Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКИСИ

Методы определения натрия, калия и кальция

ГОСТ 23862.6—79

Rare-earth metals and their oxides. Methods of determination of sodium, potassium and calcium

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 эмиссионный и атомно-абсорбционный методы пламенной фотометрии определения натрия, калия и кальция (при массовой доле каждого от $5 \cdot 10^{-4}$ % до $5 \cdot 10^{-2}$ %) в редкоземельных металлах и их окисях (кроме церия и его двуокиси), а также кальция (от $5 \cdot 10^{-4}$ % до $1 \cdot 10^{-1}$ %) в лантане, празеодиме, неодиме, самарии, европии, гадолинии и их окисях.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Установка для возбуждения и регистрации спектров излучения, включающая горелку-распылитель, обеспечивающую ламинарное пламя, монохроматор, предназначенный для получения монохроматического излучения в диапазоне длин волн от 400 до 800 нм. Фотоэлектронный умножитель (типа ФЭУ-100), фотоэлектронная приставка (типа ФЭП-4).

Спектрофотометр Перкин — Элмер 300 или СФПА-4А.

Лампа полого катода (ЛПК) на натрий или лампа высокочастотная типа ВСБ-2 на натрий.

Лампа полого катода (ЛПК) на калий или лампа высокочастотная типа ВСБ-2 на калий.

Лампа полого катода (ЛПК) на кальций.

Манометры по ГОСТ 2405—88.

Ротаметр типа РС-3А.

Высоковольтный стабилизатор ВС-22 (В5-2П).

Потенциометр высокоомный ЭПП-60М3.

Кислород в баллонах с редуктором по ГОСТ 13861—89.

Водород в баллонах с редуктором по ГОСТ 13861—89.

Спирт этиловый по ГОСТ 17299—78.

Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556—81.

Колбы мерные вместимостью 50 и 1000 $см^3$.

Стаканы стеклянные химические вместимостью 50, 100 $см^3$.

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

Ацетилен в баллонах технический по ГОСТ 5457—75.

Вода деионизованная.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, х. ч.

Калий хлористый по ГОСТ 4234—77, х. ч.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—76, х.ч.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, х.ч., разбавленная 1:1.

Стандартный раствор натрия, содержащий 1 мг/см^3 натрия: 2,542 г хлористого натрия, предварительно высушенного до постоянной массы при 100—110 °С, помещают в стакан вместимостью 100 см^3, растворяют в 10 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

Растворы натрия (рабочие), содержащие $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ мг/см^3 натрия, готовят последовательным разбавлением стандартного раствора натрия водой.

Стандартный раствор калия, содержащий 1 мг/см^3 калия: 1,91 г хлористого калия, предварительно высушенного до постоянной массы при 100—110 °С, помещают в стакан вместимостью 100 см^3, растворяют в 10 см^3 соляной кислоты (1 : 1), переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

Растворы калия (рабочие), содержащие по $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ мг/см^3 калия и натрия, готовят последовательным разбавлением стандартного раствора калия водой с добавлением в каждый рабочий раствор калия соответствующего количества растворов натрия.

Буферный раствор, содержащий 0,05 мг/см^3 калия: 95,5 мг хлористого калия, предварительно высушенного до постоянной массы при температуре 100—120 °С, помещают в стакан вместимостью 100 см^3, смачивают водой, растворяют в минимальном количестве воды, переносят в колбу вместимостью 1000 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

Стандартный раствор кальция, содержащий 1 мг/см^3 кальция: 2,497 г углекислого кальция, предварительно высушенного до постоянной массы при 100—110 °С, помещают в стакан вместимостью 100 см^3, смачивают водой, приливают 10 см^3 соляной кислоты (1 : 1), растворяют. Раствор из стакана переносят в мерную колбу на 1000 см^3, доводят водой до метки, перемешивают.

Растворы кальция (рабочие), содержащие $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ мг/см^3 кальция, готовят последовательным разбавлением стандартного раствора кальция водой.

Растворы II кальция (водные), содержащие $2 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$ мг/см^3 кальция, готовят разбавлением стандартного раствора кальция водой.

Растворы III кальция (рабочие), содержащие $1 \cdot 10^{-4}$, $2{,}5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $2{,}5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ мг/см^3 кальция, готовят разбавлением соответствующих водных растворов II кальция буферным раствором в соотношении 1 : 1.

Все исходные растворы, а также воду, применяемую для их приготовления, хранят в полиэтиленовой или кварцевой посуде.

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

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Метод пламенной фотометрии

Метод эмиссионной пламенной фотометрии основан на возбуждении эмиссионного спектра проб в воздушно-ацетиленовом пламени и фотоэлектрической регистрации резонансных линий натрия, калия и кальция.

Содержание натрия, калия и кальция находят методом добавок.

Допускается использование воздушно-водородного пламени для определения натрия и калия и кислородно-водородного пламени для определения кальция в лантане, празеодиме, неодиме, самарии, европии, гадолинии и их окисях. Содержание кальция находят методом ограничивающих растворов.

3.1.1. Навеску анализируемой пробы массой 1 г (при массовой доле натрия, калия, кальция от $5 \cdot 10^{-3}$ % до $5 \cdot 10^{-2}$ %) помещают в стакан вместимостью 50 см^3, смачивают водой, перемешивают, приливают 10 см^3 соляной кислоты, нагревают при 60—70 °С до полного растворения, упаривают до объема 3—4 см^3, охлаждают. Раствор из стакана переносят в мерную колбу на 50 см^3, доводят водой до метки, перемешивают. Одновременно готовят раствор контрольного опыта, проводя его через все стадии анализа.

Для определения кальция в кислородно-водородном пламени (при массовой доле кальция от $1 \cdot 10^{-2}$ % до $1 \cdot 10^{-1}$ %) навеску анализируемой пробы массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 50 см^3, смачивают водой, приливают 2 см^3 соляной кислоты, нагревают при 60—70 °С до полного растворения, упаривают до объема 1—2 см^3, охлаждают, добавляют 5—10 см^3 воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, доводят водой до метки. Одновременно готовят раствор контрольного опыта, проводя его через все стадии анализа.

3.1.2. Три навески анализируемой пробы массой по 2 г (при массовой доле натрия, калия, кальция от $5 \cdot 10^{-4}$ % до $5 \cdot 10^{-3}$ %) помещают в стаканы вместимостью 50 см, смачивают водой, перемешивают. В два стакана вводят добавки рабочих растворов натрия, калия, кальция: в первый — примерно равную предполагаемому содержанию определяемых элементов в пробе, во второй стакан — в два раза больше. К содержимому стаканов приливают по 10 см^3 соляной кислоты, нагревают при 60—70 °С до полного растворения, упаривают до объема 3—4 см^3, охлаждают. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят водой до метки. Одновременно готовят раствор контрольного опыта, проводя его через все стадии анализа.

Для определения кальция в кислородно-водородном пламени (при массовой доле от $5 \cdot 10^{-4}$ % до $1 \cdot 10^{-2}$ %) навеску анализируемой пробы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 50 см^3, смачивают водой, приливают 5 см^3 соляной кислоты, нагревают при 60—70 °С до полного растворения, упаривают до объема 1—2 см^3, охлаждают, добавляют 5—10 см^3 воды, переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и доводят водой до метки. Одновременно готовят раствор контрольного опыта, проводя его через все стадии анализа.

3.1.3. Возбуждение спектров

Раствор пробы, контрольного опыта и рабочие растворы последовательно (в порядке возрастания содержания определяемого элемента) вводят в пламя горелки (при определении кальция в кислородно-водородном пламени используют рабочие растворы III). Процедуру повторяют дважды.

3.1.1—3.1.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3.1.4. Давление воздуха $1,7 \cdot 10^5$ Па, расход ацетилена 40—50 дм^3/ч (фиксируется по шкале ротаметра РС — 3А). Натрий определяют при длине волны аналитической линии λ = 589,0—589,6 нм, кальций при λ = 422,6 нм. Ширина входной и выходной щелей прибора при определении натрия, калия и кальция 0,03—0,04 мм.

При определении определяемого элемента в кислородно-водородном пламени устанавливают давление водорода $2 \cdot 10^5$ Па, затем — кислорода $2 \cdot 10^5$ Па, с помощью ротаметра постепенно подают в горелку водород (расход ~ 0,003 м^3/ч), на выходе из горелки зажигают пламя. Устанавливают расход водорода и кислорода по 0,05—0,06 м^3/ч. Ширина входной и выходной щелей 0,03—0,04 мм. Напряжение на фотоумножителе 500—1000 В. На регистрограмме измеряют высоту пика аналитической линии определяемого элемента.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3.2. Метод атомной абсорбции

Метод атомной абсорбции основан на атомизации пробы в воздушно-ацетиленовом пламени и фотоэлектрической регистрации поглощения резонансных линий натрия, калия и кальция.

Содержание натрия, калия и кальция находят методом добавок.

3.2.1. Разложение пробы и возбуждение спектра проводят как указано в пп. 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3.

3.2.2. Анализ проводят на спектрофотометре Перкин — Элмер 300 или спектрофотометре СФПА-4А с однощелевой насадкой 10 см.

Ширина щели прибора Перкин — Элмер для натрия и калия 0,3 мм, для кальция 1 мм.

Ширина щели прибора СФПА-4А для натрия и калия 0,040 мм, для кальция 0,080 мм.

Расход воздуха 16 дм^3/мин, расход ацетилена 3,3 дм^3/мин.

Снимают показания цифрового вольтметра или миллиамперметра (значения оптических плотностей) на длине волны аналитической линии определяемого элемента (см. п. 3.1.3).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю определяемой примеси в пробе в диапазоне $5 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-2}$ %, а также массовую долю кальция при определении его с использованием кислородно-водородного пламени находят по методу ограничивающих растворов. Концентрация определяемого элемента в одном из рабочих растворов должна быть меньше, а в другом больше чем в пробе.

Массовую долю натрия, калия, кальция (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \left[C_1 + \frac{(C_2 - C_1)(A - A_1)}{A_2 - A_1} \right] \cdot \frac{V}{10 \cdot m},$$

где C_1 и C_2 — содержание определяемого элемента в рабочих растворах, мг/см^3 ($C_2 > C_1$);

A, A_1, A_2 — средние значения высоты пика или оптической плотности аналитической линии определяемого элемента для пробы и рабочих растворов соответственно;

m — масса навески анализируемой пробы, г.

V — объем анализируемого раствора, см^3.

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

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

4.2. Массовую долю натрия, калия, кальция в пробе (в диапазоне $5 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-3}$ %) находят по методу добавок.

Массовую долю натрия, калия, кальция (X) в процентах определяют как среднеарифметическое значение результатов (X_1, X_2), вычисленных по двум добавкам:

$$X_1 = \frac{C_1 \cdot A}{A_1 - A}; \quad X_2 = \frac{C_2 \cdot A}{A_2 - A}; \quad X = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

где C_1 и C_2 — величины первой и второй добавок определяемого элемента, %;

X_1 и X_2 — массовая доля определяемого элемента, вычисленная по первой и второй добавкам, соответственно, %;

A, A_1, A_2 — значения высоты пика или оптической плотности определяемого элемента для пробы, пробы с первой добавкой и пробы со второй добавкой, соответственно.

4.3. Расхождения результатов двух параллельных определений или результаты двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в таблице.

Массовая доля натрия, калия, кальция, %	Допускаемое расхождение, %
$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$

(Измененная редакция, Изм. № 1).

gost.e-ecolog.ru