Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКИСИ

Методы определения никеля

ГОСТ 23862.26—79

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

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 фотометрический метод определения никеля в иттрии и его окиси (при массовой доле никеля от $1 \cdot 10^{-4}$ % до $2 \cdot 10^{-2}$ % и от $1 \cdot 10^{-5}$ % до $5 \cdot 10^{-4}$ %), в лантане, иттрии и их окисях (при массовой доле никеля от $5 \cdot 10^{-6}$ % до $3 \cdot 10^{-4}$ %) и визуальный колориметрический метод определения никеля в редкоземельных металлах и их окисях, кроме церия и двуокиси церия (при массовой доле никеля от $5 \cdot 10^{-6}$ % до $3 \cdot 10^{-4}$ %).

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ В ИТТРИИ И ЕГО ОКИСИ

Метод основан на реакции никеля с диметилглиоксимом. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре. Массовую долю никеля находят по градуировочному графику.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56 или другой аналогичный прибор.

Баня водяная.

Плитка электрическая.

Колбы мерные вместимостью 25, 100 и 1000 см^3.

Стаканы вместимостью 50 см^3.

Чашка фарфоровая.

Бумага лакмусовая.

Бумага универсальная индикаторная.

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

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84, разбавленная 3 : 2 и 0,01 моль/дм^3 раствор.

Калия гидроокись, х. ч., растворы с концентрацией 50 и 100 г/дм^3.

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

Кислота лимонная по ГОСТ 3652—69, х. ч.

Аммоний лимоннокислый по НТД, ч. д. а., раствор с концентрацией 500 г/дм^3 в пересчете на лимонную кислоту: 50 г лимонной кислоты растворяют в 65—70 см^3 раствора аммиака, устанавливают pH-9 по универсальной индикаторной бумаге, доводят в мерной колбе вместимостью 100 см^3 объем раствора водой до метки и перемешивают.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

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

gost.e-ecolog.ru

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478—75, ч. д. а., раствор с концентрацией 200 г/дм^3; готовят в день употребления.

Диметилглиоксим по ГОСТ 5828—77, ч. д. а., раствор с концентрацией 10 г/дм^3 в растворе гидроокиси калия (50 г/дм^3).

Никель по ГОСТ 849—97.

Стандартный раствор никеля (запасной), содержащий 1 мг/см^3 никеля: 1 г никеля помещают в фарфоровую чашку, приливают 35 см^3 азотной кислоты (3 : 2) и растворяют при нагревании на водяной бане, выпаривают до объема 3—5 см^3, растворяют в 30—40 см^3 воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

Раствор никеля, содержащий 2 мкг/см^3 никеля, готовят в день употребления разбавлением стандартного раствора в 500 раз 0,01 моль/дм^3 раствором азотной кислоты.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Навеску анализируемой пробы окиси иттрия массой 1—0,1 г или соответствующее количество металла в зависимости от содержания никеля помещают в стакан вместимостью 50 см^3, смачивают водой, растворяют при нагревании в 10 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1. После полного разложения пробы раствор упаривают до объема 2—3 см^3, приливают 5 см^3 раствора лимоннокислого аммония, 0,5 см^3 раствора надсернокислого аммония, нейтрализуют раствором гидроокиси калия до синей окраски лакмусовой бумаги. Затем приливают 2 см^3 раствора диметилглиоксима, перемешивают, через 10 мин переводят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, доводят водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре при 403 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм.

В качестве раствора сравнения применяют воду. Одновременно с анализом образца через все стадии 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 0,07. Массу никеля находят по градуировочному графику.

2.2.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 25 см^3 вводят: 0,50; 1,0; 3,0; 5,0; 10 см^3 раствора (содержащего 2 мкг/см^3 никеля), приливают по 5 см^3 раствора лимоннокислого аммония, по 0,5 см^3 раствора надсернокислого аммония, нейтрализуют по каплям раствором гидроокиси калия до перехода окраски лакмусовой бумаги из красной в синюю, приливают 2 см^3 раствора диметилглиоксима, доводят водой до метки, перемешивают.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре при 403 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения используют воду. В один из стаканов вводят все реактивы, кроме раствора никеля (нулевой раствор). Оптическая плотность нулевого раствора не должна превышать 0,05, в противном случае меняют реактивы. Значение оптической плотности нулевого раствора вычитают из значений оптических плотностей растворов шкалы.

По найденным средним из пяти значений оптических плотностей и соответствующим им массам никеля строят градуировочный график в координатах: масса никеля — оптическая плотность растворов, отдельные точки графика проверяют не реже одного раза в месяц.

2.3. Обработка результатов

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

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

где m — масса никеля в образце, найденная по графику, мкг;

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

3. ВИЗУАЛЬНЫЙ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ И ИХ ОКИСЯХ, КРОМЕ ЦЕРИЯ И ДВУОКИСИ ЦЕРИЯ

Метод основан на экстракционном концентрировании примеси никеля в виде его соединения с α-фурилдиоксимом в хлороформе и последующем фотометрировании окрашенного соединения в органической фазе.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Стаканы химические вместимостью 50 $см^3$.

Колбы мерные вместимостью 250 $см^3$.

Стекла часовые.

Плитка электрическая.

Воронки делительные вместимостью 50 $см^3$, со сливным патрубком длиной не более 10 мм.

Набор цилиндров для колориметрирования из бесцветного стекла с притертыми пробками высотой 200 мм и диаметром 8 мм; используют сухими.

Кислота азотная особой частоты по ГОСТ 11125—84, концентрированная.

Окись РЗМ (из числа анализируемых), содержащая не более $1 \cdot 10^{-5}$ % никеля.

Вода деионизованная.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76, особой чистоты, концентрированный.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117—78, ос. ч., водный раствор с концентрацией 500 $г/дм^3$.

α-фурилдиоксим, спиртовой раствор с концентрацией 5 $г/дм^3$.

Нитрозо-Р-соль по НТД, раствор с концентрацией 1 $г/дм^3$, хранят в темной склянке не более недели.

Хлороформ технический по ГОСТ 20015—88; перед употреблением энергично встряхивают с раствором тиосульфата в течение 2 мин при соотношении фаз водная: органическая = 1 : 3.

Никель сернокислый по ГОСТ 4465—74.

Кислота серная по ГОСТ 4201—79; 0,005 $моль/дм^3$ раствор.

Стандартный раствор никеля (запасной), содержащий 0,1 $мг/см^3$ никеля: 0,12 г сернокислого никеля растворяют в 0,005 $моль/дм^3$ серной кислоте и доводят объем раствора до метки в мерной колбе вместимостью 250 $см^3$ 0,005 $моль/дм^3$ серной кислотой.

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

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеску анализируемой пробы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 50 $см^3$, смачивают 2—3 $см^3$ воды, приливают 2 $см^3$ азотной кислоты, 2—3 капли пероксида водорода, закрывают стакан часовым стеклом и растворяют при умеренном нагревании. По окончании растворения снимают часовое стекло, раствор упаривают досуха, слегка прокаливая остаток на горячей плитке.

Сухой остаток растворяют в 15 $см^3$ раствора уксуснокислого аммония (если остаток плохо растворяется, то содержимое стакана слегка нагревают и несколько раз помешивают), приливают пять капель раствора тиосульфата, пять капель раствора нитрозо-Р-соли, 1 $см^3$ раствора α-фурилдиоксима, перемешивая раствор после добавления каждого реактива, и выдерживают в течение 3 мин. Раствор переводят в делительную воронку, приливают 2 $см^3$ хлороформа и энергично встряхивают в течение 2 мин. После расслаивания фаз сливают одну каплю хлороформного экстракта, вытирают насухо патрубок воронки фильтровальной бумагой и сливают экстракт в сухой цилиндр для колориметрирования. Интенсивность окраски экстракта сравнивают на белом фоне с интенсивностью окраски шкалы сравнения, наблюдая окраску сверху вниз.

3.2.2. Приготовление шкалы сравнения

В стаканы вместимостью по 50 $см^3$ приливают по 2—3 $см^3$ воды, 2 $см^3$ азотной кислоты, 2—3 капли пероксида водорода, вносят на кончике шпателя 20 мг окиси РЗМ, соответствующей анализируемой основе и содержащей не более $1 \cdot 10^{-5}$ % никеля, вводят 0; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,50; 0,80; 1,0 $см^3$ раствора никеля (содержащего 1 $мкг/см^3$ никеля) и упаривают раствор досуха. Сухой остаток растворяют в 15 $см^3$ раствора уксуснокислого аммония, приливают пять капель раствора тиосульфата, пять капель раствора нитрозо-Р-соли, 1 $см^3$ раствора α-фурилдиоксима, перемешивая раствор после добавления каждого реактива, и оставляют содержимое стакана стоять 3 мин. Затем раствор

переводят в делительную воронку, приливают 2 см^3 хлороформа и энергично встряхивают в течение 2 мин. После расслаивания фаз сливают одну каплю хлороформного экстракта, вытирают насухо патрубок воронки фильтровальной бумагой и сливают экстракт в сухой цилиндр для колориметрирования.

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю никеля (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где m — масса никеля в пробе, мкг;

m_1 — масса навески анализируемой пробы, г.

За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

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

Таблица 2

Массовая доля никеля, %	Допускаемое расхождение, %
$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$

4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ В ЛАНТАНЕ, ИТТРИИ И ИХ ОКИСЯХ

Метод основан на реакции никеля с α-фурилдиоксимом. Спектры поглощения растворов регистрируют на спектрофотометре СФ-18. Содержание никеля находят по градуировочному графику.

4.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр регистрирующий типа СФ-18 или аналогичный прибор.

Весы аналитические.

Стаканы химические вместимостью 100 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, разбавленная 1 : 1 и 1 : 10.

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

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, ч. д. а., раствор с концентрацией 100 г/дм^3.

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.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, ч. д. а., 0,005 моль/дм^3 раствор.

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

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 доливают до метки 0,005 моль/дм^3 раствором серной кислоты.

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.

4.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 25 см^3 вводят: 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0; 5 см^3 раствора, содержащего 1 мкг/см^3 никеля, приливают 10 см^3 дистиллированной воды и устанавливают pH 7,5—9 раствором аммиака, разбавленным 1 : 10 (контроль по универсальной индикаторной бумаге).

Затем в колбы приливают по 1 см^3 раствора α-фурилдиоксима, оставляют содержимое колб на 30 мин, после чего устанавливают pH 1—2 раствором соляной кислоты, разбавленной 1 : 10 (контроль по универсальной индикаторной бумаге) и доводят объем растворов до метки дистиллированной водой.

Растворы поочередно переводят в кювету спектрофотометра с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм и регистрируют спектр поглощения каждого раствора на спектрофотометре СФ-18 в интервале длин волн от 530 до 450 нм. В качестве раствора сравнения применяют первый из этих растворов. По результатам регистрации спектров поглощения строят градуировочный график в координатах m, h (где m— масса никеля в растворе в мкг, h— высота пика на спектре поглощения при λ = 486 нм). Отдельные точки графика проверяются не реже одного раза в месяц.

4.3. Проведение анализа

Навеску окиси лантана массой 2 г, окиси иттрия массой 1 г или соответствующее количество металла помещают в химический стакан вместимостью 100 см^3, смачивают 2—3 см^3 дистиллированной воды, растворяют при нагревании в 5—7 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, раствор упаривают до влажных солей и остаток растворяют в 5—10 см^3 дистиллированной воды. Раствор охлаждают до комнатной температуры, после чего к нему при интенсивном перемешивании приливают по каплям раствор аммиака (при анализе окиси лантана) или гидроокиси натрия (при анализе окиси иттрия) до начала помутнения раствора (pH раствора $\leq$ 6—7) и 1 см^3 раствора α-фурилдиоксима. Содержимое стакана оставляют на 30 мин. Далее приливают раствор аммиака или гидроокиси натрия до достижения pH раствора $\geq$ 7,5—9, не обращая внимания на выпавший осадок гидроокиси лантаноида (контроль значения pH раствора по универсальной индикаторной бумаге), после чего содержимое стакана оставляют на 15 мин. Далее при интенсивном перемешивании приливают раствор соляной кислоты, разбавленной 1 : 10 (при анализе окиси лантана) или 1 : 1 (при анализе окиси иттрия) до полного растворения осадка гидроокиси (pH раствора $\geq$ 1—4). Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Затем регистрируют спектр поглощения раствора, как описано при построении градуировочного графика в п. 4.2. Массу никеля в растворе находят по градуировочному графику. Одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт на реактивы через все стадии анализа и вводят поправку.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю никеля (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 10^{-4},$$

где m_1 — масса никеля в образце, найденная по графику, мкг;

m_2 — масса никеля в контрольном опыте, мкг;

m — масса навески анализируемой пробы, г.

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

4.4.2. Расхождения результатов двух параллельных определений или результатов двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Анализируемая основа	Массовая доля никеля, %	Допускаемое расхождение, %
Окись лантана	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
	$1 \cdot 10^{-5}$	$0{,}7 \cdot 10^{-5}$
	$5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$
	$1 \cdot 10^{-4}$	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$
	$3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$
Окись иттрия	$1 \cdot 10^{-5}$	$0{,}8 \cdot 10^{-5}$
	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
	$1 \cdot 10^{-4}$	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$
	$3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$
	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Разд. 4. **(Введен дополнительно, Изм. № 1).**

gost.e-ecolog.ru