

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКСИДЫ

Метод определения фтора

Rare-earth metals and their oxides.
Method of determination
of fluorine

ГОСТ
23862.32—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 фтора (от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}\%$) в редкоземельных металлах и их оксидах.

Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения фторидиона с ализаринкомплексонатом лантана. Определению предшествует отгонка фтора в виде кремнефтористоводородной кислоты пирогидроллизом.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56 или аналогичный прибор.

Магнитная мешалка.

Плитка электрическая.

Установка для пирогидроллиза (чертеж) состоит из трубчатой электропечи сопротивления СУОЛ-0,25 · 1/12-М1. В печь вставляется кварцевая трубка диаметром 20—25 мм, длиной 460—500 мм с оттянутой под прямым углом отводной трубкой длиной 260 мм и диаметром 12 мм. К верхней части отводной трубки припаяна муфта для холодильника длиной 150 мм и диаметром 25 мм. Конец отводной трубки снабжен барбатором с отверстиями 1 мм. Пар, используемый в процессе пирогидроллиза, образуется в парообразователе, соединяющемся с кварцевой трубкой посредством резиновой пробки, и подается в печь с помощью газообразного азота или кислорода из баллона, предварительно пропущенного через

очистительную склянку, заполненную на $\frac{1}{5}$ часть 1 н. раствором едкого натрия. Нагревание парообразователя (коническая колба вместимостью 750 мл) проводится на электрической плитке.

Лодочки кварцевые длиной 70 мм и шириной 10 мм. предварительно прокаленные при 950—1000°C в токе водяного пара в течение 30—40 мин.

Крючок из кварцевого дрота диаметром 5 мм и длиной 500 мм. Колбы мерные.

Пипетки без деления на 5 и 10 мл.

Банки полиэтиленовые вместимостью 500 и 1000 мл.

Цилиндры мерные.

Фильтры «белая» или «красная» лента.

Бумага универсальная индикаторная.

Азот газообразный по ГОСТ 9293—74 или кислород газообразный по ГОСТ 5583—78.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, ч.д.а., 12 н., 2 н. и 0,5 н. растворы.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75, ледяная, ч. д. а.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328—77, х. ч., 1 н., 0,1 н. и 0,02 н. растворы.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, ч. д. а.

Ацетон по ГОСТ 2603—71, ч. д. а.

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

Кобальта закись-окись по ГОСТ 4467—79.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463—76, ч. д. а.

Стандартный раствор фторида (запасной), содержащий 1 мг/мл фтора: навеску фтористого натрия массой 2,21 г растворяют в воде и доводят объем раствора в мерной колбе до 1000 мл водой; хранят в полиэтиленовой посуде.

Рабочий раствор, содержащий 5 мкг/мл фтора, готовят разбавлением запасного стандартного раствора водой в 200 раз.

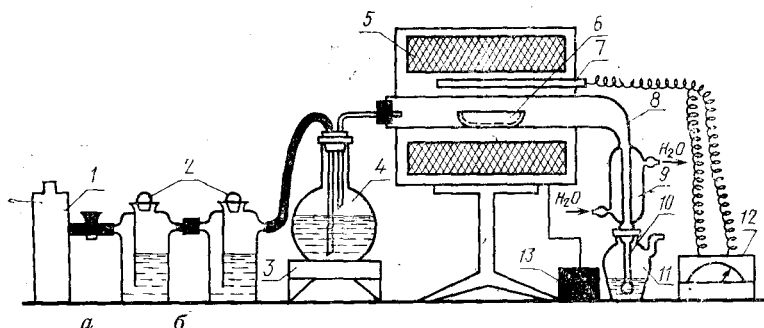
Буфер ацетатный (рН=4,5): 100 г уксуснокислого натрия растворяют в воде, добавляют 50 мл ледяной уксусной кислоты и доводят объем водой в мерной колбе до 1000 мл.

Ализаринкомплексон (1,2-дигидроксиантрахинон-3-метиламин-N, N-диуксусная кислота), ч. д. а., 0,002M раствор: 0,79 г ализаринкомплексона суспендируют в небольшом количестве воды в стакане или конической колбе при помешивании с помощью магнитной мешалки. Добавляют по каплям минимально необходимое количество 0,1 н. раствора гидроксида натрия для растворения реактива. После растворения добавляют по каплям 2 н. раствор соляной кислоты до рН~4—5, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят объем раствора до метки водой.

Лантан азотнокислый, ч., 0,002 M раствор: навеску азотнокислого лантана массой 0,866 г растворяют в небольшом количестве

воды, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят объем раствора водой до метки.

Водно-ацетоновый раствор смешанного реагента: к 5 объемам ацетона добавляют 1 объем ацетатного буфера, 2 объема раствора ализаринкомплексона и 2 объема раствора азотнокислого лантана. Необходимо строго соблюдать порядок прибавления реактивов; готовят в день употребления.



1—баллон с газом; 2—очистительные склянки: а—1 н. раствор гидроокиси натрия; б—дистиллированная вода; 3—электроплитка; 4—парообразователь; 5—трубчатая электропечь сопротивления; 6—лодочка кварцевая; 7—платина-платинородиевая термопара; 8—кварцевая трубка; 9—холодильник; 10—отводная трубка; 11—колба-приемник; 12—милливольтметр; 13—трансформатор напряжения для регулирования температуры печи

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Подготавливают установку для пирогидролитза, проверяя визуально исправность электропечи, электроплитки, изоляции токоведущих проводов, наличие заземления; включают электроплитку для нагревания воды в парообразователе до кипения, включают электропечь, регулируют подачу газа-носителя, установив скорость 1—2 пузырька в секунду. Барботер погружают в приемник (кварцевый или полиэтиленовый стакан вместимостью 100 мл), содержащий 10 мл 0,02 н. раствора гидроокиси натрия. Печь нагревают до 400°C.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Навеску металла (тонкоизмельченная стружка) или окиси РЗЭ массой 0,2—1,0 г (в зависимости от содержания фтора) смешивают с 0,5 г двуокиси кремния и 0,1 г окиси кобальта, предварительно прокаленной при 750—800°C, переносят в кварцевую лодочку, которую помещают в кварцевую трубку установки пирогидролитза в середину печи, и тотчас же присоединяют парообразователь к прибору для пирогидролитза. Включают печь, повышают температуру до 1100°C и проводят пирогидролитз в течение 20 мин, после чего печь отключают и отсоединяют пробку парообразователя от прибора.

Полученный в приемнике раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, отбирают аликвотную часть раствора 10 мл в колбу вместимостью 25 мл, нейтрализуют 0,5 н. раствором соляной кислоты (по универсальной индикаторной бумаге) до $\text{pH} \sim 4-5$, прибавляют 10 мл водно-ацетонового раствора смешанного реагента и далее поступают, как при построении градуировочного графика. Массу фтора в аликвоте находят по градуировочному графику.

4.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 25 мл вводят 0,50; 1,00; 2,00; 3,00, 4,00 и 5,00 мл рабочего раствора фторида (содержащего 5 мкг/мл фтора). Добавляют 10 мл водно-ацетонового раствора смешанного реагента, доводят объем до метки водой и тщательно перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют через 20 мин на фотоэлектроколориметре при $\lambda_{\text{max}} \approx 610$ нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм. Параллельно готовят нулевой раствор, добавляя все реактивы, кроме раствора фторида. Нулевой раствор служит раствором сравнения.

По полученным данным строят градуировочный график, нанося на оси ординат значение оптической плотности раствора, а на оси абсцисс — массу фтора в миллиграммах.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Массовую долю фтора (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V_0}{V_a \cdot m \cdot 10},$$

где m_1 — масса фтора, найденная по градуировочному графику, мг;

V_a — аликвотная часть раствора, взятая для определения, мл;

m — масса навески анализируемой пробы, г;

V_0 — объем мерной колбы, мл.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, проведенных из отдельных навесок.

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

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