

## РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКСИДЫ

Химико-спектральный метод определения примесей ванадия, железа, кобальта, марганца, меди, никеля

Rare — earth metals and their oxides. Chemical — spectral method of determination of impurities of vanadium, iron, cobalt, manganese, copper, nickel

ГОСТ  
23862.11-79

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 октября 1979 г. № 3988 срок действия установлен

с 01.01. 1981 г.  
до 01.01. 1986 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает химико-спектральный метод определения примесей в редкоземельных металлах и их оксидах (кроме церия и двуокиси церия).

Метод основан на групповом концентрировании примесей экстракцией их диэтилдитиокарбаминатов хлороформом и последующем спектральном анализе полученного концентрата.

Определяемые концентрации примесей:

ванадия от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-4}\%$

железа от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-3}\%$

кобальта от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-4}\%$

марганца от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-4}\%$

меди от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-4}\%$

никеля от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-4}\%$

### 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

### 2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Спектрограф дифракционный ДФС-13 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.

Выпрямитель 250—300 В, 30—50 А.

Микрофотометр нерегистрирующий типа МФ-2 или аналогичный.

Микрофотометр регистрирующий типа G II с самописцем 9 IB1 или аналогичный.

Спектропроектор ПС-18 или аналогичный.

Весы торсионные типа ВТ-500 или аналогичные.

Бокс из органического стекла.

Ступка, пестик, воронка и стержень из органического стекла.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающим температуру до 400°C.

Шкаф сушильный с терморегулятором, обеспечивающим температуру до 110°C.

Плитка электрическая.

Лампа инфракрасная З—С-1.

Станок для заточки электродов.

Угли спектральные ОСЧ-7—3.

Электроды графитовые фасонные для спектрального анализа марки ОСЧ-7—4 диаметром 6 мм с кратером диаметром 4 мм, глубиной 6 мм или электроды тех же размеров, выточенные из спектральных углей марки ОСЧ-7—3.

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

Очистке обжигом в дуге постоянного тока 15 А в течение 15 с подвергают каждую пару электродов непосредственно перед анализом (электрод, заточенный на конус, (верхний) — катод; электрод с кратером (нижний) — анод).

Порошок графитовый ОСЧ-7—4.

Фотопластинки спектрографические тип II размером 9×12 или 9×24, обеспечивающие нормальные почернения аналитических линий и фона в спектре.

Чашки кварцевые вместимостью 30 мл.

Чашки платиновые.

Вода деионизованная с удельным электросопротивлением 20—24 МОм/см.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—73, концентрированная и разбавленная 1:1.

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

Аммиак водный по ГОСТ 3760—64, х. ч., разбавленный 1:10.

Хлороформ по ГОСТ 20015—74, дважды перегнаный.

Натрия N, N'-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71, 2%-ный раствор, готовят перед употреблением.

Натрий хлористый ОСЧ-7—4.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72, дважды перегнанный в кварцевом приборе.

Ванадий металлический.

Железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610—68, марки ПС.

Кобальт марки К-1 по ГОСТ 123—78.

Марганец металлический марки Мр0 по ГОСТ 6008—75.

Медь марки М-3 по ГОСТ 859—78 (СТ СЭВ 226—75).

Никель марки Н2 по ГОСТ 849—70.

Растворы, содержащие по 1 мг/мл ванадия, железа, кобальта, марганца, меди и никеля: 100 мг одного из перечисленных металлов растворяют в минимальном количестве азотной кислоты (1:1), раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят водой до метки и перемешивают.

### 3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

#### 3.1. Приготовление образцов сравнения

3.1.1. Головной образец сравнения (ГОС), содержащий по 0,1% каждой определяемой примеси в расчете на содержание соответствующего металла в смеси графитового порошка и металлов-примесей: в платиновую чашку помещают 9,94 г графитового порошка и последовательно приливают по 10 мл каждого из растворов, содержащих по 0,1 мг/мл определяемых металлов. Смесь упаривают под инфракрасной лампой до полного удаления окислов азота, прокалывают в муфельной печи при 350—400°C в течение 5 мин, растирают в ступке из органического стекла в течение 1,5—2 ч, периодически добавляя спирт, сушат в сушильном шкафу при 105—110°C в течение 1 ч и снова растирают до измельчения образовавшихся комочков.

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

3.1.2. Образцы сравнения (ОС) готовят последовательным разбавлением ГОС, а затем каждого последующего — графитовым порошком.

Содержание определяемых примесей и вводимые в смесь навески графитового порошка и предыдущего образца приведены в табл. 1.

Указанные навески графитового порошка и предыдущего ОС помещают в ступку из органического стекла и тщательно перетирают в течение 1 ч, добавляя спирт до кашицеобразного состояния массы, высушивают в сушильном шкафу при 105—110°C до постоянной массы и перетирают.

Таблица 1

Обозначение образца	Массовая доля каждой определяемой примеси, %	Масса навески, г	
		графитового порошка	предыдущего образца (в скобках указано его обозначение)
ОС 1	2·10 <sup>-2</sup>	12,0	3,0 (ГОС)
ОС 2	1·10 <sup>-2</sup>	7,5	7,5 (ОС 1)
ОС 3	5·10 <sup>-3</sup>	7,5	7,5 (ОС 2)
ОС 4	2·10 <sup>-3</sup>	9,0	6,0 (ОС 3)
ОС 5	1·10 <sup>-3</sup>	7,5	7,5 (ОС 4)
ОС 6	5·10 <sup>-4</sup>	7,5	7,5 (ОС 5)
ОС 7	2·10 <sup>-4</sup>	9,0	6,0 (ОС 6)
ОС 8	1·10 <sup>-4</sup>	7,5	7,5 (ОС 7)

Образцы сравнения хранят в эксикаторе в пакетах из кальки.

#### 4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Концентрирование примесей проводят в боксе из органического стекла.

Навеску окиси РЗЭ массой 1 г или соответствующее количество металла помещают в кварцевую чашку, приливают 4—6 мл соляной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают на плитке до полного растворения, упаривают на водяной бане досуха, добавляют 30—40 мл воды, аммиак до рН 4 и переводят в делительную воронку, вводят 1 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 5 мл хлороформа и энергично встряхивают в течение 1 мин.

После расслаивания органическую фазу переносят в другую делительную воронку и экстракцию повторяют в тех же условиях еще два раза. Объединенный экстракт (органический слой) дважды промывают водой порциями по 10 мл, переносят в сухую кварцевую чашку, добавляют 50 мг графитового порошка (коллектора) и упаривают при комнатной температуре. Стенки чашки обмывают 1 мл концентрированной азотной кислоты, пробу упаривают на водяной бане и прокалывают в муфельной печи при 350—400°С в течение 1—2 мин. Полученный сухой остаток подвергают спектральному анализу.

Анализ каждой пробы проводят из двух параллельных навесок. Одновременно с каждой партией анализов ставят два контрольных опыта на все реактивы, проводя их через все стадии анализа и получая два сухих остатка — концентрата.

#### 4.2. Спектральный анализ концентратов

К каждому концентрату, полученному из проб и контрольных опытов и к 47 мг каждого из образцов сравнения ОС 1—ОС 8 добавляют по 3 мг хлористого натрия и перемешивают в ступке из органического стекла в течение 1 мин. Каждую смесь с помощью воронки и стержня из органического стекла набивают в кратер

нижнего электрода диаметром 4 мм и глубиной 6 мм — анода. Верхним электродом-катодом является электрод, заточенный на конус. Между ними с помощью высокочастотной искры зажигают дугу постоянного тока 15 А. Спектры в области 270,0—345,0 нм фотографируют на спектрографе ДФС-13. Время экспозиции — 80 с, расстояние между электродами — 3 мм, ширина щели спектрографа — 25 мкм.

Спектр концентратов каждой пробы и контрольного опыта, а также спектры каждого из образцов сравнения ОС 1—ОС 8 фотографируют по два раза.

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

### 5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. В каждой спектрограмме фотометрируют почернения аналитических линий определяемых элементов  $S_{\lambda}$  (см. табл. 2).

Таблица 2

Определяемый элемент	Длины волн аналитических линий, нм	Диапазон определяемых массовых долей, %
Марганец	279,482	$1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-4}$
	294,921	$2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}$
	279,984	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$
Никель	305,082	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$
	299,260	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$
Кобальт	304,401	$1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$
	304,889	$1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$
Ванадий	306,046	$1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}$
	271,568	$1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$
Медь	327,396	$1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}$
	282,437	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$
Железо	275,014	$5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$
	275,633	$1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$

Фотометрирование линий, почернения которых находятся в области прямолинейного участка характеристической кривой фотоэмульсии, проводят на микрофотометре МФ-2. В каждой спектрограмме фотометрируют почернения аналитической линии определяемого элемента  $S_{\lambda}$  и близлежащего фона  $S_{\phi}$  и вычисляют разность почернений  $\Delta S = S_{\lambda} - S_{\phi}$ . По двум параллельным значениям  $\Delta S_1$  и  $\Delta S_2$ , полученным по двум спектрограммам, вычисляют среднее арифметическое  $\overline{\Delta S}$ . Используя значения  $\overline{\Delta S}$ , полученные для образцов сравнения (ОС), строят градуировочный график в координатах  $(\lg C, \Delta S)$ , где  $C$  — содержание определяемой примеси в ОС. По этому графику находят содержание примеси в концентратах, используя значения  $\overline{\Delta S}$  для концентратов пробы и контрольного опыта.

Фотометрирование слабых линий, почернения которых близки к почернению фона, проводят на регистрирующем микрофотометре (см. ГОСТ 23862.3—79).

5.2. Массовую долю примесей ( $X$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m_2} q(C_{\text{пр}} - C_{\text{к}}),$$

где  $m_1$  — масса концентрата, г;

$m_2$  — масса навески анализируемой пробы, г;

$C_{\text{пр}}$  — среднее значение массовой доли примеси в концентрате пробы, %;

$C_{\text{к}}$  — среднее значение массовой доли примеси в концентрате контрольного опыта, %;

$q$  — коэффициент, учитывающий систематическую ошибку метода; находят по результатам определения добавок примесных элементов, введенных в пробу.

5.3. При контроле воспроизводимости параллельных определений находят содержание примеси в концентратах пробы, соответствующее значениям  $\Delta S_1$  и  $\Delta S_2$ , и по формуле вычисляют содержание примеси в окиси РЗЭ. Расхождения между полученными таким образом результатами двух параллельных определений (отношение большего к меньшему), а также расхождения результатов двух анализов (отношение большего к меньшему) не должны превышать величин допускаемых расхождений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Определяемые примеси	Массовая доля, %	Допускаемые расхождения
Марганец	$5 \cdot 10^{-5}$	3,5
	$1 \cdot 10^{-4}$	2,5
	$5 \cdot 10^{-4}$	1,9
Никель	$5 \cdot 10^{-5}$	3,1
	$1 \cdot 10^{-4}$	2,3
	$5 \cdot 10^{-4}$	2,0
Кобальт	$5 \cdot 10^{-4}$	2,8
	$1 \cdot 10^{-4}$	2,1
	$5 \cdot 10^{-4}$	1,8
Ванадий	$5 \cdot 10^{-5}$	3,3
	$1 \cdot 10^{-4}$	2,4
	$5 \cdot 10^{-4}$	2,0
Медь	$5 \cdot 10^{-5}$	3,6
	$1 \cdot 10^{-4}$	2,3
	$5 \cdot 10^{-4}$	2,1
Железо	$2 \cdot 10^{-4}$	2,8
	$5 \cdot 10^{-4}$	2,3
	$2 \cdot 10^{-3}$	1,9