

## ЦЕРИЙ И ЕГО ДВУОКИСЬ

Химико-спектральный метод определения железа, кобальта, марганца, меди и никеля

ГОСТ

23862.12-79

Cerium and its dioxide. Chemical—spectral method of determination of iron, cobalt, manganese, copper and nickel

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 железа, кобальта, марганца, меди, никеля в церии и его двуокиси.

Метод основан на концентрировании примесей экстракцией макрокомпонента — церия (IV) трибутилфосфатом, обработанным бромом, и последующем спектральном анализе полученного концентрата.

Определяемые концентрации примесей:

железа	от $5 \cdot 10^{-5}$	до $3 \cdot 10^{-4}$ %
кобальта	от $2 \cdot 10^{-6}$	до $5 \cdot 10^{-5}$ %
марганца	от $5 \cdot 10^{-6}$	до $5 \cdot 10^{-5}$ %
меди	от $5 \cdot 10^{-6}$	до $2 \cdot 10^{-5}$ %
никеля	от $5 \cdot 10^{-6}$	до $5 \cdot 10^{-5}$ %

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

## 2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

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

Генератор дуговой ДГ-2 с дополнительным реостатом или аналогичный, приспособленный для поджига дуги постоянного тока высокочастотным разрядом.

Выпрямитель переменного тока 250—300 В, 30—50 А, нерегистрирующий микрофотометр МФ-2 или аналогичный.

Спектропроектор типа ПС-18 или аналогичный.

Бокс из органического стекла.

Ступка и пестик из органического стекла.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающим температуру до 900°C.

Станок для заточки электродов.

Секундомер механический по ГОСТ 5072—72.

Лампа инфракрасная З-С-1.

Плитка электрическая.

Воронки делительные вместимостью 50, 100, 1000 мл.

Чашки платиновые вместимостью 50, 200 мл.

Чашки кварцевые вместимостью 30 мл с крышками.

Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 мл.

Порошок графитовый марки ОСЧ-7—4.

Угли спектральные ОСЧ-7—3.

Электроды «рюмки», выточенные из углей спектральных ОСЧ 7—3 диаметром 6 мм: диаметром кратера 4 мм, глубиной кратера 5 мм, высотой наружной стенки 6 мм, толщиной стенок 1 мм, высотой «ножки» 2 мм, диаметр ножки 2 мм — электрод 1.

Электроды, выточенные из углей спектральных ОСЧ 7—3 диаметром 6 мм: диаметром кратера 2 мм, глубиной кратера 5 мм, высотой заточенной части 8 мм, диаметром заточенной части 4 мм — электрод 2.

Пластины фотографические типа II или аналогичные, обеспечивающие нормальные почернения аналитических линий и близлежащего фона в спектре.

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

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—78, концентрированная, разбавленная 1:1, 1%-ный, 3 н. и 1 н. растворы.

Бром по ГОСТ 4109—79, х. ч.

Кислота азотная 3 н. раствор, насыщенный бромом: в делительную воронку вместимостью 1000 мл помещают 800 мл 3 н. раствора азотной кислоты, добавляют 30 мл брома и осторожно перемешивают в течение 1 мин, затем сливают (обе фазы) в стеклянную банку с плотно закрывающейся пробкой.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, х. ч., разбавленная 1:1 и 1%-ный раствор.

Водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929—76, х. ч., концентрированная и разбавленная 1:7.

Кислота фтористоводородная ОСЧ 21—5.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Трибутиловый эфир фосфорной кислоты (ТБФ) технический или ч.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, х. ч.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79, х. ч., 10%-ный раствор.

Вода деионизованная с удельным сопротивлением 20—24 мОм/см.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—75.

Никель металлический марки ПН-1 по ГОСТ 9722—79.

Кобальт металлический марки КП-1 по ГОСТ 9721—71.

Медь металлическая марки ПМС-К по ГОСТ 4960—75.

Железо металлическое по ГОСТ 9849—74.

Натрий хлористый, ОС. Ч. 6—4.

Серебро хлористое.

Церия двуокись с содержанием основного элемента не менее 99,99%, спектрально чистая по определяемым примесям.

Церий азотнокислый, 5%-ный раствор (в пересчете на окись): навеску двуокиси церия массой 10 г помещают в платиновую чашку вместимостью 200 мл, смачивают водой, добавляют 70 мл концентрированной азотной кислоты, 1,5—2 мл фтористоводородной кислоты и растворяют 30 мл концентрированной азотной кислоты, разбавляют водой до объема 200 мл и перемешивают.

Раствор азотнокислого марганца, содержащий 1 мг/мл марганца: 0,1 г металлического марганца растворяют в 10 мл азотной кислоты, разбавленной 1:1, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем до метки водой.

Раствор азотнокислого никеля, содержащий 1 мг/мл никеля: 0,1 г металлического никеля растворяют в 10 мл азотной кислоты, разбавленной 1:1, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем до метки водой.

Раствор азотнокислого кобальта, содержащий 1 мг/мл кобальта: 0,1 г металлического кобальта растворяют в 10 мл азотной кислоты, разбавленной 1:1, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем до метки водой.

Раствор азотнокислой меди, содержащей 1 мг/мл меди: 0,1 г металлической меди растворяют в 10 мл азотной кислоты, разбавленной 1:1, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем до метки водой.

Раствор азотнокислого железа, содержащий 1 мг/мл железа: 0,1 г металлического железа растворяют в 10 мл азотной кислоты, разбавленной 1:1, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем до метки водой.

Смешанный азотнокислый раствор 1, содержащий по 0,1 мг/мл марганца, никеля, меди и кобальта: в мерную колбу вместимостью 100 мл вводят по 10 мл азотнокислых растворов марганца, никеля, кобальта и меди, содержащих по 1 мг/мл марганца, никеля,

кобальта, меди, и доводят объем до метки 1%-ным раствором азотной кислоты; готовят в день употребления.

Смешанный азотнокислый раствор 2, содержащий по 0,01 мг/мл марганца, никеля, меди и кобальта: в мерную колбу вместимостью 100 мл вводят до 10 мл смешанного азотнокислого раствора 1, содержащего по 0,1 мг/мл марганца, никеля, кобальта, меди и доводят объем до метки 1%-ным раствором азотной кислоты; готовят в день употребления.

Азотнокислый раствор 3, содержащий 0,1 мг/мл железа: в мерную колбу вместимостью 100 мл вводят 10 мл азотнокислого раствора железа, содержащего 1 мг/мл железа, и доводят объем до метки 1%-ным раствором азотной кислоты; готовят в день употребления.

Спектроскопический буфер: навеску хлористого натрия массой 10 г смешивают с 90 г графитового порошка в ступке из органического стекла. Для получения однородной массы перемешивание проводят в присутствии спирта.

### 3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

#### 3.1. Очистка трибутилфосфата

В делительную воронку вместимостью 1000 мл помещают 200 мл ТБФ и 600 мл 10%-ного раствора углекислого натрия, растворы перемешивают в течение 2 мин. После расслаивания фаз водный слой (нижний) отбрасывают. Органическую фазу в воронке промывают два раза 10%-ным раствором углекислого натрия порциями по 600 мл (каждый раз водную фазу отбрасывают). Органическую фазу промывают четыре раза 1 н. раствором азотной кислоты порциями по 600 мл, один раз 400 мл 3 н. раствора азотной кислоты, насыщенной бромом, один раз 200 мл 5%-ным азотнокислого раствора церия (IV), и затем перекисью водорода (разбавленной 1:7) до полного удаления церия. Полноту удаления церия контролируют: 200 мл водной фазы переносят в стакан вместимостью 300 мл, нагревают до кипения и добавляют раствор аммиака до появления запаха. Отсутствие осадка указывает на полное удаление церия.

Далее органическую фазу промывают 400 мл 3 н. азотной кислоты, насыщенной бромом, при перемешивании в течение 2 мин. Водную фазу отбрасывают. Органическая фаза (ТБФ) готова к употреблению.

#### 3.2. Приготовление образцов сравнения

Образцы сравнения ОСОЦ (образцы сравнения на двуокиси церия) готовят на основе спектрально чистой по определяемым примесям двуокиси церия: навеску двуокиси церия массой 25 г помещают в платиновую чашку вместимостью 200 мл, смачивают водой,

добавляют 70 мл концентрированной азотной кислоты, 150 мл концентрированной перекиси водорода, перемешивают, закрывают чашку крышкой и растворяют двуокись церия при нагревании. Раствор упаривают до влажных солей, добавляют соответствующие количества растворов всех подлежащих определению примесных элементов (см. табл. 1) и упаривают досуха. Полученные соли прокалывают в муфельной печи в течение 2 ч при 900°C.

Состав образцов сравнения приведен в табл. 1.

Таблица 1

Образец сравнения	Массовая доля каждой примеси в ОСОЦ в пересчете на металл, %	Масса навески двуокиси церия, г	Количество раствора, мл		
			1	2	3
ОСОЦ 1	3·10 <sup>-5</sup> % марганца, никеля, кобальта, меди	25	—	0,75	—
ОСОЦ 2	5·10 <sup>-5</sup> % марганца, никеля, кобальта, меди	25	—	1,25	—
ОСОЦ 3	1·10 <sup>-4</sup> % марганца, никеля, кобальта, меди	25	—	2,50	0,50
ОСОЦ 4	2·10 <sup>-4</sup> % марганца, никеля, кобальта, меди	25	—	5,00	1,25
ОСОЦ 5	5·10 <sup>-4</sup> % железа 5·10 <sup>-4</sup> % марганца, никеля, кобальта, меди 1·10 <sup>-3</sup> % железа	25	1,25		2,50

Образцы сравнения хранят в плотно закрытых баночках из полиэтилена.

#### 4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

##### 4.1. Концентрирование примесей

Навеску анализируемой пробы двуокиси церия массой 1 г (или соответствующее количество металла) помещают в платиновую чашку вместимостью 50 мл, смачивают несколькими каплями воды, добавляют 7 мл концентрированной азотной кислоты, 4—5 капель фтористоводородной кислоты и растворяют при нагревании. Раствор охлаждают до комнатной температуры, добавляют 3 мл концентрированной азотной кислоты и переводят в делительную воронку вместимостью 100 мл, отградуированную по 20 мл. Объем раствора в воронке разбавляют водой до 20 мл, добавляют 25 мл очищенного по п. 3.1 или регенерированного (см. п. 4.3) ТБФ и энергично перемешивают в течение 1 мин. После расслаивания водную фазу переводят в другую делительную воронку вместимостью 50 мл, а органическую собирают в отдельную посуду для регенерирования экстрагента (см. п. 4.3). К водной фазе добавляют 5 мл

четырёххлористого углерода и энергично перемешивают в течение 1 мин. После расслаивания органическую фазу отбрасывают, а водную сливают в кварцевую чашку, добавляют 5—8 капель перекиси водорода и упаривают досуха. К сухому остатку в чашке добавляют 10—15 капель концентрированной азотной кислоты, 5—6 капель перекиси водорода, вновь упаривают досуха, закрывают крышками и прокаливают при 900°C в течение 20 мин.

Во избежание загрязнений операции растворения и упаривания проводят в боксе с очищенным воздухом.

Анализ каждой пробы проводят из трех навесок. Одновременно с каждой серией анализов ставят два контрольных опыта на реактивы, проводя их через все стадии анализа. В этом случае к водной фазе после экстракции четырёххлористым углеродом добавляют 50 мг двуокиси церия и поступают, как указано выше.

После прокаливания остаток в чашке охлаждают до комнатной температуры и далее подвергают спектральному анализу.

#### 4.2. Спектральный анализ концентратов

На дно кратера графитового электрода помещают последовательно 2 мг хлористого серебра, затем без перемешивания вводят каждый концентрат примесей или 50 мг образца сравнения. Электрод с пробой или с образцом сравнения служит анодом, его устанавливают в нижний держатель штатива спектрографа. Верхним электродом является электрод № 2, заполненный буферной смесью. Между электродами зажигают дугу постоянного тока 20—21 А. Расстояние между электродами — 3 мм. Спектры фотографируют на спектрографе ДФС-13, используя фотопластинки типа П. Ширина щели спектрографа 23 мкм, время экспозиции 30 с. Промежуточную диафрагму в трехлинзовом конденсоре подбирают так, чтобы почернения фона вблизи аналитических линий находились в области нормальных почернений.

В одинаковых условиях фотографируют по три раза спектры концентратов анализируемых проб, по три раза спектры каждого образца сравнения и основы — двуокиси церия, по два раза спектры концентратов, полученных из контрольных опытов.

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

#### 4.3. Регенерирование использованного экстрагента

В делительную воронку вместимостью 1000 мл добавляют 200 мл использованного ТБФ, 600 мл перекиси водорода, разбавленной 1:7, и осторожно перемешивают в течение 2 мин. После расслаивания фаз, водную фазу отбрасывают. Обработку ТБФ перекисью водорода, разбавленной 1:7, повторяют до полного удаления церия (см. п. 3.1).

После полного удаления церия к органической фазе добавляют 400 мл 3 н. азотной кислоты, насыщенной бромом, энергично перемешивают в течение 2 мин. После расслаивания фаз, водную фазу отбрасывают, а ТБФ готов к употреблению.

## 5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. В каждой спектрограмме фотометрируют почернения аналитической линии определяемого элемента  $S_{\lambda}$  (см. табл. 2) и близлежащего фона  $S_{\phi}$  и вычисляют разность почернений  $\Delta S = S_{\lambda} - S_{\phi}$ . По трем параллельным значениям  $\Delta S_1$ ;  $\Delta S_2$ ;  $\Delta S_3$  для образцов сравнения находят среднее арифметическое  $\overline{\Delta S}$  и строят градуировочный график в координатах  $(\lg C; \Delta S)$ .

По градуировочному графику и значениям  $\overline{\Delta S}$  для концентратов анализируемой пробы и для концентратов контрольных опытов находят средние значения массовой доли определяемой примеси  $C_a$  и  $C_k$  в процентах.

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

$$X = \frac{m_1}{m_2}(C_a - C_k),$$

где  $m_1$  — масса концентрата примесей, мг;

$m_2$  — масса навески анализируемой пробы, мг;

$C_a$  — среднее значение массовой доли определяемого элемента в концентратах анализируемой пробы, %;

$C_k$  — среднее значение массовой доли определяемого элемента в концентратах контрольного опыта, %.

Таблица 2

Определяемый элемент	Длины волн аналитических линий, нм
Марганец	279,487
Никель	305,062
Кобальт	345,35
Медь	327,396
Железо	302,064
	275,014

5.3. Расхождения результатов трех параллельных определений (отношение наибольшего из них к наименьшему), а также расхождение результатов двух анализов (отношение большего к меньшему) не должны превышать величин допускаемых расхождений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Допускаемые расхождения
Марганец	5·10 <sup>-6</sup>	2,8
	1·10 <sup>-5</sup>	2,1
	5·10 <sup>-5</sup>	2,0
Никель	5·10 <sup>-6</sup>	2,7
	1·10 <sup>-5</sup>	2,2
	5·10 <sup>-5</sup>	2,1
Кобальт	2·10 <sup>-6</sup>	3,0
	1·10 <sup>-5</sup>	2,2
	5·10 <sup>-5</sup>	2,1
Медь	5·10 <sup>-6</sup>	2,8
	1·10 <sup>-5</sup>	2,2
Железо	5·10 <sup>-3</sup>	2,8
	1·10 <sup>-4</sup>	2,3
	2·10 <sup>-4</sup>	2,1