

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКСИДЫ

Методы определения никеля

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

ГОСТ
23862.26-79

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 октября 1979 г. № 3989 срок действия установлен

с 01.01. 1981 г.
до 01.01. 1986 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

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

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

Метод основан на реакции никеля с диметилглиоксимом. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре. Содержание 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 мл.

Стаканы вместимостью 50 мл.

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—78, разбавленная 3:2 и 0,01 н. раствор.

Калия гидроокись, х. ч., 5 и 10%-ные растворы.

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

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

Аммоний лимоннокислый, 50%-ный раствор в пересчете на лимонную кислоту: 50 г лимонной кислоты растворяют в 65—70 мл раствора аммиака, устанавливают рН-9 по универсальной индикаторной бумаге, доводят в мерной колбе вместимостью 100 мл объем раствора водой до метки и перемешивают.

Аммоний надсернистый по ГОСТ 20478—75, ч. д. а., 20%-ный раствор готовят в день употребления.

Диметилглиоксим по ГОСТ 5828—77, ч. д. а., 1%-ный раствор в 5%-ном растворе гидроокиси калия.

Никель по ГОСТ 849—70.

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

Раствор никеля, содержащий 2 мкг/мл никеля, готовят в день употребления разбавлением стандартного раствора в 500 раз 0,001 н. раствором азотной кислоты.

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 мл, смачивают водой, растворяют при нагревании в 10 мл соляной кислоты, разбавленной 1:1. После полного разложения пробы раствор упаривают до объема 2—3 мл, приливают 5 мл раствора лимоннокислого аммония, 0,5 мл раствора надсернистого аммония, нейтрализуют раствором гидроокиси калия до синей окраски лакмусовой бумаги. Затем приливают 2 мл раствора диметилглиоксима, перемешивают, через 10 мин переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл, 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 мл вводят: 0,50; 1,0; 3,0; 5,0; 10 мл раствора (содержащего 2 мкг/мл никеля), приливают по 5 мл раствора лимоннокислого аммония, по 0,5 мл раствора надсерникового аммония, нейтрализуют по каплям раствором гидроокиси калия до перехода окраски лакмусовой бумаги из красной в синюю, приливают 2 мл 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 и результатов двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля никеля, %	Допускаемые расхождения, %
$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$

3. ВИЗУАЛЬНЫЙ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

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

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Стаканы химические вместимостью 50 мл.

Колбы мерные вместимостью 250 мл.

Стекла часовые.

Плитка электрическая.

Воронки делительные вместимостью 50 мл, 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 чистоты по ГОСТ 11125—78, концентрированная.

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

Вода деионизованная.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, особой чистоты, концентрированная.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117—78, ос. ч., 50%-ный водный раствор.

α -фурилдиоксим, 0,5%-ный спиртовой раствор.

Нитрозо-Р-соль по ГОСТ 10553—75, 0,1%-ный раствор, хранят в темной склянке не более недели.

Хлороформ технический по ГОСТ 20015—74; 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—77, 0,01 н. раствор.

Стандартный раствор никеля (запасной), содержащий 0,1 мг/мл никеля: 0,12 г сернокислого никеля растворяют в 0,01 н. серной кислоте и доводят объем раствора до метки в мерной колбе вместимостью 250 мл 0,01 н. серной кислотой.

Раствор никеля, содержащий 1 мкг/мл никеля, готовят в день употребления разбавлением стандартного раствора 0,01 н. серной кислотой в 100 раз.

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеску анализируемой пробы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 50 мл, смачивают 2—3 мл воды; приливают 2 мл азотной кислоты, 2—3 капли перекиси 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 мл 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 мл раствора α -фурилдиоксиима, перемешивая раствор после

добавления каждого реактива, и выдерживают в течение 3 мин. Раствор переводят в делительную воронку, приливают 2 мл хлороформа и энергично встряхивают в течение 2 мин. После расслаивания фаз сливают одну каплю хлороформного экстракта, вытирают насухо патрубков 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. Подготовка шкалы сравнения

В стаканы вместимостью по 50 мл приливают по 2—3 мл воды, 2 мл азотной кислоты, 2—3 капли перекиси водорода, вносят на кончике шпателя 20 мг окиси РЭМ, 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 мл раствора никеля (содержащего 1 мкг/мл никеля) и упаривают раствор досуха. Сухой остаток растворяют в 15 мл раствора уксуснокислого аммония, приливают пять капель раствора тиосульфата, пять капель раствора нитрозо-Р-соли, 1 мл раствора α -фурилдиоксида, перемешивая раствор после добавления каждого реактива, и оставляют содержимое стакана стоять 3 мин. Затем раствор переводят в делительную воронку, приливают 2 мл хлороформа и энергично встряхивают в течение 2 мин. После расслаивания фаз сливают одну каплю хлороформного экстракта, вытирают насухо патрубков 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 среднее арифметическое двух параллельных определений.

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

Таблица 2

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