливают ее в цилиндре с боковым отводом. Через колонку пропускают 15 см³ ацетона при разрежении, создаваемом водоструйным насосом. Элюат, содержащий концентрат примесей, переносят в кварцевую чашку, упаривают на водяной бане до объема ~ 2—3 см³, прибавляют 50 мг порошкового графита и упаривают досуха.

Анализ каждой пробы проводят из трех параллельных навесок. Одновременно с каждой партией анализов проводят через все стадии анализа три контрольных опыта на реактивы, получая три сухих остатка — концентрата.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

8.2. Спектральный анализ концентратов

К каждому концентрату, полученному из проб, контрольных опытов и к 50 мг каждого из образцов сравнения ОС 1 — ОС 8 добавляют по 2 мг хлористого натрия и перемешивают. Каждую смесь помещают в кратер электрода (анод) диаметром 4 мм и глубиной 6 мм. Верхний электрод, заточенный на конус, служит катодом, между электродами зажигают дугу постоянного тока силой 15 А. Расстояние между электродами — 3 мм. Спектры фотографируют на спектрографе ДФС-8 с решеткой 600 штр/мм (в первом порядке), используя фотопластинки ЭС. Ширина щели спектрографа — 15 мкм, время экспозиции — 45 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 концентратов, полученных из контрольных опытов, и по два раза спектры каждого образца сравнения.

Экспонированные пластинки проявляют, промывают водой, фиксируют, промывают в проточной воде в течение 15 мин и сушат.

8.3. Регенерирование колонки

После выделения концентрата примесей колонку из фторопласта-4 устанавливают в колбе Бунзена и промывают шесть раз соляной кислотой (1 : 1) порциями по 5 см³, а затем через нее пропускают 50 см³ дистиллированной воды. После этого колонка готова к употреблению.

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

9.1. В каждой спектрограмме фотометрируют почернения аналитической линии определяемого элемента $S_л$ (см. табл. 5) и близлежащего фона $S_ф$ и вычисляют разность почернений $\Delta S = S_л - S_ф$. По двум параллельным значениям ΔS_1 и ΔS_2 находят среднеарифметическое значение Градуировочный график строят в координатах (lg C —), используя значения для образца сравнения. Используя значения для концентратов анализируемой пробы и концентратов контрольных опытов по градуировочному графику находят средние значения массовой доли определяемой примеси.

Таблица 5

Основа	Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм
Окиси лантана, иттрия, самария, европия, тербия, гольмия, тулия, иттербия и лютеция	Ванадий	318,4
	Железо	248,3
	Кобальт	252,1
		282,1
	Марганец	257,6
	Медь	327,4
	Никель	300,3
		305,1
Окиси празеодима и неодима	Ванадий	318,4
	Железо	259,8
Окиси празеодима и неодима	Кобальт	252,1
		304,4
	Марганец	257,6
		280.1
	Медь	327,4
	Никель	300,3
		305,1
Окись гадолиния	Ванадий	318,4
	Железо	248,3
	Кобальт	252,1
		304,4

Продолжение табл. 5

Основа	Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Основа	Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм
Окись гадолиния	Марганец	257,6 280,1	Окись диспрозия	Медь	327,4
	Медь	327,4 282,4		Никель	305,1 303,7 301,2
	Никель	305,1 303,7	Окись эрбия	Ванадий	318,4
Окись диспрозия	Ванадий	318,4		Железо	248,3
	Железо	272,1		Кобальт	252,1 304,4
	Кобальт	252,1 304,4		Марганец	280,1
	Марганец	257,6 279,5		Медь	324,7
				Никель	301,2

(Измененная редакция, Изм. № 2).

9.2. Массовую долю определяемой примеси (X) в процентах вычисляют по формуле

где m_1 — масса навески графитового порошка-коллектора, мг;

m_2 — масса навески пробы, мг;

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

$C_к$ — среднее значение массовой доли определяемой примеси в концентратах контрольного опыта, %.

9.3. Расхождения результатов трех параллельных определений (отношение наибольшего из них к наименьшему), а также расхождение результатов двух анализов (отношение большего из них к меньшему) не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 6.

Таблица 6

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Допускаемое расхождение	Определяемый элемент	Массовая доля, %	Допускаемое расхождение
Ванадий	$3 \cdot 10^{-7}$	3,3	Марганец	$1 \cdot 10^{-5}$	2,9
	$5 \cdot 10^{-6}$	3,1		$1 \cdot 10^{-5}$	2,4
	$5 \cdot 10^{-5}$	2,9		$1 \cdot 10^{-4}$	2,0
Железо	$3 \cdot 10^{-5}$	3,5	Медь	$2 \cdot 10^{-6}$	3,5
	$6 \cdot 10^{-5}$	3,1		$1 \cdot 10^{-5}$	3,2
	$2 \cdot 10^{-4}$	3,0		$1 \cdot 10^{-4}$	3,0
Кобальт	$3 \cdot 10^{-7}$	3,0	Никель	$1 \cdot 10^{-6}$	3,3
	$2 \cdot 10^{-6}$	2,7		$1 \cdot 10^{-5}$	2,8
	$1 \cdot 10^{-4}$	2,2		$1 \cdot 10^{-4}$	2,6

(Измененная редакция, Изм. № 2).

gost.e-ecolog.ru