

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКСИДЫ**Методы определения марганца**

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

ГОСТ
23862.23-79

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 визуальный колориметрический и кинетический методы определения марганца (от $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}\%$) в редкоземельных металлах и их оксидах (кроме церия и его двуокиси) с предварительным отделением марганца и визуальный колориметрический метод (от $5 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-4}\%$) в лантане, самарии, европии, гадолинии, диспрозии, тулии, иттербии, лютеции, иттрии и их оксидах.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. ВИЗУАЛЬНЫЙ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

Метод основан на окислении марганца периодатом в азотно-кислой среде в присутствии фосфатов и кобальта. Содержание марганца находят сравнением интенсивности окраски раствора пробы с интенсивностью окраски растворов сравнения.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Набор цилиндров для колориметрирования из бесцветного стекла с притертыми пробками высотой 200 мм и диаметром 8 мм.

Стаканы химические вместимостью 50 мл.

Стекло часовое.

Колбы мерные вместимостью 100 мл.

Плитка электрическая.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—78, 6 и 3 н. растворы.

Кислота фосфорная по ГОСТ 6552—58, х. ч.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, 0,002 н. раствор.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Калия периодат, 2%-ный раствор в 3 н. азотной кислоте, 0,2%-ный прокипяченный водный раствор.

Кобальт азотнокислый по ГОСТ 4528—78, ч. д. а., 1%-ный раствор.

Марганец сернокислый по ГОСТ 435—77.

Стандартный раствор марганца (запасной), содержащий 0,1 мг/мл марганца: 0,0439 г сернокислого марганца растворяют в 0,002 н. серной кислоте и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 100 мл до метки 0,002 н. серной кислотой.

Раствор марганца, содержащий 1 мкг/мл марганца, готовят в день употребления разбавлением запасного раствора водой, к которой добавлено 2—3 капли 6 н. азотной кислоты, в 100 раз.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Навеску анализируемой пробы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 50 мл, смачивают 2—3 мл воды, приливают 4 мл 6 н. азотной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и растворяют при умеренном нагревании. По окончании растворения снимают часовое стекло и упаривают раствор до влажных солей. Остаток растворяют в 1,5 мл 6 н. азотной кислоты, приливают две капли фосфорной кислоты, одну каплю 1%-ного раствора кобальта и 5 мл 2%-ного раствора периодата калия в 3 н. азотной кислоте. Стакан накрывают часовым стеклом, содержимое стакана доводят до кипения и продолжают кипятить еще в течение 5 мин. При этом объем раствора должен быть не менее 5 мл, для чего постепенно приливают раствор периодата калия. После охлаждения раствор переводят в цилиндр для колориметрирования, предварительно промытый 0,2%-ным раствором периодата калия в воде. Интенсивность окраски сравнивают на белом фоне с интенсивностью окраски шкалы сравнения, наблюдая сверху вниз.

2.2.2. Приготовление шкалы сравнения

В стаканы вместимостью 50 мл вводят по 0; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; и 2,00 мл раствора марганца (содержащего 1 мкг/мл марганца), добавляют 20 мг окиси соответствующего РЗЭ, содержащей не более $5 \cdot 10^{-5}\%$ марганца, приливают 4 мл 6 н. азотной кислоты и упаривают до $\sim 0,1$ мл. Далее приливают 1,5 мл 6 н. азотной кислоты, две капли фосфорной кислоты, одну каплю раствора кобальта и 5 мл раствора периодата калия. Стакан накрывают часовым стеклом, содержимое стакана нагревают до кипения и продолжают кипятить еще в течение 5 мин, поддерживая объем не ме-

нее 5 мл добавлением раствора периодата. После охлаждения растворы переводят в цилиндры для колориметрирования.

2.3. Обработка результатов

2.3.1. Массовую долю марганца (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 10^{-4},$$

где m_1 — масса марганца в пробе, мкг;

m — масса навески анализируемой пробы, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений.

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 марганца, %	Допускаемые расхождения, %
$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

3. ВИЗУАЛЬНЫЙ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ МАРГАНЦА

Метод основан на предварительном концентрировании примеси марганца флокуляцией коллоидных растворов диэтилдитиокарбамината и тиооксината марганца с помощью полиакриламида и последующем определении марганца в виде перманганат-иона.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Цилиндры для колориметрирования из бесцветного стекла с притертыми пробками высотой 200 мм и диаметром 8 мм, предварительно споласкивают 0,2%-ным раствором периодата калия в воде.

Стаканы химические вместимостью 100 мл.

Стекло часовое.

Колбы мерные вместимостью 100 мл.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающим температуру до 800°C.

Плитка электрическая.

Тигли Гуча, диаметр 15 мм.

Колба Бунзена с водоструйным насосом.

Чашка кварцевая, вместимостью 30 мл.

Термометр на 50—150°C.

Бумага универсальная индикаторная.

Фильтр «желтая лента».

Кислота азотная по ГОСТ 11125—78, ос. ч., разбавленная 1:1 и 3 н. раствор.

Кислота фосфорная по ГОСТ 6552—58, х. ч.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, 0,002 н. раствор.

Вода деионизованная.

Калия периодат, 2%-ный раствор в 3 н. азотной кислоте, 0,2%-ный прокипяченный водный раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, разбавленный 1:10.

Натрия диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71, 2 и 0,1%-ные растворы.

Натрия 8-меркантохинолинат (тиооксинат), 0,5%-ный раствор.

Кобальт азотнокислый по ГОСТ 4528—78, ч. д. а., 1%-ный раствор.

Полиакриламид, 0,02%-ный водный раствор (0,2 г продажного продукта растворяют в 1000 мл воды).

Марганец сернокислый по ГОСТ 435—77.

Стандартный раствор марганца (запасной), содержащий 0,1 мг/мл марганца: 0,0439 г сернокислого марганца растворяют в 0,002 н. серной кислоте и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 100 мл до метки 0,002 н. серной кислотой.

Раствор марганца, содержащий 1 мкг/мл марганца, готовят в день употребления разбавлением стандартного (запасного) раствора в 100 раз водой с добавлением 2—3 капель азотной кислоты, разбавленной 1:1.

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеску окиси РЗЭ или металла массой 1—5 г (в зависимости от предполагаемого содержания марганца) помещают в стакан вместимостью 100 мл, смачивают 2—3 мл воды и растворяют в 4—15 мл азотной кислоты (1:1) при нагревании. Раствор упаривают до влажных солей, остаток растворяют в ~80 мл воды, при этом рН раствора ~2—3.

Полученный раствор нагревают до ~90°C, приливают 2,5 мл 2%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия (рН полученного раствора 5,5), 5 мл 0,02%-ного раствора полиакриламида. Раствор тщательно перемешивают в течение 2—3 мин, при этом поддерживают температуру ~80—90°C. После перемешивания образуются нерастворимые гелеобразные бурые частицы. Далее содержимое стакана охлаждают до ~70°C, вводят 2 мл раствора 8-меркаптохинолината (тиооксината) натрия и вновь тщательно перемешивают в течение 5 мин. Охлажденный до комнатной температуры раствор с осадком фильтруют через фильтр «желтая лента», помещенный в тигель Гуча.

Осадок промывают два раза 0,1%-ным раствором диэтилдитиокарбамата натрия порциями по 2 мл, обмывая стенки стакана и тигля. Затем тигель Гуча с осадком помещают в кварцевую чашку вместимостью 30 мл, досуха сушат осадок в течение 3—5 мин на

электроплитке и далее прокаливают осадок в течение 5—7 мин в муфельной печи при 800°C.

После охлаждения остаток растворяют в кварцевой чашке в 1,5 мл азотной кислоты (1:1) при умеренном нагревании. В раствор добавляют 2 капли фосфорной кислоты, одну каплю раствора кобальта и 5 мл раствора периодата калия. В чашку помещают стеклянную бусинку, закрывают часовым стеклом, раствор нагревают до кипения и продолжают кипятить еще в течение 5 мин. Раствор охлаждают и переводят в цилиндр для колориметрирования. Интенсивность окраски сравнивают на белом фоне с интенсивностью окраски шкалы сравнения, наблюдая окраску сверху вниз.

3.2.2. Приготовление шкалы сравнения

В стаканы вместимостью 50 мл вводят по 0; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 мл раствора марганца (содержащего 1 мкг/мл марганца), приливают 1,5 мл азотной кислоты (1:1), две капли фосфорной кислоты, одну каплю 1%-ного раствора кобальта и 5 мл раствора периодата калия в 3 н. азотной кислоте. В стакан помещают стеклянную бусинку, закрывают часовым стеклом, раствор нагревают до кипения и продолжают кипятить еще в течение 5 мин.

После охлаждения раствор переводят в цилиндры для колориметрирования.

Одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт через все стадии анализа и вводят поправку.

Количество марганца в контрольном опыте не должно превышать 0,2 мкг. В противном случае реактивы заменяют.

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю марганца (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 10^{-4},$$

где m_1 — масса марганца в пробе, мкг;

m_2 — масса марганца в контрольном опыте, мкг;

m — 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 допускаемых расхождений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля марганца, %	Допускаемые расхождения, %
$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$

4. КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

Метод основан на каталитическом действии ионов марганца (II) на реакцию окисления Аш-кислоты перекисью водорода. Содержащие марганца находят по градуировочному графику.

4.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Цилиндры кварцевые с притертыми пробками вместимостью 20 и 10 мл, откалиброванные на 10 и 5 мл.

Стаканы кварцевые вместимостью 50 мл.

Воронки делительные кварцевые вместимостью 50 мл.

Перед работой посуду тщательно моют перегнанной серной кислотой (1:1), водой, помещают в стакан вместимостью 1000 мл и кипятят в течение 30—40 мин.

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56 или аналогичный прибор.

Плитка электрическая.

Вода деионизованная.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, х. ч., дважды перегнанная в кварцевом аппарате (отбирают средние фракции), разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 14261—77, ос. ч., разбавленная 1:1.

Кислота уксусная по ГОСТ 18270—72, ос. ч.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, х. ч., 3%-ный раствор, готовят в день употребления.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, х. ч.

Раствор буферный рН 5: навеску уксуснокислого натрия массой 19 г помещают в стакан вместимостью 300 мл, растворяют в воде, приливают 3,43 мл уксусной кислоты. Содержимое стакана переводят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят водой до метки и перемешивают.

Кислота лимонная, ос. ч., 50%-ный раствор.

1-амино-8-нафтол, 3,6-дисульфокислоты монокалийевая соль (Аш-кислота), ч., дополнительно перекристаллизованная из водных растворов, $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор: навеску перекристаллизованной Аш-кислоты массой 0,037 г помещают в кварцевый цилиндр, доводят водой до метки 10 мл, погружают в воду, нагретую до 70—80°C на 1—2 мин, охлаждают до комнатной температуры и перемешивают. Цилиндр оборачивают темной бумагой. Готовят в день употребления.

Для перекристаллизации Аш-кислоты готовят ее горячий насыщенный раствор, фильтруют через фильтр, предварительно промытый несколько раз горячей водой. Раствор охлаждают до 10—12°C, фильтруют кристаллы и сушат между листами фильтровальной бумаги. Перекристаллизованную Аш-кислоту хранят в темной банке с притертой крышкой.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74, ч. д. а., дополнительно перегнаный в кварцевом аппарате.

Натрия N, N'-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71, ч. д. а., 2%-ный раствор.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, х. ч.

Этилендиамин основание, ч., 30%-ный раствор.

Стандартный раствор марганца (запасной): навеску марганцовокислого калия 2,878 г помещают в стакан вместимостью 100 мл, растворяют в воде. Содержимое стакана переводят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доводят водой до метки, перемешивают; 1 мл раствора содержит 1 мг марганца.

Стандартный раствор марганца (рабочий) готовят в день употребления последовательным разбавлением водой запасного раствора в 10000 раз; 1 мл полученного раствора содержит 0,1 мкг марганца.

4.2. Проведение анализа

4.2.1. Навеску окиси РЗЭ или металла массой 1 г помещают в кварцевый стакан, растворяют в 4 мл соляной кислоты, разбавленной 1:1, упаривают досуха, охлаждают до комнатной температуры и растворяют в 20 мл буферного раствора. Полученный раствор переводят в делительную воронку, приливают 1,5 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 5 мл четыреххлористого углерода и встряхивают в течение 1 мин. Органическую фазу переводят в кварцевый стакан. В водную фазу добавляют 1,5 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия, повторно экстрагируют марганец в течение 1 мин 5 мл четыреххлористого углерода. Объединенную органическую фазу упаривают досуха при умеренном нагревании, охлаждают до комнатной температуры. К сухому остатку приливают 1 мл соляной кислоты, разбавленной 1:1, обмывают стенки стакана водой и нагревают. Содержимое стакана переводят в кварцевый цилиндр с притертой пробкой вместимостью 20 мл, доводят водой до объема 10 мл и перемешивают. Из полученного раствора отбирают 1—2 мл (в зависимости от содержания марганца) в кварцевый цилиндр вместимостью 10 мл, приливают 0,2 мл раствора лимонной кислоты, 1 мл раствора этилендиамина, 0,5 мл раствора Аш-кислоты, 0,5 мл раствора перекиси водорода, доводят водой до 5 мл и перемешивают. Раствор выдерживают при комнатной температуре в течение 5 мин и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре ($\lambda_{\max} = 490$ нм) в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют воду.

Одновременно с анализом образца через все стадии анализа проводят контрольный опыт на реактивы. Значение оптической плотности раствора контрольного опыта вычитают из значения оптической плотности испытуемого раствора и по полученному значению оптической плотности находят массу марганца по градуировочному графику.

4.2.2. Построение градуировочного графика

В кварцевые делительные воронки приливают по 2 мл буферного раствора и вводят по 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мл рабочего стандартного раствора (содержащего 0,1 мкг/мл марганца), 1,5 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 5 мл четыреххлористого углерода и встряхивают в течение 1 мин. Органическую фазу переводят в кварцевый стакан, а из водной фазы повторно экстрагируют марганец в течение 1 мин, с добавлением 1,5 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия и 5 мл четыреххлористого углерода.

Объединенную органическую фазу упаривают досуха при умеренном нагревании, охлаждают до комнатной температуры. К сухому остатку приливают 1 мл соляной кислоты (1:1), обмывают стенки стакана водой и нагревают в течение 5—10 мин при 70—80°C, охлаждают до комнатной температуры. Содержимое стакана переводят в кварцевый цилиндр с притертой пробкой вместимостью 20 мл, доводят водой до 10 мл и перемешивают. Из раствора отбирают 2 мл в кварцевый цилиндр вместимостью 10 мл, приливают 0,2 мл лимонной кислоты, 1 мл этилендиамина, 0,5 мл раствора Аш-кислоты, 0,5 мл раствора перекиси водорода, доводят водой до 5 мл и перемешивают. Раствор выдерживают при комнатной температуре в течение 5 мин и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре ($\lambda_{\max}=490$ нм) в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют воду. Значение оптической плотности нулевого раствора (раствора, не содержащего марганец) вычитают из значений оптической плотности стандартных растворов. Процедуру построения графика повторяют не менее трех раз.

По найденным средним значениям оптических плотностей и соответствующим им массам марганца строят градуировочный график в координатах масса марганца — оптическая плотность растворов. Отдельные точки графика проверяют при анализе образцов.

4.3. Обработка результатов

4.3.1. Массовую долю марганца (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{mV} \cdot 10^{-3},$$

где m_1 — масса марганца в пробе, мкг;

m — масса навески анализируемой пробы в расчете на окись, г;

V — объем аликвотной части раствора пробы, мл.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений.

4.3.2. Расхождение результатов двух параллельных определений и результатов двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля марганца, %	Допускаемые расхождения, %
5 · 10 ⁻⁶ 2 · 10 ⁻⁵ 1 · 10 ⁻⁴	5 · 10 ⁻⁶ 1,5 · 10 ⁻⁵ 4 · 10 ⁻⁵