Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКИСИ

Спектральный метод определения ванадия, железа, кобальта, кремния, марганца, меди, никеля, свинца, титана, хрома

ГОСТ 23862.4—79

Rare-earth metals and their oxides. Spectral method of determination of vanadium, iron, cobalt, silicon, manganese, copper, nickel, lead, titanium, 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 спектральный метод определения примесей в редкоземельных металлах (предварительно переведенных в окись) и их окисях.

Метод основан на возбуждении и фотографической регистрации дуговых эмиссионных спектров анализируемого материала и образцов сравнения с последующим определением содержания примесей по градуировочному графику.

Интервалы определяемых массовых долей примесей:

в окисях лантана, церия, неодима, европия, гадолиния, иттербия, лютеция и иттрия:

ванадия от $5 \cdot 10^{-4}$ % до 1к 10^{-2} %
железа от $5 \cdot 10^{-4}$ % до 1к 10^{-2} %
кобальта от $5 \cdot 10^{-4}$ % до 1к 10^{-2} %
кремния от $5 \cdot 10^{-4}$ % до 5к 10^{-2} %
марганца от $1 \cdot 10^{-5}$ % до 5к 10^{-4} %
меди от $1 \cdot 10^{-5}$ % до 5к 10^{-4} %
никеля от $1 \cdot 10^{-3}$ % до 5к 10^{-2} %
свинца от $5 \cdot 10^{-4}$ % до 1к 10^{-2} %
титана от $1 \cdot 10^{-3}$ % до 5к 10^{-2} %
хрома от $5 \cdot 10^{-4}$ % до 1к 10^{-2} %

в окисях гадолиния и иттрия:

железо от $1 \cdot 10^{-4}$ % до 1к 10^{-2} %

в окисях самария, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия:

железа от $5 \cdot 10^{-4}$ % до 5к 10^{-2} %
кобальта от $5 \cdot 10^{-4}$ % до 1к 10^{-2} %
кремния от $1 \cdot 10^{-3}$ % до 1к 10^{-1} %
марганца от $1 \cdot 10^{-5}$ % до 5к 10^{-3} %
меди от $5 \cdot 10^{-5}$ % до 1к 10^{-2} %
никеля от $5 \cdot 10^{-4}$ % до 5к 10^{-2} %
хрома от $5 \cdot 10^{-4}$ % до 5к 10^{-2} %

в окиси празеодима:

кремния от $5 \cdot 10^{-3}$ % до 1к 10^{-1} %

(Измененная редакция, Изм. № 1).

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

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Спектрограф дифракционный ДФС-8 с решеткой 600 штр/мм, работающий в первом порядке отражения, с трехлинзовой системой освещения или аналогичный.

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

Микрофотометр нерегистрирующий типа МФ-2 или аналогичный.

Спектропроектор типа ПС-18 или аналогичный.

Весы торсионные типа ВТ-500 или аналогичные.

Бокс из органического стекла.

Ступки и пестики из органического стекла.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающим температуру до 1000 °С.

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

Станок для заточки электродов.

Фотопластинки спектрографические типа ЭС или аналогичные, обеспечивающие нормальные почернения аналитических линий и фона в спектре.

Угли спектральные ос.ч. 7—3, диаметром 6 мм.

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

Электроды графитовые фасонные для спектрального анализа ос.ч. 7—4, диаметром 6 мм, заточенные на конус, или электроды той же формы, выточенные из спектральных углей ОСЧ-7—3, диаметром 6 мм (1);

электроды, выточенные из спектральных углей ос.ч. 7—3 диаметром 6 мм, с кратером диаметром 2 мм, глубиной 3 мм, толщиной стенок 0,5—0,7 мм, высотой заточенной части — 8 мм (2).

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

Графит порошковый особой чистоты по ГОСТ 23463—79.

Ванадия (V) окись, ч. д. а.

Железа окись, ч. д. а.

Кобальта окись по ГОСТ 18671—73.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428—73, ч. д. а.

Марганца двуокись безводная ос.ч. 9—2.

Меди окись по ГОСТ 16539—79, порошкообразная.

Никеля окись черная по ГОСТ 4331—78, ч.

Свинца окись, ч. д. а.

Титана двуокись ос.ч. 7—3.

Окись хрома марки ОХМ-0 по ГОСТ 2912—79, металлургическая.

Окиси лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, неодима, гадолиния, иттербия, лютеция и иттрия, чистые по определяемым примесям.

Натрий хлористый ос.ч. 6—4.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Буферная смесь — порошковый графит с массовой долей хлористого натрия 50 %: 1 г хлористого натрия смешивают с 1 г порошкового графита в ступке из органического стекла в течение 30 мин.

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

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление образцов сравнения

Каждый образец сравнения (ОС) готовят смешиванием соответствующей окиси РЗЭ, чистой по определяемым примесям (основы) с образцом сравнения на графите порошковом (ОСГП) в соотношении 10 : 1.

В условиях данного метода в соответствии с соотношением масс смешиваемых веществ массовая доля каждой примеси в ОС в расчете на массовую долю в анализируемой пробе равна одной десятой массовой доли этой примеси в ОСГП.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2. Приготовление образцов сравнения на графите порошковом

Головной образец сравнения на графите порошковом (ГОСГП), содержащий по 0,1 % марганца и меди и по 1,0 % ванадия, железа, кобальта, кремния, никеля, свинца, титана и хрома, готовят механическим смешиванием порошкового графита с окислами соответствующих металлов.

Перед взвешиванием двуокись кремния прокаливают в муфельной печи при 700—800 °С в течение 30 мин и охлаждают в эксикаторе.

12,5 мг окиси меди и 15,8 мг безводной двуокиси марганца помещают в ступку из органического стекла и добавляют 71,7 мг порошкового графита. Смесь тщательно перетирают со спиртом в течение 30 мин и высушивают под инфракрасной лампой. Затем 10 мг полученной смеси, 17,9 мг пятиокиси ванадия, 14,3 мг окиси железа, 14,1 мг окиси кобальта, 21,4 мг двуокиси кремния, 14,1 мг окиси никеля, 10,8 мг окиси свинца, 16,7 мг двуокиси титана, 14,6 мг окиси хрома помещают в ступку из органического стекла и добавляют 866,1 мг порошкового графита. Смесь тщательно перетирают в течение 1 ч, добавляя спирт для поддержания кашицеобразного состояния массы, и высушивают под инфракрасной лампой.

Остальные ОСГП готовят последовательным разбавлением ГОСГП, а затем каждого последующего образца порошковым графитом. Содержание каждой из определяемых примесей в ОСГП (в расчете на содержание металла в смеси окислов и порошкового графита) и вводимые в смесь навески порошкового графита и предыдущего образца указаны в табл. 1.

Таблица 1

Обозначение образца	Массовая доля, %		Масса навески, г	
	ванадия, железа, кобальта, кремния, никеля, свинца, титана и хрома	меди и марганца	порошкового графита	предыдущего образца (в скобках указано его обозначение)
ОСГП-1	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,900	0,100 (ГОСГП)
ОСГП-2	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,500	0,500 (ОСГП-1)
ОСГП-3	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,600	0,400 (ОСГП-2)
ОСГП-4	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0,500	0,500 (ОСГП-3)
ОСГП-5	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,500	0,500 (ОСГП-4)
ОСГП-6	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,600	0,400 (ОСГП-5)
ОСГП-7	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,500	0,500 (ОСГП-6)

Указанные в табл. 1 навески порошкового графита и предыдущего образца помещают в ступку из органического стекла, тщательно перетирают смесь в течение 30 мин, добавляя спирт для поддержания кашицеобразного состояния массы, и высушивают под инфракрасной лампой. Перетирание и высушивание ведут в боксе из органического стекла. ОСГП хранят в плотно закрытых банках из органического стекла.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Анализу подвергают окиси РЗЭ. Металлы переводят в окиси по ГОСТ 23862.0—79.

4.2. Навеску анализируемой пробы (и навеску основы) массой 40 мг смешивают с 4 мг порошкового графита и 2 мг хлористого натрия или с 6 мг предварительно подготовленной смеси порош-

кового графита с хлористым натрием в соотношении 2 : 1. Полученную смесь (по 20 мг) помещают в кратеры двух электродов.

Навеску каждого ОС (см. п. 3.1) массой 44 мг смешивают с 2 мг хлористого натрия, полученную смесь (по 20 мг) помещают в кратеры двух электродов.

Нижний электрод со смесью служит анодом, катодом служит верхний электрод (I). Допускается использование в качестве катода электрода (II), в который предварительно помещают (неоднократным погружением) буферную смесь. Между электродами зажигают дугу постоянного тока 15 А. Время экспозиции 45 с. Расстояние между электродами — 3 мм.

Спектры фотографируют в области 240—340 нм спектрографом ДФС-8 (при анализе окисей лантана, церия, неодима, европия, гадолиния, иттербия, лютеция, иттрия) или в области 280—330 нм спектрографом ДФС-13. Ширина щели спектрографа — 15 мкм. В кассету помещают пластинки типа ЭС.

При определении кремния в области 240—260 нм допускается использование спектрографа ИСП-30.

Спектр каждой пробы, каждого ОС и основы фотографируют по два раза. Экспонированную фотопластинку проявляют, промывают водой, фиксируют, промывают в проточной воде 15 мин и сушат.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. В каждой спектрограмме фотометрируют почернение аналитической линии определяемого элемента $S_л$ (табл. 2) и фона вблизи нее $S_ф$ и вычисляют разность почернений $\Delta S = S_л - S_ф$. По двум параллельным значениям ΔS_1 и ΔS_2, полученным по двум спектрограммам, снятым для каждого образца, находят среднеарифметическое значение $\overline{\Delta S}$. По полученным средним значениям $\overline{\Delta S}$ (по таблицам приложения ГОСТ 13637.1—93) находят значение $\lg \frac{I_л}{I_ф}$.

Таблица 2

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Анализируемая основа	Интервал определяемых массовых долей, %
Ванадий	318,40	Церий, неодим, гадолиний	
	318,54	Лантан, иттербий, лютеций, иттрий	$5 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$
Железо	248,33	Лантан, церий, неодим, европий, гадолиний, иттербий, лютеций, иттрий	$5 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$
	296,69	Европий, самарий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, иттрий	$5 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-2}$
	302,06	Европий, самарий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий	$5 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-2}$
Кобальт	252,14	Лантан, церий, неодим, самарий, европий, гадолиний, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций, иттрий	$5 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$
	304,4	Европий, самарий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттрий	$5 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$
Кремний	243,52	Лантан, церий, неодим, гадолиний, иттербий, лютеций, иттрий	$5 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-1}$
	251,43	Лантан, церий, неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций, иттрий	$5 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-2}$

Продолжение табл. 2

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Анализируемая основа	Интервал определяемых массовых долей, %
Кремний	251,43	Празеодим	$5 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-1}$
	288,1	Европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, иттрий	$1 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-2}$
Марганец	279,48	Лантан, церий, неодим, европий, гольмий, иттрий, тербий, лютеций	$1 \cdot 10^{-5}$—$5 \cdot 10^{-3}$
	279,83	Самарий, диспрозий, эрбий, тулий	$1 \cdot 10^{-5}$—$5 \cdot 10^{-3}$
	280,11	Самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций, иттрий	$5 \cdot 10^{-5}$—$5 \cdot 10^{-3}$
Медь	324,75	Лантан, неодим, самарий, гадолиний, тербий, диспрозий, иттербий, лютеций, иттрий	$5 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-2}$
	327,40	Лантан, церий, неодим, самарий, европий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций, иттрий	$5 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-2}$
Никель	300,25	Лантан, неодим, самарий, гольмий	$1 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-2}$
	300,36	Европий	$1 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-2}$
	301,20	Эрбий, тулий	$5 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-2}$
	303,70	Гадолиний, тербий	$1 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-2}$
	305,08	Церий, тербий, диспрозий, гольмий, лютеций, иттербий, иттрий	$5 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$
Свинец	280,20	Церий	$5 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$
	283,31	Лантан, неодим, европий, гадолиний, иттербий, лютеций, иттрий	$5 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$
Титан	308,80	Церий, гадолиний, иттрий	$1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-2}$
	319,19	Европий, самарий	$5 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-1}$
	323,45	Лантан, иттербий, лютеций	$1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-2}$
	324,19	Неодим	$1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-2}$
Хром	283,56	Самарий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций	$1 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-2}$
	284,32	Церий, неодим, самарий, диспрозий, эрбий, тулий	$5 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$
			$1 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-2}$
	302,16	Лантан, европий, самарий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий	$5 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-3}$

5.2. Если аналитическая линия определяемого элемента в спектрах основы ОС отсутствует, то, используя полученные значения $\lg \frac{I_л}{I_ф}$ и $\lg C$ для образцов сравнения, строят градуировочный график в координатах $\left(\lg C,\ \lg \frac{I_л}{I_ф}\right)$. За результат анализа принимают значение массовой доли примесей в анализируемой пробе, найденное по этому графику по значению $\lg \frac{I_л}{I_ф}$.

Расхождения между результатами двух анализов (отношение большего к меньшему) не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

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

5.3. При контроле воспроизводимости параллельных определений по двум параллельным значениям ΔS_1 и ΔS_2, полученным по двум спектрам, снятым для каждой пробы, находят параллельные значения $\left(\lg \frac{I_л}{I_ф}\right)_1$ и $\left(\lg \frac{I_л}{I_ф}\right)_2$ и по градуировочному графику находят значения C_1 и C_2 — результаты каждого из параллельных определений примесей в пробе. Отношение большего из них к меньшему не должно превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 3.

5.2, 5.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

5.4. Если в спектрах основы образцов сравнения (ОС) имеется слабая линия определяемого элемента, то при построении градуировочного графика вносят поправку на значение массовой доли определяемого элемента в основе ОС. Внесение поправки допустимо лишь при условии, что это значение не превышает установленного для метода нижнего предела определения.

Получив откорректированный градуировочный график, далее поступают как указано в пп. 5.2 и 5.3.

5.5. При контроле точности с использованием ГСО 2820—73 навеску основы (п. 3.1) массой 40 мг смешивают с навеской ГСО массой 4 мг и навеской хлористого натрия массой 2 мг. Полученную смесь по 20 мг помещают в кратеры двух электродов и проводят анализ, как указано в пп. 4.2, 5.1, 5.2, 5.4. Результат анализа $C_{ан}$ считают правильным, если отношение значений $C_{ан}$ и $\frac{1}{10}$ $C_{ат}$ (вычисляют отношение большего значения к меньшему) удовлетворяет условию п. 18 ГОСТ 23862.0—79.

(Введен дополнительно, Изм. № 2).

gost.e-ecolog.ru